

## Organische Chemie.

Die Umwandlung von Ortho- in Para- und von Para- in Ortho-Chinonderivate. III.: Die Hydroxime der Lapacholgruppe, von S. Hooker und E. Wilson (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 717—725). Wie Lapachol unter der Einwirkung concentrirter Mineralsäuren in  $\beta$ -Lapachon übergeführt wird (*diese Berichte* 25, Ref. 792), so auch Lapacholhydroxim in das  $\beta$ -Lapachonhydroxim, welches letztere bisher nur durch directe Behandlung von  $\beta$ -Lapachon mit Hydroxylamin erhalten wurde. Hydroxyhydrolapachol-Hydroxim, Schmp. 165—170°, wird von concentrirten Säuren zum grösseren Theil in  $\beta$ -Lapachonhydroxim, zum kleineren in  $\alpha$ -Lapachonhydroxim, Schmp. 200—204°, übergeführt. Bei den genannten Reactionen ist mithin immer ein Para- in ein Ortho-Chinonderivat umgewandelt worden; im zweiten Fall ist nebenher ein Para-Chinonderivat gebildet worden.

Schotten.

Zur Frage über die Zusammensetzung des Rosenöls, von W. Markownikow und A. Reformatsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894, [1], 197—202). Verff. weisen darauf hin, dass der Behauptung von Bertram und Gildemeister (*diese Berichte* 27, Ref. 270), nach der das Roseol von ihnen (Markownikow und Reformatsky) als unreines Geraniol anzusehen sei, keine That-sachen zu Grunde liegen, und dass aus der Vergleichung der Resultate dieser Forscher, die es unterlassen haben, analytische Belege zu bringen, mit ihren eigenen, auf Analysen des Roseols selbst, sowie dessen Essigester und auf die Reaction mit Brom und der Umwandlung in Glycerin gestützten Angaben geschlossen werden muss, dass das deutsche und bulgarische Rosenöl verschieden seien. Nach den Verff. ist das specifische Gewicht des Roseols aus dem bulgarischen Oele 0.87846 bei 20°, die Siedetemperatur desselben 224.7° und die des entsprechenden Essigesters 237—238°, während B. und G. für das Geraniol die Zahlen 0.8801—0.8834 bei 15°, 229—230° und 242—245° angeben. Zweifellos unterscheidet sich das von B. und G. untersuchte deutsche Rosenöl von dem reinen bulgarischen Oele durch sein Drehungsvermögen, den grösseren Gehalt an Stearopten und das grössere specifische Gewicht seines Eläoptens, dessen Hauptbestandtheil das Geraniol ist, während das bulgarische Oel hauptsächlich aus Roseol,  $C_{10}H_{20}O$ , besteht. Dem türkischen Rosenöl, das B. und G. vorlag, war jedenfalls viel Geraniumöl beigemischt; Verff. dagegen hatten unverfälschtes Material zur Verfügung, denn die drei verschiedenen von ihnen aus Bulgarien erhaltenen Proben zeigten die gleichen Eigenschaften und enthielten ein und denselben Alkohol,  $C_{10}H_{20}O$ .

Jawein.

**Ueber die Condensation des Caprylens**, von A. Rossolimo (*Journ. d. russ.-phys.-chem. Gesellsch.* 1894, [1], 250—255). Caprylen vom Sdp. 122—123° wurde mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.64 unter denselben Bedingungen behandelt, unter denen Schneider Diamylen und Jawein Dihexylen erhalten hatten, d. h. der Kohlenwasserstoff wurde zu der mit Eiswasser abgekühlten Säure getropft und damit geschüttelt. Eine Lösung erfolgte jedoch nicht. Auch durch Erwärmen des Gemisches in zugeschmolzenen Röhren auf 120° und 140° konnte keine Polymerisation bewirkt werden. Weitere Versuche ergaben dann, dass das Caprylen sich beim Einwirken von Schwefelsäure nur dann condensirt, wenn letztere möglichst concentrirt ist und die Temperatur möglichst niedrig gehalten wird. Wurde nämlich ein Volum Caprylen mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure, die beide gut abgekühlt waren, allmählich mit einander in der Weise vermischt, dass die Temperatur unter 0° blieb, so trat vollständige Lösung ein und das nach dem Behandeln des Reactionsproductes aufschwimmende Oel destillirte (nachdem es gewaschen und getrocknet war) grösstentheils zwischen 310 und 320° über. Unter vermindertem Drucke (150 mm) siedete es bei 210—220°. Das spezifische Gewicht betrug 0.8360 bei 0° und 0.8251 bei 17°. Analyse und Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult bestätigten die dem Dicaprylen zukommende Formel  $C_{16}H_{32}$ . In den höher siedenden Fractionen des Reactionsproductes konnte das Vorhandensein von Tricaprylen,  $C_{24}H_{48}$  nachgewiesen werden.

Jawein.

**Ueber einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols**, von W. Heinisch (*Monatsh. f. Chem.* 15, 229—234). Bei der Reduction der Nitroveratrumsäure mit Salzsäure und Zinnchlorür hat Verf. statt der Amidosäure das Amidoveratrol vom Schmp. 81 bis 82° erhalten. Die auf verschiedenen Wegen (Nitriren von Veratrol, resp. Veratrumsäure resp. Metahemipinsäure; Merck, Tiemann-Matsmoto, Rossin) erhaltenen Dinitroveratrole sind identisch, schmelzen bei 128.2—128.3° und lassen sich zu einem Diamidoveratrol reduciren, welches mit 1 und mit 2 Mol. Salzsäure Chlorhydrate bildet.

Gabriel.

**Die trockene Destillation des Kalksalses der Diäthylprotocatechusäure**, ergibt nach W. Heinisch (*Monatsh. f. Chem.* 15, 235—238). Diäthylprotocatechusäureäthylester, ferner hauptsächlich Monoäthylbrenzcatechin (Sdp. 240—241°) und vermuthlich Diäthylbrenzcatechin, während im Destillationsrückstand Brenzcatechin nachweisbar ist. Dieses Ergebniss erinnert lebhaft an die bei der Destillation des veratrumsauren Kalks beobachteten Reactionen (vergl. diese Berichte 26, Ref. 705). Das Monoäthylbrenzcatechin giebt in Alkohol mit Eisenchlorid eine vorübergehend grüne, dann braune Färbung, welche durch etwas Soda schmutzig-violett wird.

Gabriel.

**Notiz über das Verhalten des trimethylgallussäuren Calciums bei der trockenen Destillation**, von H. Arnstein (*Monatsh. f. Chem.* 15, 295—298). Das genannte Kalksalz,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3\text{COO}]_2\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  liefert, wenn man es nach dem Trocknen destillirt, als Hauptproduct Trimethylgallussäuremethylester; daneben wurde Trimethylpyrogallol und anscheinend Dimethylpyrogallol beobachtet. Vergl. die im vorangeh. Ref. geschilderte analoge Reaction. Gabriel.

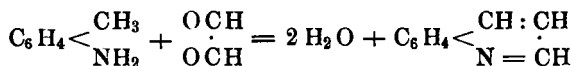
**Zur Kenntniss des Resacetophenons**, von A. Wechsler (*Monatsh. f. Chem.* 15, 239—248). Resacetophenon (=Dioxyacetophenon) ist vom Verf. nach Nencki und Sieber aus Resorcin (100g) Eisessig und Chlorzink in einer Ausbeute von 58 g erhalten worden. Es liefert 1) bei der Oxydation mit alkalischem Chamäleon nur Essigsäure, nicht Oxalsäure oder andere nicht flüchtige Säuren; 2) beim Erhitzen mit alkoholischem Natron etwas Essigsäure, die wohl einer oxydirenden Wirkung des Alkalis seine Entstehung verdankt; 3) mit Brom in Eisessig ein Dibromresacetophenon in Kryställchen vom Schmp. 173—174°; 4) mit Hydroxylamin und Kali ein Oxim in Krystallen vom Schmp. 198—200° (unter Zerfall) und 5) mit Kali und Jodäthyl ein Diäthylresacetophenon,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  in triklinen Krystallen vom Schmp. 78°, welche nachweislich 2 Aethoxyle enthalten und durch starke Salzsäure bei 160° in eine rothbraune Substanz übergehen, die mit Alkalien eine weinrothe Lösung giebt. Durch die Darstellbarkeit des Oxims und der Diäthylverbindung, ferner durch die von Nencki und Sieber beobachtete und vom Verf. bestätigte Nichtabspaltbarkeit des Acetyls ist die Ketonnatur des Resacetophenons ausser Zweifel gestellt.

Gabriel.

**Ueber die Oxydation normaler fetter Säuren**, von R. Margulies (*Monatsh. f. Chem.* 15, 273—275). Da die Angaben über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand sich gelegentlich widersprechen resp. nicht erkennen lassen, ob die angewandten Säuren völlig rein waren, hat Verf. seine Versuche mit den weiterhin genannten, sorgfältigst gereinigten Säuren angestellt; als Oxydationsmittel diente Chamäleon in schwefelsaurer resp. in einer mit Soda alkalisirten Lösung bei Wasserbadtemperatur; einmal (bei der Buttersäure) wurde auch Natriumsuperoxyd in der Kälte angewandt. Stets erfolgte Einwirkung unter Abscheidung von Braunstein und Gasentwicklung (wohl nur Kohlensäure) und zwar wuchs die Leichtigkeit des Angriffs mit dem zunehmenden Mol.-Gewicht der Säure. Es entstand aus Essigsäure in alkalischer Lösung: Kohlensäure und Oxalsäure (Ameisensäure?), in saurer nur Kohlensäure; aus Propionsäure in saurer Lösung Essigsäure, in alkalischer Oxalsäure; aus *n*-Buttersäure in alkalischer Lösung Oxal- und Essigsäure, in

schwefelsaurer Lösung Essigsäure (mittels Natriumsuperoxyd wurde Essigsäure und etwas Ameisensäure erhalten). Aus *n*-Heptylsäure: in alkalischer Lösung Oxal-, Essig- und Ameisensäure, in saurer Lösung Essigsäure und Spuren von Ameisensäure. Gabriel.

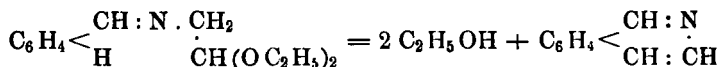
Eine Synthese von Chinolin, hat V. Kulisch (*Monatsh. f. Chem.* 15, 276 — 279) ausgeführt, indem er 20 g Glyoxal und 50 g *o*-Toluidin mit 25 g wässriger Natronlauge im Kolben am Rückflusskühler zusammenbrachte und dann 1½ Stunden im Oelbade auf 150° erhitzte. Die Ausbeute an Chinolin betrug etwa 35 — 40 pCt. der nach der Gleichung:



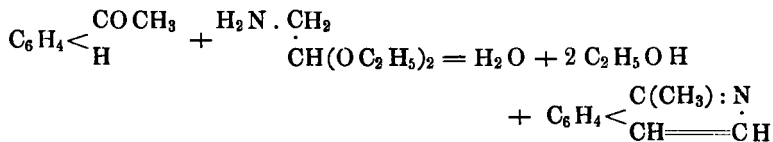
berechneten Menge.

Gabriel.

Synthese des Isochinolins und seiner Derivate [I. Mittheilung], von C. Pomeranz (*Monatsh. f. Chem.* 15, 299—306). Aus Benzylidenamidoacetal erhält man gemäss der Gleichung



Isochinolin und zwar in einer Ausbeute von 50 pCt. der Theorie nach folgendem Verfahren: 1 Th. Benzylidenverbindung wird mit 2 Th. Vitriolöl unter sorgfältiger Kühlung gemischt und in 3 Th. auf 160° erhaltenes Vitriolöl unter Umrühren eingetröpfelt. Die Mischung wird nun verdünnt, mit Wasserdampf vom entstandenen Benzaldehyd befreit und dann alkalisiert, worauf man mit Dampf das Isochinolin übertreibt. Auf analogem Wege lässt sich aus Amidoacetal und Acetophenon im Sinne der Gleichung



$\alpha$ -Methylisochinolin in einer Ausbeute von 15 pCt. der Theorie gewinnen, wenn man die beiden Körper mit 4 Th. Vitriolöl unter Kühlung vermischt und dann über freier Flamme bis zum heftigen Schäumen erhitzt. Die wie oben abgeschiedene Base siedet bei 248° (uncorr.), sinkt in Wasser unter, liefert die Salze  $\text{R}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$  (hellrothe Prismen, wasserfrei bei 210° unter Schäumen schmelzend) und  $\text{R} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  in flachen Prismen vom Schmp. 246 — 247° und  $\text{R}_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in gelbrothen Prismen, die bei 145° sich zersetzen; der Geruch der Base liegt zwischen denen des Pyridins und Chinolins.

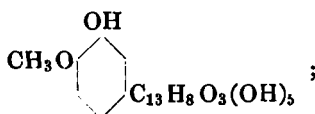
Gabriel.

**Einige Beiträge zur Kenntniss der Ricinusöl-, Ricinelaidin- und Ricinestearolsäure**, von C. Mangold (*Monatsh. f. Chem.* 15, 307—315). Ricinusölsäure,  $C_{18}H_{34}O_4$  destillirt unter 50 mm Druck wenige Grade über  $250^{\circ}$  und giebt dabei eine Säure  $C_{18}H_{32}O_2$ , welche in einer Kältemischung (nach Krafft schon beim Erkalten) erstarrt. — Ricinelaidinsäure,  $C_{18}H_{34}O_3$  vom Schmp.  $51^{\circ}$ , durch Erwärmen der aus Ricinusöl erhaltenen Säuren mit Salpetersäure und Kaliumnitritlösung bereitet, liefert bei der Destillation unter 15—30 mm bei  $240-250^{\circ}$  ein öliges Destillat, welches nach dem Erkalten erstarrt und dann auf Thon gestrichen eine Krystallmasse hinterlässt; diese schießt aus Weingeist in Tafeln vom Schmp.  $53-54^{\circ}$  an, hat die Formel  $C_{18}H_{32}O_2$ , giebt ein wasserunlösliches Bariumsalz und liefert ein Tetrabromadditionsproduct  $C_{18}H_{32}Br_4O_2$  als weisse, körnige Masse vom Schmp.  $80-81^{\circ}$ . — Ricinelaidinsäure wird durch Phosphor, Jod und Jodwasserstoffsäure reducirt zu Stearinsäure und giebt mit Phenylhydrazin ein Hydrazid  $C_{24}H_{40}N_2O_2$  in farblosen Nadelbüscheln vom Schmp.  $110-110.5^{\circ}$ . — Ricinestearolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  wird am bequemsten in der Weise bereitet, dass man bromirtes Ricinusöl 8 Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kalis kocht, dann durch Ansäuern die Säuren fällt, sie trocknet, auf Thon streicht und aus Petroläther umkrystallisirt; sie verwandelt sich beim Stehen mit Vitriolöl in Ricinoxystearolsäure  $C_{18}H_{34}O_4$  vom Schmp.  $78-80^{\circ}$ .

Gabriel.

**Ueber das Scoparin** [II. Abhandlung], von G. Goldschmiedt und F. v. Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 15, 316—361). Die weitere Untersuchung (vergl. *diese Berichte*, 26, Ref. 697) des Scoparins  $C_{20}H_{20}O_{10}$  hat Folgendes ergeben: Acetylscoparin schmilzt, wie nachträglich bemerkt wird, zwischen  $255-256^{\circ}$  unter beginnendem Zerfall, sintert bereits bei  $242^{\circ}$  und bildet weisse monokline, hemimorphe Krystalle (s. Messungen im Original); es hat sich nach neueren Bestimmungen als Hexaacetylscoparin erwiesen. Hexabenzoylscoparin scheidet sich aus Alkohol als hellgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp.  $148-150^{\circ}$  aus. — Monoäthylscoparin  $C_{20}H_{19}O_{10} \cdot C_2H_5$  vom Schmp.  $272^{\circ}$  (unter Gasentwicklung) reducirt bei Wasserbadtemperatur Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung; es wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Pentaacetyläthylscoparin verwandelt, welches bei  $120^{\circ}$  sintert, zwischen  $140-141^{\circ}$  schmilzt und aus Alkohol in Nadelbüscheln anschießt. Somit sind im Scoparin 6, im Aethylscoparin 5 Hydroxyle enthalten. Monomethylscoparin konnte trotz mannigfaltiger Versuche nicht völlig rein erhalten werden: es schmolz bei  $175-185^{\circ}$  und erstarrte dann, um bei  $252-253^{\circ}$  von Neuem zu

schmelzen; das erhaltene Product ist vielleicht eine Verbindung von Methylscoparin mit Scoparin. — Bei der Einwirkung von Kalilauge auf Scoparin wurde Acetovanillon  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)\text{COCH}_3$  vom Schmp.  $115^\circ$  bezw. dessen Zersetzungsproducte: Vanillinsäure und Protocatechusäure erhalten; ausserdem liess sich Phloroglucin und Ameisensäure nachweisen. Hiernach ergibt sich für das Scoparin vorläufig folgende Constitutionsformel:



der Rest  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3(\text{OH})_3$  enthält eine mit Kali Phloroglucin liefernde Gruppe. — Aethylscoparin lieferte beim Kochen mit Kalilauge Aethylvanillinsäure, enthält also das Aethoxyl in Orthostellung zum Methoxyl. — Durch kochende verdünnte Salzsäure wird Scoparin (ebenso wie durch Schwefelsäure, vergl. die I. Abhandlung) in eine Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8$  verwandelt, welche mit der früher erhaltenen offenbar identisch ist. Die aus der alkalischen Lösung des Körpers  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8$  durch Säuren fällbare gelatinöse Substanz ist entgegen der früheren Vermuthung kein Scoparin; sie scheidet sich aus verdünntem Alkohol als bräunlich-gelbes Pulver  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus, sintert bei  $250^\circ$ , ist völlig bei  $297^\circ$  geschmolzen und wird bei  $110^\circ$  wasserfrei. Durch Kalilauge wird aus  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8$  ebenfalls Acetovanillon und Phloroglucin erhalten. — Durch Schmelzen werden aus Scoparin bei  $120^\circ$   $3\frac{1}{2}$  Mol., aus Aethylscoparin bei  $283^\circ$  nur 3 Mol. Wasser abgespalten; somit scheint im ersten Fall das Hydroxyl des Vanillinrestes an der Wasserabspaltung betheilig zu sein. — Bei der Reduc-tion des Scoparins in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam wurde ein amorpher dunkelrother Körper ( $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ ?  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_9$ ?) erhalten. Die Darstellung eines Oxims und Hydrazons aus dem Scoparin misslang. Mit Salzsäure und Bromwasserstoff bildet Scoparin additionelle Verbindungen, die durch Wasser wieder zerlegt werden. — Scoparin ist physiologisch absolut unwirksam. — Verff. weisen schliesslich auf die Analogie zwischen dem Verhalten des Scoparins und dem des Gentisins, Quercetins, Daphnetins, Chrysin und Paracotoïns hin.

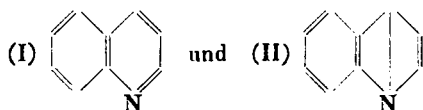
Gabriel.

**Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins [II. Abhandlung],** von J. Mauthner und W. Suida (*Monatsh. f. Chem.* 15, 362—374). Während Verff. in der I. Abhandlung (s. diesen Band S. 301) für das Cholesterin die Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$  benutzt haben, halten sie im Hinblick auf die Analysen des Cholesterins und gewisser Derivate jetzt die wasserstoffärmere Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$  für sehr wahrscheinlich,

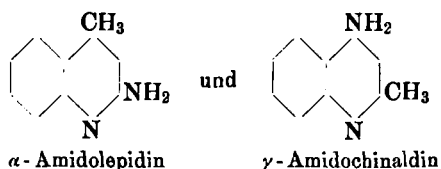
ohne sich jedoch mit vollkommener Bestimmtheit für letztere entscheiden zu wollen. Cholesterylchlorid liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig Cholesterylacetat vom Schmp. 113° bis 114°, dessen Analysen besser zur wasserstoffärmeren Formel  $C_{27}H_{43}O \cdot C_2H_3O$  passen; dieselben analytischen Werthe ergab das aus Cholesterin direct gewonnene, sowie das aus Trichlorcholestan mit Zinkstaub und Eisessig gewonnene Acetat: letzterenfalls verläuft also die Reaction wie folgt:  $2 C_{27}H_{43}Cl_3 + (C_2H_3O_2)_2 Zn + H_4 = 2 C_{29}H_{46}O_2 + 4 HCl + ZnCl_2$ . Aus Cholesterylchlorid erhält man in analoger Weise mittels Propionsäure und Zinkstaub das Cholesterylpropionat  $C_{30}H_{48}O_2$  vom Schmp. 97—98°.

Gabriel.

Ueber die Constitution der Ringsysteme [II. Abhdlg.<sup>1)</sup>], von W. Marckwald (*Lieb. Ann.* 279, 1—23). Verf. schickt seinen Untersuchungen theoretische Betrachtungen voraus, welche sich auf die von Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 48, 576) erhobenen Einwände beziehen. Er wendet sich ferner gegen die centrischen Formeln und bespricht endlich die von Schöpff ausgeführte Untersuchung des Phenonaphtacridons: letzteres sollte nach Marckwald's Deductionen nicht Phenonaphtacridin, sondern dessen Dihydroderivat liefern: diese Voraussicht wird von Schöpff nachträglich bestätigt. Verf. sucht schliesslich eine Entscheidung zwischen den beiden Chinolinformeln



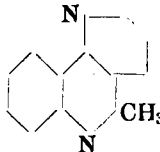
in der Weise herbeizuführen, dass er



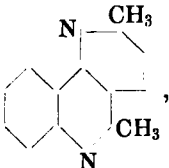
der Skraup'schen und Döbner-v. Miller'schen Chinolinreaction unterwirft: es ergiebt sich, dass nur  $\gamma$ -Amidochinaldin zur Pyridinringanlagerung befähigt ist, dies Ergebniss harmonirt nur mit Formel I, welche eine Doppelbindung zwischen dem  $\gamma$ - und benachbarten  $\beta$ -Kohlenstoffatom annimmt. — Aus dem experimentellen Theile sei Folgendes angeführt. Ephraim's  $\alpha$ -Amidolepidin (*diese Berichte* 26, 2228) siedet unzersetzt bei 320°. — Das von demselben Autor bereitete  $\gamma$ -Amidochinolin schmilzt nach Marckwald bei 162 bis

<sup>1)</sup> I. Abhdlg. s. *diese Berichte* 26, Ref. 402.

163°, siedet bei 333°, liefert die Salze  $\text{RHCl}$ ,  $\text{R}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{R}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Schmp. 223° unter Zerfall),  $\text{R}_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  (Schmp. 197 bis 199°); es verwandelt sich 1) durch 4—5ständiges Kochen mit Nitrobenzol (oder *o*-Nitrophenol), Glycerin und Schwefelsäure in

$\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -chinochinolin, , welches aus Benzol

in gelblichen Kryställchen anschießt, bei 206° schmilzt, über 360° siedet, und die Salze  $\text{RHCl}$ ,  $\text{R}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  (Schmp. 243°),  $\text{R}_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bildet; 2) durch 3—4ständiges Erhitzen mit Paraldehyd

und Salzsäure in  $\alpha\alpha_1$ -Dimethyl- $\gamma$ -chinochinolin, ,

übergeht, welches aus Lignoïn in gelblichen Blättchen resp. aus Benzol in Nadeln anschießt, bei 104° schmilzt, über 360° siedet und die Salze  $\text{R} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{R}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Zersetzungspunkt über 200°),  $\text{R}_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  (Zersetzungspunkt ca. 225°) liefert. Gabriel.

**Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzal-malonsäureester**, von W. Wislicenus (*Lieb. Ann.* 279, 23—26). Die Reaction verläuft nach der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$  (Benzylidenhydrazon) +  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Malonester). Vergl. die analoge Spaltung des Anhydrobisdiketohydrindens (diesen Band S. 19). Gabriel.

**Ueber einige Acetonitrile** [II. Abhandlung], von W. Eschweiler (*Lieb. Ann.* 279, 39—44). Im Anschluss an die in der I. Abhdlg. (dieser Band S. 254) geschilderte Einwirkung von Ammoniak auf Methylencyanhydrin wurden substituirte Ammoniake derselben Reaction unterworfen; dabei hat sich ergeben, dass ähnlich wie früher die Wasserstoffe des Ammoniaks sämmtlich oder theilweise durch die Gruppe  $\text{CH}_2\text{CN}$  ersetzt werden. So erhält man aus äquimolecularen Mengen wässriger Methylaminlösung und Methylencyanhydrin ein durch Aether extrahirbares Oel vom Sdp. 35—75° (20 mm Druck), welches ein Gemisch der Nitrile des Sarkosins,  $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , und der Methyl diglycolamidsäure,  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ , darstellt, da es bei der Verseifung mit siedendem Barytwasser die beiden entsprechenden Säuren ergibt. Man trennt beide Säuren durch ihre Kupfersalze, von denen dasjenige der letzteren Säure,  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{Cu}$ , das schwerer lösliche ist und viereckige



Tafeln bildet; die daraus isolirte freie Säure schmilzt bei 226—227° unter Zersetzung. Das Nitril derselben,  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ , erhält man fast rein als eine bei 70° und 45 mm, resp. nicht ganz unzersetzt bei 145—150° und 760 mm destillirende Flüssigkeit, wenn man Methylamin mit 2 Mol. des Cyanhydrins zusammenbringt; durch unvollständige Verseifung dieses Nitrils mit Baryt gewinnt man Methyl-diglycolamidsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , welche aus Wasser und Alkohol in Nadeln vom Schmp. 168° anschießt und durch ihr schwerlösliches Kupfersalz,  $\text{A}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$  (tiefblaue, rhombische Säulen), isolirt wurde. — Mittels Dimethylamin etc. wurde erhalten das Nitril des Dimethylglycocolls als ein bei 137 bis 138° siedendes Oel ( $d_{20} = 0.865$ ), welches bei der Verseifung mit Baryt Dimethylglycocoll (hygroskopische Krystallmasse) ergab, dessen Kupfersalz,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COO}]_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$ , in tiefblauen rhombischen Krystallen anschießt.

Gabriel.

I. Ueber Derivate der Glycolsäure, von C. A. Bischoff und P. Walden (*Lieb. Ann.* 279, 45—70). Verff. ergänzen ihre vorläufigen Angaben (*diese Berichte* 26, 262; vgl. auch Anschütz, ebend. 560) über das Glycolid,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , vom Schmp. 86—87°, welches bei der Vacuumdestillation des Polyglycolids (Schmp. 223°) gewonnen wird. Ersteres geht durch Destillation an der Luft oder durch Erhitzen mit oder ohne Chlorzink (schon von 120—150° an beginnend) in Polyglycolid zurück; durch Kochen mit Wasser wird es theils in Polyglycolid, theils in Glycolsäure verwandelt, durch Anilin in Glycolsäureanilid übergeführt, welches entgegen Norton und Tscherniac (*diese Berichte* 12, 285) nicht in zweierlei Form vom Schmp. 92° resp. 108°, sondern nur in einer Form, nämlich in Prismen vom Schmp. 96—97° krystallisirt. Bringt man das Anilid mit Pentachlorphosphor unter Kühlung zusammen, destillirt das entstandene Oxychlorid nach einigen Tagen im Vacuum bei einer nicht viel über 50° liegenden Temperatur ab und verreibt den Rückstand mit Aceton und conc. Salzsäure, so verbleibt eine gelbe Substanz, die aus Aceton oder Alkohol in gelben Nadeln anschießt und bei 209—212° sich zu zersetzen beginnt; sie hat die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_3$ , d. i. vermuthlich  $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ein  $\alpha\gamma$ -Dichlor- $\beta$ -anilacetessigsäureanilidchlorid<sup>1)</sup>, ist identisch mit der von Wallach (*Lieb. Ann.* 214, 221) aus Chloracetanilid und Pentachlorphosphor erhaltenen Verbindung, giebt, in Alkohol mit Sodalösung, eine um HCl ärmere Base,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2$  (aus Chloroform in Nadeln vom Schmp. 133—134°), welche vorläufig als 1.3-Dianil-

<sup>1)</sup> Die analoge *p*-Toluidoverbindung,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}_3$ , sintert bei 263 bis 265° und schmilzt bei 270° unter Schwärzung.

2.4-dichlorocyclobutan,  $\text{CHCl} \cdot \text{C} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$  <sup>1)</sup> bezeichnet wird, und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C} \cdot \text{CHCl}$  wird durch Zinkstaub und Eisessig zu einer bei 172° schmelzenden Base,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ , (vermuthlich Dianilchlorbutan,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_5$ ) reducirt. — Dichloracetanilid,  $\text{Cl}_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , wird aus Chloracetanilid (15 g) und Pentachlorphosphor (40 g) erhalten. — Chloracetanilid lässt sich aus Glycolsäureanilid und 2 Mol. Pentachlorphosphor (unter Zusatz von Phosphoroxchlorid) bereiten. — Phosphorsäuretriglycolsäureanilidester,  $\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)_3$ , farblose Nadeln vom Schmp. 196°, wird aus dem Glycolsäureanilid auf verschiedenen Wegen erhalten. — Oxanilid tritt als Schlussproduct auf, wenn man Glycolsäureanilid mit überschüssigem Pentachlorphosphor behandelt. — Glycolsäure-*o*-toluid vom Schmp. 67° wird analog der Phenylverbindung gewonnen, während die früher (*diese Berichte* 23, 2033) beschriebene Substanz vom Schmp. 188—189° Di-(acetylglycolyl)-äthylendi-*o*-tolydiamin,  $[\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{COCH}_2\text{O} \cdot \text{COCH}_3]_2$ , darstellt. — Phosphorsäuretriglycolsäure-*o*- (resp. -*p*-) toluidester,  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{PO}_7$ , vom Schmp. 143° (resp. 188°) entsteht analog der Phenylverbindung; als Nebenproduct tritt Chloracetyl-*o*- (resp. -*p*-) toluid auf. Phosphorsäurediglycolsäure-*o*-toluidester,  $\text{OH} \cdot \text{OP} \cdot (\text{OCH}_2\text{CONHC}_7\text{H}_7)_2$ , schmilzt bei 168—170°. Glycolsäure-*p*-toluid schmilzt bei 143°, Glycolsäure- $\alpha$ - resp. - $\beta$ -naphtalid bei 128° resp. 138° und der Phosphorsäuretriglycolsäure- $\beta$ -naphtalidester,  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{PO}_7$ , bei 192—196°. Gabriel.

**II. Derivate der Milchsäure**, von C. A. Bischoff und P. Walden (*Lieb. Ann.* 279, 71—99). Zur Ergänzung der Angaben in *diesen Berichten* 26, 263 und 1461 sei Folgendes angeführt. Milchsäureanilid und Pentachlorphosphor geben 1) bei 100° eine Verbindung  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$  in kleinen Nadeln vom Schmp. 79—82°, welche sich mit Wasser zu Brenztraubensäureanilid vom Schmp. 104° (neben 2 HCl und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) umsetzen; 2) in benzolischer Lösung durch Erwärmen und nachherige Destillation im Vacuum  $\alpha$ -Chlorpropionsäureanilid vom Schmp. 92°; unter gewissen Umständen tritt neben Brenztraubensäureanilid noch der Phosphorsäuretrimilchsäureanilidester,  $\text{O}(\text{POCH}(\text{CH}_3)\text{CONHC}_6\text{H}_5)_3$ , vom Schmp. 205° auf. —  $\alpha$ -Chlorpropionsäure-*o*- (resp. -*p*-) toluid schmilzt bei 111° resp. 124°, der Phosphorsäuretrimilchsäure-*o*- (resp. -*p*-) toluidester bei 177° (resp. 156°).  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure-*p*-toluid (Nebenproduct von der Darstellung des Monochlorkörpers) schmilzt bei 84—86°, Milchsäuremethylanilid bei 95—96°, Glycerinsäure-*p*-toluid bei 120—122°, Milch-

<sup>1)</sup> Die analoge  $\mu$ -Toluidoverbindung,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , schmilzt bei 133°.

säure- $\alpha$ - (resp.  $\beta$ -) naphthalid bei  $108^{\circ}$  (resp.  $137.5^{\circ}$ ) und deren Benzoylderivate,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5)\text{HCO} \cdot \text{NHC}_{10}\text{H}_7$ , bei  $102 - 103^{\circ}$  (resp.  $177^{\circ}$ ).

**III. Ueber Derivate der beiden  $\alpha$ -Oxybuttersäuren**, von C. A. Bischoff und P. Walden (*Lieb. Ann.* 279, 100—118), vgl. das vorangeh. Ref. 1)  $\alpha$ -Oxy-*n*-buttersäureanilid resp. *o*-toluid resp. -*p*-toluid schmelzen bei  $90^{\circ}$  resp.  $57^{\circ}$  resp.  $112 - 113^{\circ}$ , das  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Naphthalid bei  $96^{\circ}$  resp.  $126^{\circ}$ ; Propionylameisensäure-*p*-toluid bei  $130 - 131^{\circ}$ . 2)  $\alpha$ -Oxy-*i*-buttersäureanilid resp. -*o*-toluid resp. -*p*-toluid resp. - $\alpha$ -naphthalid resp. - $\beta$ -naphthalid schmelzen bei  $136^{\circ}$ ,  $88^{\circ}$ ,  $132^{\circ}$ ,  $159 - 161^{\circ}$ ,  $157 - 159^{\circ}$ ;  $\alpha$ -Chlor-*i*-buttersäureanilid resp. -*o*- resp. -*p*-toluid schmelzen bei  $67 - 68^{\circ}$ ,  $56 - 59^{\circ}$ ,  $70^{\circ}$ , die Phosphorsäuretrioxy-*i*-butteranilid- (resp. -*o*-toluid- resp. -*p*-toluid)ester bei  $158 - 159^{\circ}$ ,  $194 - 196^{\circ}$ ,  $160 - 162^{\circ}$ . Bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf  $\alpha$ -Oxy-*i*-buttersäure wurden Kohlenoxyd, Acetaldehyd, Aceton und Essigsäure erhalten.

**IV. Ueber Derivate der Mandelsäure**, von C. A. Bischoff und P. Walden (*Lieb. Ann.* 279, 118—129). Aus der Mandelsäure konnte weder beim Erhitzen resp. Destilliren für sich noch unter Zusatz von Phosphorpentoxyd resp. -pentachlorid eine dem Lactid entsprechende Verbindung erhalten werden: die Schliessung zum

sechsgliedrigen Ringe  $\begin{array}{c} \text{RCH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CHR} \end{array}$  stösst also im vorliegenden

Falle auf Schwierigkeiten: es bildete sich vielmehr Benzaldehyd etc., ausserdem (bei der Vacuumdestillation) Diphenylmaleinsäureanhydrid, und mit Pentachlorphosphor wurde Phenylchloroessigsäurechlorid vom Sdp.  $124 - 126^{\circ}$  [45 mm] erhalten. — Mandelsäureanilid (Schmp.  $151^{\circ}$ ), -*o*-toluid ( $72^{\circ}$ ), -*p*-toluid ( $172^{\circ}$ ), - $\alpha$ -naphthalid ( $140^{\circ}$ ), - $\beta$ -naphthalid ( $189^{\circ}$ ); Phenylchloroessigsäureanilid resp. -*o*-toluid resp. -*p*-toluid schmelzen bei  $151.5 - 152^{\circ}$ ,  $123 - 125^{\circ}$ ,  $142^{\circ}$ .

**V. Ueber Derivate der Aepfelsäure**, von C. A. Bischoff und P. Walden (*Lieb. Ann.* 279, 130—137). Aepfelsäuredianilid wird durch Phosphorpentachlorid in Anilidobernsteinsäureanil (= Phenylasparaginsäureanil),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , vom Schmp.  $210 - 212^{\circ}$  und Dichlormaleindianil,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}$ , vom Schmp.  $186 - 187^{\circ}$  verwandelt, während Aepfelsäure-*p*-toluid unter denselben Bedingungen *p*-Toluidin und Chlorbernsteinsäuretolil,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$  (Schmp.  $156 - 158^{\circ}$ ) ergibt.

**VI. Ueber Derivate der Weinsäure**, von C. A. Bischoff und P. Walden (*Lieb. Ann.* 279, 138—152). Diacetylweinsäuredianilid schmilzt bei  $214 - 215^{\circ}$ . Weinsäuredianilid wird durch Pentachlorphosphor in Dichlormaleinänil vom Schmp.  $186 - 187^{\circ}$

(s. oben unter V) ferner in Anilidomaleinanil (Anilbernststeinsäureanil),  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ , vom Schmp.  $235^\circ$ , und in verschiedene hochgelbe Verbindungen, u. A.  $C_{22}H_{18}N_3ClO_3$  (Schmp.  $170-178^\circ$ ), verwandelt; dagegen findet sich unter den Reactionsproducten nicht Chlorfumarsäuredianilid (Schmp.  $186^\circ$ ) vor, welches aus Chlorfumarsäurechlorid und Anilin erhalten werden konnte. — Weinsäure-*p*-ditoluid wird durch Pentachlorphosphor in Toluidochlormaleintolil (oder Tolilchlorbernststeinsäuretolil)  $C_{18}H_{15}N_2ClO_2$  (Schmp.  $198$  bis  $199^\circ$ ) resp. in Verbindungen  $C_{18}H_{15}N_2Cl_3O$  (Schmp.  $192-192.5^\circ$ ),  $C_{25}H_{24}N_3ClO_3$  (Schmp. ca.  $186^\circ$ ),  $C_{25}H_{31}N_3ClPO_7$  (Schmp.  $220-221^\circ$ ) übergeführt. — Weinsäuredi- $\alpha$ - (resp. - $\beta$ -)naphthalid schmilzt bei  $214^\circ$  (resp.  $280^\circ$ ), liefert mit Essigsäureanhydrid Diacetylweinsäuredi- $\alpha$ - (resp. - $\beta$ -)naphthalid vom Schmp.  $260^\circ$  (resp.  $240^\circ$ ) und wird durch Benzoylchlorid in Dibenzoylweinsäure- $\alpha$ - (resp. - $\beta$ -)naphthalid,  $C_{28}H_{19}NO_6$ , vom Schmp.  $215-217^\circ$  ( $179-180^\circ$ ) verwandelt.

**VII. Ergebnisse der Studien über die Derivate der ein- und zweibasischen  $\alpha$ -Oxysäuren**, von C. A. Bischoff (*Lieb. Ann.* **279**, 153—188). Verf. stellt die Resultate der vorangehenden 6 Abhandlungen, welche zur Prüfung der »dynamischen Hypothese« (*diese Berichte* **23**, 1941, 3413; **24**, 1086) unternommen worden sind, sowie die Ergebnisse ähnlicher, bereits von Anderen ausgeführten Arbeiten übersichtlich zusammen. (Vergl. auch *diese Berichte* **26**, 265 und 1461.)

Gabriel.

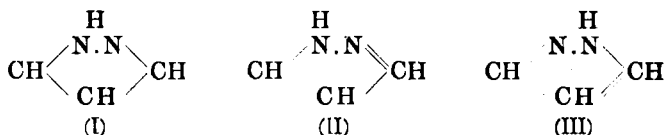
**Untersuchungen in der Pyrazolreihe**, von L. Knorr [I. Abhandlung]. Ueber die Constitution des Pyrazols (*Lieb. Ann.* **279**, 188—232). Als wichtigstes Resultat der weiter unten folgenden Experimentaluntersuchung hat sich die Thatsache ergeben, dass das Molekül des Pyrazols symmetrisch gebaut ist. Während

nämlich die bisher übliche Pyrazolformel

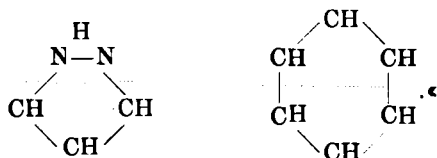
$$\begin{array}{c} \text{(1)} \\ \text{NH} \\ \text{(5) CH} \diagup \text{N} \text{(2)} \\ \text{(4) CH} \diagdown \text{CH} \text{(3)} \end{array} \quad \text{die}$$

Existenz von vier Monomethylderivaten erwarten lässt, haben sich deren zwei, nämlich 3-Methylpyrazol und 5-Methylpyrazol, welche bei der Oxydation der 1,3- und 1,5-Phenylmethylpyrazole (s. unten) entstehen, als identisch erwiesen; mit diesem Resultat harmonirt das Ergebniss eines Versuches, die vermeintlichen beiden Isomeren, 3- und 5-Methylpyrazol, aus Oxymethylenaceton und Hydrazin zu synthetisieren (s. unten), insofern hierbei nur das eine auch auf analytischem Wege gewonnene erhalten wurde, während aus Oxymethylenaceton und Phenylhydrazin bekanntlich die beiden isomeren 1,3- und 1,5-Phenylmethylpyrazol entstehen. Eine symmetrische Formel für Pyrazin ist  $CH \begin{array}{c} \diagup \text{N.N} \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2 \diagup \end{array} CH$ , das ist die sogenannte Methylenformel

des Pyrazins; diese ist zwar in gewissen Alkylderivaten, z. B. in einem Tetramethylpyrazol (s. die weiter unten folgende Abhandlung von Oettinger), existenzfähig, lässt sich jedoch nicht mit der Thatsache vereinigen, dass die Pyrazole das Verhalten secundärer Basen zeigen. Vielmehr ist »die Identität des 3- und 5-Methylpyrazols bedingt durch »die intramoleculare Atombewegung des Pyrazols. Beide Formen »stellen Phasen der Atombewegung dar, so dass die Isomerie der »Tautomerie Platz macht«. Unter der Annahme, dass die Stellung der 2 Doppelbindungen nicht unveränderlich starr, sondern in Folge der Bewegung der Ringatome eine »fliessende« sei (ähnlich wie in der Oscillationsformel des Benzols nach Kekulé), musste jene Oscillation der Ringatome begleitet sein von einem Platzwechsel eines Wasserstoffatoms; unter den Formeln, welche sich nach einer solchen Anschauung aufstellen lassen, wählt der Verfasser die folgende (I), welche den mittleren Zustand des Pyrazolmoleküls zwischen den Grenzphasen (II) und (III) darstellt:



Er hält diese Formel deshalb für die »wahrscheinlichste, weil sie am besten mit der Theorie des Benzols im Einklang steht«. »Die Aehnlichkeit des Pyrazols mit dem Benzol ist eine so überraschende (s. i. experimentellen Theil), dass man kaum daran zweifeln kann, dass die Valenzgruppen der Methingruppen des Pyrazols vollkommen die gleichen sind wie diejenigen der drei Methine in einer Benzolhälfte:



Die Constitutionsfragen beider Moleküle hängen deshalb innig zusammen. Aus diesem Grunde zieht Verf. die Frage nach der Constitution des Benzols in den Kreis seiner Betrachtung und kommt zu dem Ergebnis, dass nur Kekulé's Oscillationsformel mit den Thatsachen harmonirt. (Vergl. auch die weiter oben referirte Abhandlung Marckwald's). Im Anschluss an diese Erörterungen setzt Verf. seine Ansichten über die Ursache der Werthigkeit auseinander; seine Hypothese lautet:

»1. Die Werthigkeit ist bestimmt durch die relative Anzahl der in einem Atom vorhandenen Valenzkörper. 2. Die Bindungen kommen zu Stande durch Berührung von Valenzkörpern.«

Die Valenzkörper stellt man aus praktischen Gründen in Zeichnungen und Modellen als Kugeln dar. Wie sich unter Benutzung der neuen Formeln die Vorstellung über die intramoleculare Atombewegung im Benzol und Pyrazol gestaltet, ist ohne Zeichnungen nicht gut zu erklären und deshalb im Original nachzusehen.

Experimenteller Theil. Gemeinsam mit J. Macdonald.  
<sup>(5)</sup> 3-Methylpyrazol wird durch Einwirkung von Hydrazin auf Natriumformylaceton (= Natriumoxymethylenaceton) als eine bei 204° siedende Flüssigkeit erhalten und bildet sich auch neben Kohlensäure, wenn man 3, 5-Methylpyrazolcarbonsäure (*diese Berichte* 25, Ref. 744) vom Schmp. 236°, welche aus Hydrazin und Acetonoxalsäure entsteht, destillirt. — Dasselbe Methylpyrazol bildet sich, wie bereits in dem theoretischen Theil erwähnt, durch Oxydation sowohl von 1, 3- wie von 1, 5-Phenylmethylpyrazol mit Chamäleon in schwefelsaurer Lösung, wobei die Benzolkerne aboxydirt werden. Glatter vollzieht sich die Reaction, wenn in den Benzolring zuvor eine Amidogruppe eingeführt ist; bei diesen Versuchen sind folgende Verbindungen dargestellt worden: 1-Nitrophenyl-3-methylpyrazol, aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 166°; die entsprechende Amidoverbindung krystallisirt aus Wasser in Prismen vom Schmp. 99°. 1-Nitrophenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure (Schmp. 122—124° aus Wasser) zerfällt bei 160—170° in Kohlensäure und 1-Nitrophenyl-5-methylpyrazol (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 161°), welches zum 1-Amidophenyl-5-methylpyrazol (aus Wasser in Prismen vom Schmp. 201—202°) reducirt wird. Das Methylpyrazol (vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 744) liefert die Salze  $R_2 H_2 Pt Cl_6 + 2 aq$ ,  $R_2 Pt Cl_4$ , ( $R = C_4 H_6 N_2$ ),  $C_4 H_5 N_2 Ag$ ,  $R_2 Ag NO_3$ ,  $R_2 3 Hg Cl_2$  (Schmp. 165—168°); die Base wird durch Brom in Brommethylpyrazol (Schmp. 67°) und durch Schwefelsäure in 4-Nitro-3-methylpyrazol (aus Wasser in Prismen vom Schmp. 134° und vom Siedep. 325° [748 mm]) verwandelt, welches auch entsteht, wenn man 3, 5-Methylpyrazolcarbonsäure nitrirt und dann destillirt. Methylpyrazolsulfosäure (dargestellt von F. Scholl), ist leicht löslich und schmilzt gegen 257—258°. Methylpyrazoljodmethylat zersetzt sich bei 252°, das Platinsalz des entsprechenden Chlormethylates bei 225°. Das 3-Methylpyrazol wird zur 3-Carbonsäure oxydirt, die bei 210—214° in  $CO_2$  und Pyrazol zerfällt.

II. Ueber die Condensation von Methylhydrazin mit  $\beta$ -Diketonen, von L. Knorr (*Lieb. Ann.* 279, 232—236). Methylhydrazin und Acetylaceton condensiren sich zu 1, 3, 5-Trimethylpyrazol vom Schmp. 37° und Sdp. 170° [755 mm]; es riecht jodoformähnlich, giebt die Salze  $R C_6 H_3 N_3 O_7$  (Schmp. 131—133°),

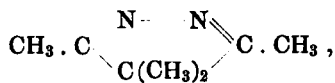
R. 4 Au Cl<sub>4</sub> (Schmp. 91—94°), R<sub>2</sub> H<sub>2</sub> Pt Cl<sub>6</sub> (Schmp. 187—191°), liefert ein 4-Nitroproduct vom Schmp. 56—57° und kann auch aus 3, 5-Dimethylpyrazol und Jodmethyl (bei 115°) bereitet werden. 1, 3, 4, 5-Tetramethylpyrazol vom Sdp. 190—193° wird aus Methylhydrazin und Methylacetylaceton hergestellt, und giebt ein Jodmethylat vom Schmp. ca. 190°.

**III. Ueber die Condensation von Hydrazin mit Acetylaceton, Acetylacetessigester und Aethylidenacetessigester**, von G. D. Rosengarten (*Lieb. Ann.* 279, 237—243). 3, 5-Dimethylpyrazol, C<sub>5</sub> H<sub>8</sub> N<sub>2</sub>, vom Sdp. 220° und Schmp. 107°, scheidet sich in Blättchen ab, wenn man Acetylaceton und Hydrazinhydrat, zweckmässig in wässriger Lösung, zusammenbringt; es bildet ein charakteristisches, schwer lösliches Silbersalz, R<sub>2</sub> Ag NO<sub>3</sub>, Nadeln vom Schmp. 152°, und liefert mit Jodmethyl das Jodmethylat des 1, 3, 5-Trimethylpyrazols, welches mit 1 Mol. Chloroform krystallisirt. — 3, 5-Dimethyl-4-carbonsäureester wird sowohl aus Diacetyllessigester wie aus Aethylidenacetessigester und Hydrazin erhalten, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, schmilzt wasserhaltig bei 60°, wasserfrei bei 96°, ist sublimirbar bei 100° und mit Dampf flüchtig und wird zur freien Säure verseift, welche aus Wasser in Nadeln oder Blättchen anschießt, bei 290° unter Zerfall schmilzt und sich durch alkalische Chamäleonlösung oxydiren lässt zu 3, 4, 5-Pyrazoltricarbonsäure (*diese Berichte* 22, 842). Als bei den Darstellungen des 3, 5-Dimethyl-4-carbonesters (s. o.) ungereinigte Ausgangsmaterialien benutzt wurden, entstanden als Nebenproducte 3-Methylpyrazolon (vom Schmp. 215°) und eine Verbindung, C<sub>8</sub> H<sub>8</sub> N<sub>2</sub> O<sub>2</sub> (Schmp. 243°), welche vermuthlich nach der Gleichung: 2 C<sub>6</sub> H<sub>10</sub> O<sub>3</sub> (Acetessigester) + N<sub>2</sub> H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O = C<sub>8</sub> H<sub>8</sub> N<sub>2</sub> O<sub>2</sub> + 2 C<sub>2</sub> H<sub>6</sub> O + 3 H<sub>2</sub>O sich gebildet hat, ferner ein Nebenproduct, C<sub>10</sub> H<sub>14</sub> N<sub>4</sub> O<sub>2</sub> vom Schmp. 255°, welches wohl 4-Aethyliden-bis-3-methylpyrazolon darstellt und offenbar der Anwesenheit von Aethylidenbisacetessigester im angewandten Aethylidenacetessigester seine Entstehung verdankt.

**IV. Ueber die Condensation von Hydrazin mit Methylacetylaceton**, von B. Oettinger (*Lieb. Ann.* 279, 244—246). Die beiden genannten Körper vereinigen sich unter Wasseraustritt zu 3, 4, 5-Trimethylpyrazol, C<sub>6</sub> H<sub>10</sub> N<sub>2</sub>, welches in sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 137—138° und Sdp. 232—233° [753 mm] anschießt, die Salze R H Cl (Schmp. ca. 265°), R<sub>2</sub> 2 Hg Cl<sub>2</sub> (Schmp. 193—196°), R C<sub>6</sub> H<sub>3</sub> N<sub>3</sub> O<sub>7</sub> (Schmp. 237—239°), R<sub>2</sub> Ag NO<sub>3</sub> (Schmp. 221°) und C<sub>10</sub> H<sub>9</sub> Ag N<sub>2</sub> liefert und mit Jodmethyl hauptsächlich 1, 3, 4, 5-Tetramethylpyrazol (Sdp. 190—193°) ergibt, dessen Jodmethylat, C<sub>7</sub> H<sub>12</sub> N<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub> J, bei ca. 192° schmilzt; das Chloro-

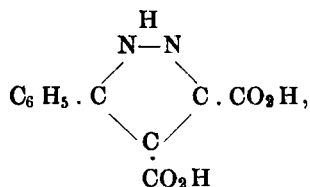
platinat,  $(C_8 H_{15} N_2 Cl)_2 Pt Cl_4$ , schmilzt bei  $215-216^\circ$  unter Zerfall.

V. Die Condensation von Hydrazin mit Dimethylacetylaceton giebt nach L. Knorr und B. Oettinger (*Lieb. Ann.* 279, 247—248) 3, 4, 4, 5-Tetramethylpyrazol,



vom Siedep.  $237^\circ$  [740 mm] und Schmp.  $50-55^\circ$ .

VI. Ueber die Condensation von Hydrazin mit Benzoylaceton und Benzoylacetessigester, von B. Sjollema (*Lieb. Ann.* 279, 248—256). Aus Benzoylaceton und Hydrazin entsteht 3, 5-Methylphenylpyrazol,  $C_{10} H_{10} N_2$ , vom Schmp.  $128^\circ$  und Sdp.  $326-327^\circ$  (corr.); es liefert ein Hydrochlorat vom Schmp.  $205^\circ$ , ein Acetylproduct vom Schmp.  $43^\circ$ , ein Dibromid vom Schmp.  $205^\circ$ , welches durch Kochen mit Wasser 3, 5-Methylphenyl-4-brompyrazol (Schmp.  $93^\circ$ ) ergiebt, und ein Jodmethylat vom Schmp.  $190^\circ$ ; das diesem entsprechende Platinat,  $(C_{12} H_{15} N_2 Cl)_2 Pt Cl_4$ , schmilzt bei  $216^\circ$ . Aus Benzoylacetessigester und Hydrazin entsteht (neben 3-Phenylpyrazolon) der Ester der 3, 5-Phenylmethylpyrazol-4-carbonsäure, welche bei  $260-265^\circ$  sich zersetzt, bei der Destillation in  $CO_2$  und obiges Phenylmethylpyrazol vom Schmp.  $128^\circ$  zerfällt und durch Chamäleon zu Phenylpyrazoldicarbonsäure,

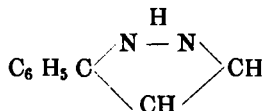


(Schmp. unscharf  $235^\circ$ ) oxydirt wird, welche identisch ist mit der von Buchner und Fritsch (*diese Berichte* 26, 257) aus Diazoessigester und Phenylpropionsäureester erhaltenen, da beide Säuren bei der Destillation dasselbe Phenylpyrazol vom Schmp.  $78^\circ$  liefern; letzteres kann also nicht 4-Phenylpyrazol, sondern muss 3- oder 5-Phenylpyrazol sein<sup>1)</sup>. Bei der Identität des 3- und 5-Methylpyrazols (s.

<sup>1)</sup> Das sog. 5-Phenylpyrazol vom Schmp.  $228^\circ$  (*diese Berichte* 26, 258) ist jetzt als 4-Phenylpyrazol zu registriren. — Aus Hydrazin und Benzoylaldehyd erhält man das Phenylpyrazol vom Schmp.  $78^\circ$  (nicht  $228^\circ$ , wie v. Rothenburg, *diese Berichte* 27, 789, angiebt).



oben), dürften auch keine isomeren 3- und 5-Phenylpyrazole existiren und dem Phenylpyrazol vom Schmp. 78° die Oscillationsformel



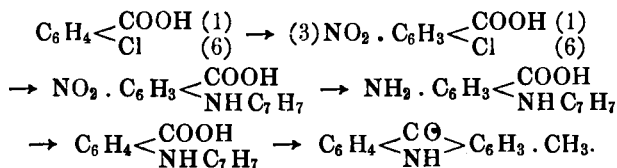
zukommen.

Gabriel.

**Ueber Umwandlung von Fluoren in o-Aminobiphenyl**, von C. Graebe und A. Sc. Rateanu (*Lieb. Ann.* 279, 257—267.) Fluoren,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2 : \text{CH}_2$  (100 g), wird durch 2 $\frac{1}{2}$ —3stündiges Kochen mit 300 g Natriumbichromat und 375 g Eisessig zu Fluorenon (Diphenylenketon),  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$  (90 g) oxydirt, welches bei 341.5° [760 mm] siedet und beim Verschmelzen mit der dreifachen Menge Kali bei 180—200° o-Biphenylmethylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (80 g) ergibt. Letztere liefert mit Pentachlorphosphor verrieben ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Säurechlorid, welch letzteres beim Destilliren in HCl und Fluorenon zerfällt. Das Amid der Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2$  (65 g) wird erhalten, wenn man entweder jenes Gemisch in Benzol mit Ammoniak behandelt oder die Säure nach Verwandlung ins Natriumsalz mit der doppelten Menge Rhodan-ammonium erhitzt. Das Amid bildet Nadeln vom Schmp. 177° und siedet unzersetzt. Werden 50 g desselben mit 300 g Wasser und dann bis zur fast völligen Lösung mit einer Mischung von 40 g Brom, 80 g Aetznatron und  $\frac{1}{2}$  L Wasser durchgerieben, das Ungelöste nochmals mit dem vierten Theil einer gleichen Mischung verrieben und in das gesammte Filtrat Dampf eingeleitet, so destillirt o-Amino-biphenyl vom Schmp. 45.5° und Sdp. 299° [760 mm] (50 g aus 65 g Amid). Das aus letzterem durch Diazotiren und Behandlung mit Zinnchlorür bereitete Phenyl-o-phenylhydrazin,  $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$ , schmilzt bei 38° (Prismen). o-Biphenylsäureanilid bildet Prismen vom Schmp. 100°.

Gabriel.

**Methylacridone und Methylacridine** hat C. Graebe (*Lieb. Ann.* 279, 268—270) im Anschluss an seine frühere Untersuchung (*diese Berichte* 26, Ref. 712) darstellen lassen. Als Ausgangsmaterial diente o-Brom- (später o-Chlor-) benzoësäure; die einzelnen Phasen der Umwandlung ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:



Die so erhaltenen Körper sind in den 3 folgenden Abhandlungen beschrieben.

1. Ueber 2-Methylacridon<sup>1)</sup> und 2-Methylacridin, von Solly Kahn (*Lieb. Ann.* 279, 270—275). Nitro-*p*-tolylanthranilsäure, ( $\text{CO}_2\text{H} : \text{NH C}_7\text{H}_7 : \text{NO}_2 = 1 : 6 : 3$ ), gelbe Nadeln vom Schmp.  $262.5^\circ$ , giebt die Salze  $\text{AK} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{A}_2\text{Ba} + 7\text{H}_2\text{O}$  und wird reducirt zur entsprechenden Amidosäure vom Schmp.  $220^\circ$ , welche entamidirt *p*-Tolylanthranilsäure vom Schmp.  $191.5^\circ$  liefert. Daraus entsteht durch Vitriolöl bei  $100^\circ$  2-Methylacridon (Schmp.  $338^\circ$ ), welches durch Zinkstaubdestillation 2-Methylacridin (Schmp.  $134^\circ$ ) ergiebt; letzteres wird in Alkohol mit Natriumamalgam reducirt zu 2-Methyldihydroacridin (Blättchen vom Schmp.  $157^\circ$ ).

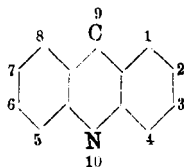
2. Ueber 4-Methylacridon und 4-Methylacridin, von J. Locher (*Lieb. Ann.* 279, 275—280). Nitro-*o*-tolylanthranilsäure vom Schmp.  $253$ — $254^\circ$  giebt die Salze  $\text{ANa} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AK} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AAg}$ ; Amido-*o*-tolylanthranilsäure zersetzt sich über  $200^\circ$ ; *o*-Tolylanthranilsäure schmilzt bei  $179^\circ$ . 4-Methylacridon vom Schmp.  $345$ — $346^\circ$  liefert mit Kali und Jodmethyl 4,10-Dimethylacridon (grünlich-gelbe Nadeln vom Schmp.  $183$ — $184^\circ$ ) und durch Zinkstaubdestillation 4-Methylacridin vom Schmp.  $88^\circ$ .

3. Ueber 2,4-Dimethylacridon und 2,4-Dimethylacridin, von V. Kaufmann (*Lieb. Ann.* 279, 281—288). Analog der vorigen Untersuchung mit Nitro- $\alpha$ -*m*-xylylanthranilsäure vom Schmp.  $241^\circ$  durchgeführt. Die Säure giebt die Salze  $\text{AK} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{A}_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$ ; Amidoxylylanthranilsäure schmilzt bei  $242^\circ$ , (ihr Benzoylderivat bei  $264$ — $265^\circ$ ), Xylylanthranilsäure bei  $182^\circ$ , 2,4-Dimethylacridon bei  $294^\circ$ , 2,4-Dimethylacridin bei  $71^\circ$ . Letzteres giebt bei der Reduction neben Dihydrodimethylacridin vom Schmp.  $80^\circ$  eine unlösliche Substanz vom Schmp.  $155$ — $156^\circ$ . 2,4,9-Dimethylchloracridin aus Dimethylacridin und  $\text{POCl}_3$  schmilzt bei  $108^\circ$ .

Gabriel.

I. Ueber die Chlorirung des Alkohols, von P. Fritsch (*Lieb. Ann.* 279, 288—300). Nach der Untersuchung des Verf. vollzieht sich die Chlorirung des Alkohols in 3 Stadien, welche in folgende Gleichungen zusammengestellt werden können:

1) Die Stellungen werden nach Maassgabe des Schemas



bezeichnet.

1.  $3 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2 \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 3 \text{HCl} + \text{H}_2\text{O};$
2.  $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{Cl}_2 = \text{CHCl}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl}$   
 $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl} = \text{CHCl}_2\text{CH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right. + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH};$
3.  $\text{CHCl}_2\text{CH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right. + \text{H}_2\text{O} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right. + \text{HCl}$   
 $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right. + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right. + \text{HCl}.$

Daneben verläuft untergeordnet die Reaction:



Der »schwere Salzäther«, d. i. der ölige Körper, den man durch Destillation von Schwefelsäure, Braunstein, Kochsalz und Alkohol erhält oder der zurückbleibt, oder den man erhält, wenn Alkohol kalt mit Chlor gesättigt, mit Wasser vermischt und der sich abscheidende ölige Körper so lange damit gewaschen wird, bis sich nichts mehr davon auflöst (Liebig) besteht wesentlich aus Mono- und Dichloracetal sowie Trichloräther. — Zur Darstellung von Monochloracetal wird in 1 L Alkohol von 94—96 pCt. solange unter Wasserkühlung Chlor eingeleitet, bis  $d_{25^\circ} = 1.02 - 1.03$  erreicht ist; dann fügt man  $\frac{1}{2}$  L Alkohol hinzu, erhitzt einige Stunden lang auf 50—60°, lässt dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Marmorstücken bis zum Aufhören der Gasentwicklung stehen, fällt die entstandenen chlorirten Acetale und fractionirt sie, wobei man ca. 200 g Monochloracetal neben 10 pCt. Dichloracetal erhält. — Zur Darstellung von Dichloracetal wird in dieselbe Alkoholmenge solange Chlor eingeleitet, als es bei ca. 25—30° noch glatt absorbirt wird; dann wird die untere Schicht mit 1 L Alkohol vermischt, mit Marmor behandelt und schliesslich mit Wasser versetzt, wobei ein Oel ausfällt, das beim Fractioniren ca. 850—900 g Dichloracetal (178—185°) liefert.

**II. Ueber die Chlorirung des Aethers, von P. Fritsch und W. Schumacher (Lieb. Ann. 279, 301—310).** Monochloräther entsteht zwar bei der Chlorirung des Aethers, kann aber nur schwer oder garnicht rein dargestellt werden, weil er zu leicht zersetzlich ist (vergl. auch Jacobsen, *diese Berichte* 4, 215, Bachmann, *Lieb. Ann.* 218, 43, 54). — Wenn man Aether chlorirt, bis bei ca. 15° Grünfärbung eintritt, alsdann das Product bis 110° unter gewöhnlichem Druck destillirt und nun den Rückstand selbst im luftverdünnten Raum fractionirt, so erhält man unreinen Dichloräther (Fraction 80—81° bei 100 mm,  $d = 1.169$ ) und unreinen Trichloräther (Fraction 102—103° bei 100 mm,  $d = 1.302$ ). — Wird Dichloräther durch Wasser zersetzt und die frei werdende Salzäure durch Marmor neutralisirt, so erhält man etwa 90 pCt. der nach der

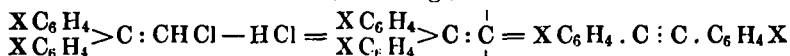
Gleichung  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$  berechneten Menge Monochloraldehydalkoholat. Letzteres hat  $d_{15^\circ} = 1.103$ , und zerfällt bei der Destillation nach der Gleichung  $2\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5 = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ : die Ausbeuten an Chloraldehyd resp. Chloracetal betragen 81 resp. 92 pCt. der nach dieser Gleichung berechneten Mengen. — Monochloraldehyd wird auch aus Monochloraldehydalkoholat durch Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure erhalten:  $2\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_2\text{ClCOH}$  (Ausbeute: 99 pCt. der theoretischen). — Lässt man Monochloraldehydalkoholat in salzsäuregesättigten Alkohol tropfen, so geht es fast quantitativ in Monochloracetal über. — Durch häufiges Umschütteln und Stehenlassen (bei  $25-30^\circ$ ) mit Wasser und Marmor verwandelt sich Trichloräther in Dichloraldehydalkoholat,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ ; letzteres wird durch Destillation in Dichloracetal und ein Hydrat des Dichloraldehyds (?),  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COH} + 2\text{H}_2\text{O}$  (Sdp.  $105^\circ$ ), gespalten und (analog der Monochlorverbindung) durch Oxalsäure resp. alkoholische Salzsäure in Dichloraldehyd resp. Dichloracetal verwandelt.

III. Ueber die Chlorirung des Acetons, von P. Fritsch (*Lieb. Ann.* 279, 310—319). Siehe die Mittheilung des Verf. in *diesen Berichten* 26, 597.

IV. Ueber die Darstellung von Diphenylacetaldehyd und eine neue Synthese von Tolanderivaten, von P. Fritsch (*Lieb. Ann.* 279, 319—323). Die aus Mono- resp. Trichloraldehyd und aromatischen Kohlenwasserstoffen erhältlichen Producte verlieren nach v. Baeyer durch Behandlung mit alkoholischem Kali 1 Mol. HCl unter Bildung von Aethylenderivaten nach der Gleichung



Die betreffenden Condensationsproducte des Dichloraldehyds (v. Baeyer, *diese Berichte* 6, 223, hat nur das Diphenyldichloräthan erwähnt) können jetzt, wo das Dichloracetal leicht beschaffbar ist (vergl. die vorangeh. Abhdlg. II), bequem bereitet werden; Verf. hat einige dieser Körper, d. h. unsymmetrisch substituirte Dichloräthane,  $\text{X}_2\text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$ , darstellen, durch alkoholisches Kali in Monochloräthylenderivate  $\text{X}_2\text{C} : \text{CHCl}$  verwandeln und letztere auf ihr Verhalten gegen alkoholisches Natriumäthylat prüfen lassen: hierbei hat sich ergeben, dass aus Diphenylchloräthylen hauptsächlich Diphenylvinyläther,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , welcher leicht in Alkohol und Diphenylacetaldehyd spaltbar ist, neben etwas Tolan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht, während aus Ditolyl-, Dianisyl- und Diphenylmonochloräthylen keine Vinyläther, sondern nur die entsprechenden Tolanderivate sich bilden. Diese Reaction wird, wie folgt, formulirt:



Die experimentellen Einzelheiten finden sich in den beiden folgenden Abhandlungen.

*Condensation des Dichloracetals mit Benzol und Toluol*, von W. P. Buttenberg (*Lieb. Ann.* 279, 324—337).

1) Diphenyldichloräthan,  $(C_6H_5)_2CH \cdot CHCl_2$ , vom Schmp.  $80^\circ$  (s. *diese Berichte* 6, 1502) siedet unter Zerfall bei  $295-305^\circ$ , liefert ein gelbliches Dinitroderivat vom Schmp.  $177-178^\circ$  und giebt mit alkoholischem Kali Diphenylmonochloräthylen vom Schmp.  $42^\circ$  und Sdp.  $298^\circ$  resp.  $189^\circ$  bei 760 resp. 39 mm Druck. Letzteres wird durch Salpetersäure in ein Dinitrobenzophenon vom Schmp.  $234^\circ$  und durch Natriumäthylat bei  $180-200^\circ$  in Tolan und wesentlich Diphenylvinyläther,  $(C_6H_5)_2C : CH \cdot OC_2H_5$ , vom Sdp.  $178-182^\circ$  [18 mm] verwandelt, welcher durch Schwefelsäure einen Körper,  $(C_{14}H_{10})_x$  vom Schmp.  $157-158^\circ$  und durch Stehenlassen mit salzsäure-gesättigtem Eisessig Diphenylacetaldehyd vom Sdp.  $168-172^\circ$  [28 mm] liefert. — Der Diphenylvinyläther condensirt sich unter dem Einfluss von salzsäure-gesättigtem Eisessig 1) mit Phenol zu Dioxyteträphenyläthan,  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_4OH)_2$  (röthliches Pulver vom Schmp.  $230-232^\circ$ ), dessen Diacetylproduct bei  $155^\circ$  schmilzt; 2) mit Thymol zu Dithymoldiphenyläthan,  $C_{34}H_{38}O_2$ , vom Schmp.  $224^\circ$ , dessen Diacetylderivat bei  $152^\circ$  schmilzt; 3) mit  $\beta$ -Naphтол zu einem Körper,  $C_{24}H_{18}O$  ( $\beta$ -Naphtodiphenyldihydrofurfuran) vom Schmp.  $141-142^\circ$ .

2) Ditolyldichloräthan (analog der Phenylverbindung aus Dichloracetal und Toluol bereitet) schmilzt bei  $80^\circ$ , Ditolylmonochloräthylen bei  $67^\circ$ ; aus letzterem wurde durch Natriumäthylat Dimethyltolan,  $CH_3C_6H_4C : CC_6H_4CH_3$  vom Schmp.  $136^\circ$  bereitet, welches ein Tetrachlorid (Schmp.  $183^\circ$ ) und (mit Eisessig und Schwefelsäure) das Desoxytoluoïn,  $(p)CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 (p)$  vom Schmp.  $102^\circ$  (*diese Berichte* 22, 383) ergibt; letzteres bildet ein Oxim vom Schmp.  $128^\circ$  und wird in Alkohol durch Natriumamalgam reducirt zu Ditolyloxyäthan,  $C_7H_7CH(OH)CH_2C_7H_7$  vom Schmp.  $148^\circ$  und dem zugehörigen Pinakon,  $C_{32}H_{34}O_2$ , vom Schmp.  $226^\circ$ .

*Condensation des Dichloracetals mit Anisol und Phenetol*, von H. Wiechell (*Lieb. Ann.* 279, 337—344).

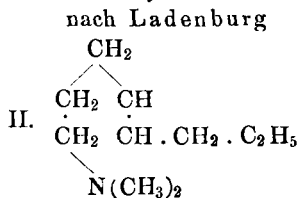
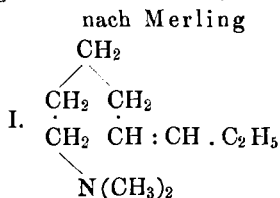
1) Dianisyldichloräthan,  $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CHCl_2$ , Schmp.  $113^\circ$ ; Dianisylchloräthylen, Schmp.  $76^\circ$ . *p*-Dimethoxytolan vom Schmp.  $142^\circ$  giebt ein Dibromid resp. Tetrachlorid vom Schmp.  $197$  resp.  $169^\circ$  und wird durch salzsäure-gesättigten Eisessig verwandelt in Desoxanisoïn vom Schmp.  $108-109^\circ$ , welches ein Oxim,  $C_{16}H_{17}NO_3$ , vom Schmp.  $125^\circ$  liefert, nach Claisen's Methode (*diese Berichte* 20, 656) Anisylmonoxim,  $C_{14}H_{15}NO_4$ , vom Schmp.  $133^\circ$  (s. auch Stierlin, *diese Berichte* 22, 379) ergibt und durch Natrium-

amalgam zu Dianisyloxyäthan vom Schmp. 170° reducirt wird. Letzteres liefert mit Salzsäure-Eisessig Kopp's *p*-Dimethoxystilben (*diese Berichte* 25, 603) vom Schmp. 212°, dessen Dibromid bei 145° schmilzt.

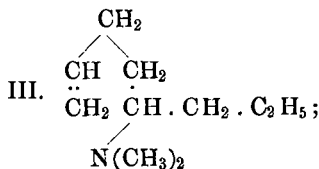
2) Diphenetyldichloräthan Schmp. 72°, Diphenetylchloräthylen Schmp. 67°, *p*-Diäthoxytolan Schmp. 162° (zugehöriges Dibromid [210°], Tetrachlorid [172°]); Desoxyphenetoïn 102°, dessen Oxim 119°; Phenetylmonoxim 136°, Diphenetyloxyäthan 147°, *p*-Dioxystilben 207°, dessen Dibromid 192°.

Gabriel.

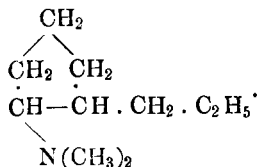
Ueber die Constitution des Dimethylpiperidins und seiner Homologen, von A. Ladenburg, M. Mugdan und O. Brzostovicz; mitgetheilt von A. Ladenburg (*Lieb. Ann.* 279, 344—366). (Vergl. *diese Berichte* 26, 1065 ff.) Das Dimethylconiin, welches



zu formuliren ist, hat sich als optisch activ erwiesen; da nun die beiden Constitutionsformeln kein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweisen, könnte man statt ihrer die folgende aufstellen, welche ein solches enthält:

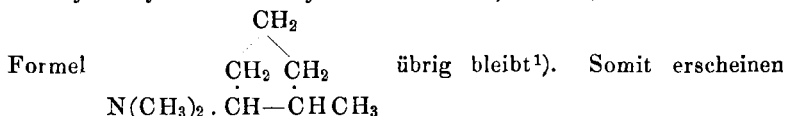


allein dann müsste sich die Base bei der Behandlung mit Salzsäure wie Dimethylpiperidin verhalten und ein Pyrrolidinderivat geben, wenn überhaupt die Constitution des Dimethylpiperidins richtig als  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  angenommen war. Bei dieser Sachlage schienen Spaltungsversuche des Dimethylconiins von Bedeutung: sie ergaben Coniin (s. unten); ferner war die Zerlegung des Dimethylpiperidins nochmals genau zu prüfen und die dabei entstehende Verbindung durch Abbau sicher als Pyrrolidinderivat zu kennzeichnen: da auch dies gelang (s. unten), ist auch Formel III zu verwerfen. Es bleibt dann für Dimethylconiin nur noch die Formel



Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den

Derivaten anderer  $\alpha$ -Piperidinderivate, z. B. dem Dimethyl- $\alpha$ -pipecolin, denn auch dieses hat sich als optisch activ erwiesen, kann also nicht die ihm früher zugeschriebene Formel  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \text{N}(\text{CH}_3)_2$  (Merling, *diese Berichte* 24, Ref. 752) besitzen, ebenso wenig die Constitution  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  (die dem Butallylmethylcarbindimethylamin zukommt) haben, sodass nur die

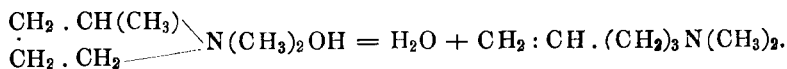


Dimethylconiin resp. -pipecolin als *c*-Pentanderivate; allerdings stehen diese Formeln nicht mit allen Umsetzungen in gutem Einklange, z. B. nicht mit der leichten Addition von Salzsäure resp. Jod; auch die Entstehung von Diallyl aus Dimethylpipecolin (Merling, l. c.) erklärt sich befriedigender mit den alten Formeln: trotzdem halten sich Verf. zur Aufstellung obiger Formeln berechtigt im Hinblick auf die fest begründete Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs. (Vergl. dagegen v. Baeyer, *diese Berichte* 27, 436.) Der experimentelle Theil der Arbeit gliedert sich wie folgt:

I. Darstellung von Dimethylpiperidin: durch 10stündiges Erhitzen von 10 g Piperidinchlorhydrat mit 10 g Methylalkohol auf 250° (vergl. *diese Berichte* 16, 2057) werden 65 pCt. der theoretischen Ausbeute an Dimethylpiperidinammoniumchlorid und daraus durch Silberoxyd u. s. w. die betr. Base erhalten.

II. Die Darstellung von Dimethylpyrrolidin geschah theils nach Merling (l. c.), theils durch Einleiten von Chlorwasserstoff in salzsaures Dimethylpiperidin bei einer Temperatur, die bis 220° stieg.

III. Die Umwandlung von Dimethylpyrrolidin in Dimethylpiperidin vollzieht sich, wenn man aus ersterer Base das Jodmethylat bereitet, dieses in die Ammoniumbase verwandelt und destillirt:



IV. Die Verwandlung von Dimethylpyrrolidin in  $\alpha$ -Methylpyrrolidin (*diese Berichte* 22, 1866) vollzieht sich, wenn man

<sup>1)</sup> Das aus Tropidin (s. Formel in *diesen Berichten* 26, 1067) erhaltliche  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Methyltropidin wird im Hinblick auf die obigen Auseinandersetzungen wie folgt formulirt:



in salzsaures Dimethylpyrrolidin bei ca. 220° Salzsäuregas einleitet; das  $\alpha$ -Methylpyrrolidin liefert die Salze  $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot 5HgCl_2$ ,  $(C_5H_{11}N)_2H_2PtCl_6 \cdot H_2O$  (Schmp. 172—173°) und  $C_5H_{11}N \cdot HAuCl_4$  (Schmp. 212°).

V. Darstellung des Dimethylconiins: man vermischt 24 g Coniin ( $[\alpha]_D = 11.06$ ) in 48 g Alkohol mit 25 g Kali und 100 g Alkohol, fügt unter Kühlung 80 g Jodmethyl hinzu, dampft ein und entzieht dem Rückstand mittels Chloroforms das Dimethylconiinjodür, welches man mit Silberoxyd entjodet und dann destillirt. Das Dimethylconiin zeigt  $d_{20} = 0.7902$  und  $[\alpha]_D = 17.04$  und verwandelt sich, wenn man es erst mit Salzsäuregas absättigt und dann dasselbe Gas bei 220° einwirken lässt, in Coniin.

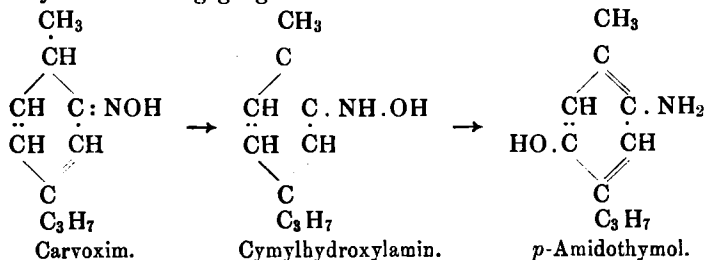
VI. Das aus *l*-Pipicolin ( $[\alpha]_D = -18.75^0$ , *r*-pipicolinhaltig) erhaltene Dimethylpipicolin zeigt die Drehung  $-0.56^0$  (resp.  $-2.63^0$ , als die Zerlegung der Ammoniumbase im Vacuum vorgenommen war).

VII. Dimethylconiin und Jod vereinigen sich in alkoholischer Lösung zu dem Jodür  $C_{10}H_{21}NJ_2$  (Krystalle vom Schmp. 184°), aus dem durch Silberoxyd und Platinchlorid das Salz  $(C_{20}H_{21}NJCl)_2PtCl_4$  erhalten wird.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach. 29. Abhandlung<sup>1)</sup>.

I. Ueber Verbindungen der Carvonreihe, mitbearbeitet von H. Schrader (*Lieb. Ann.* 279, 366—390). Bei der Darstellung des Carvoxims entsteht ein Nebenproduct,  $C_{10}H_{18}N_2O_2$ , vom Schmp. 174—175°, anscheinend eine Verbindung des Carvoxims,  $C_{10}H_{14}NOH$ , mit Hydroxylamin. — Löst man Carvoxim in schwefligsäure-gesättigter Schwefelsäure und verdünnt die Lösung mit wässriger Schwefligsäure<sup>2)</sup>, so fällt *p*-Amidothymol,  $C_{10}H_{15}NO$  (aus wässrigem Holzgeist in Blättchen vom Schmp. 173—175°) aus, welches wahrscheinlich durch Umlagerung aus einem intermediär entstandenen Cymylhydroxylamin hervorgegangen ist:



1) 28. Abhdlg. vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 363.

2) Die Anwendung der Schwefligsäure hat den Zweck, die Oxydation des leicht oxydirbaren Products zu verhüten.



Wird Carvoxim (5 g) mit 2.5 g Kali und 1 ccm Wasser im Rohr 1 bis 1.5 Stunden auf 230—240° erhitzt, so entsteht Carvacrylamin,  $C_6H_3CH_3(1)NH_2(2)C_3H_7(4)$  vom Sdp. 240—241° (*diese Berichte* 26, 2086), dessen Mono- resp. Diacetylverbindung bei 72° resp. 66° schmilzt. — Wird Carvon in Alkohol mit Natrium reducirt, so entsteht Bihydrocarveol,  $C_{10}H_{17}OH$  (*diese Berichte* 26, Ref. 488), wendet man dagegen Zinkstaub und wässriges oder alkoholisches Alkali resp. Zinkstaub und Essigsäure an, so bildet sich *l*-Bihydrocarvon,  $C_{10}H_{16}O$  (l. c.), sodass also Carvon bei der Aufnahme von  $H_2$  nicht zu einem Alkohol, sondern zu einem Keton reducirt wird. Neben dem Bihydrocarvon entsteht eine bei 148 bis 149° schmelzende Verbindung  $C_{10}H_{15}O$  [= Pinakon (?) der Carvonreihe,  $C_{10}H_{14}(OH).C_{10}H_{14}OH$ ]. — Hydrocarvon aus *d*- oder *l*-Carvon liefert mit Hydroxylamin Dihydrocarvoxim in zwei anscheinend dimorphen resp. physikalisch-isomeren Formen, nämlich in Nadeln resp. in durchsichtigen bei 88—89° schmelzenden Prismen; das Oxim wird durch Schwefelsäure in ein Isooxim vom Schmp. 87 bis 88° verwandelt, welches mit Eisessigbromwasserstoffsäure keine wasserunlösliche Verbindung giebt, während sich aus den beiden vorher erwähnten Formen des Dihydrocarvoxims unter denselben Bedingungen wasserunlösliches gebromtes Tetrahydrocarvoxim,  $C_{10}H_{17}BrNOH$ , vom Schmp. 109° (unter Zerfall) bildet; letzteres verwandelt sich beim Schmelzen unter Aufschäumen in Carvacrylaminbromhydrat,  $C_{10}H_{15}N.HBr$ . — In den hochsiedenden Antheilen des Thujaöls fand sich ein Hydrocarvon, welches ein Oxim vom Schmp. 93—94° liefert und vermuthlich mit Carvotanacetone (*diese Berichte* 27, 895) identisch ist. — Die mit Bihydrocarvon isomere Verbindung  $C_{10}H_{16}O$  aus dem Oxydationsproduct des Bihydrocarveols (*diese Berichte* 26, Ref. 871) giebt mit Hydroxylamin 2 Isomere,  $C_{10}H_{16}NOH + H_2O$ , vom Schmp. 111—112 resp. 164—165°. — Das Oxim  $C_{10}H_{14}.NOH$  vom Schmp. 98, welches aus Pinyllamin auf dem l. c. beschriebenen Wege entsteht, ergab mit verdünnter kochender Schwefelsäure Isocarvon vom Sdp. 222—224°,  $d_{19} = 0.989$ ,  $n_D = 1.5067$  ( $C_{10}H_{14}O$  |<sup>2</sup>, ber. 45.42, gef. 45.11). — Carvone und Hydrocarvone können nicht in den üblichen Lösungsmitteln, wohl aber in Eisessigbromwasserstoffsäure durch Brom in krystallisirte Bromadditionsproducte verwandelt werden; so werden dargestellt: Dibromid des Bihydrocarvons,  $C_{10}H_{16}O.Br_2$  (dessen active Modificationen bei 69—70° oder 66—67°, und dessen inactive bei 96—97° schmelzen); Carvontetrabromid,  $C_{10}H_{14}O.Br_4$ , aus *d*-Carvon schmilzt bei 119—121°, aus *l*-Carvon bei 74—76°. Gabriel.

II. Zur Charakteristik der Sesquiterpene, mitbearbeitet von F. E. Tuttle (*Lieb. Ann.* 279, 391—397). (Siehe *diese Berichte* 25, Ref. 860.) Caryophyllen liefert ein Nitrosat,  $C_{15}H_{24}.N_2O_4$ , vom

Schmp. 148—149°, aus welchem mit Piperidin das Nitrolamin,  $C_{15}H_{24}NO \cdot N C_5H_{10}$ , vom Schmp. 141—143° entsteht. Caryophyllenalkohol giebt ein Urethan,  $C_{15}H_{25}O \cdot CONHC_6H_5$ , vom Schmp. 136 bis 137° und ein Acetat,  $C_{15}H_{25}O \cdot C_2H_3O$ . — Der Körper  $C_{30}H_{50}$  (l. c.) bildet in reinem Zustande Prismen vom Schmp. 144—145°. — Patschoulen,  $C_{15}H_{24}$ , hat den Sdp. 254—256°,  $d_{20} = 0.939$  und  $n_D = 1.50094$  ( $C_{15}H_{24}$  ber. 64.45, gef. 64.06). — Champacol und Guajol,  $C_{15}H_{25}OH$ , wird aus Champacaholz durch Destillation mit Dampf oder aus Guajacholz gewonnen, schmilzt bei 91°, siedet bei 288°, wird durch Phosphorperoxyd tiefroth gefärbt und giebt mit Zinkchlorid einen Kohlenwasserstoff,  $C_{15}H_{24}$  (Sdp. 124—128 [13 mm],  $d_{20} = 0.910$ ,  $n_D = 1.50114$ ), dessen tiefblaue Färbung anscheinend auf freiwilliger Oxydation beruht.

Gabriel.

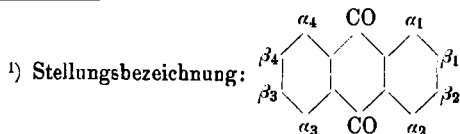
**Zur Geschichte des Anthracens**, von H. Offermann (*Lieb. Ann.* 280, 1—35). Durch die vorliegende Untersuchung wird die bisher noch zweifelhafte Constitution derjenigen Di- und Trioxyanthrachinone<sup>1)</sup> aufgeklärt, welche in der folgenden Tabelle durch gesperrten Druck hervorgehoben sind:

I. Dioxyverbindungen: Alizarin  $\alpha_1 \beta_1$ , Chinizarin  $\alpha_1 \alpha_2$ , Purpuroxanthin  $\alpha_1 \beta_2$ , Hystazarin  $\beta_1 \beta_2$ , Anthrarufin  $\alpha_1 \alpha_3$ , Metabenzdioxyanthrachinon  $\alpha_1 \beta_4$ , Anthraflavinsäure  $\beta_1 \beta_3$ , Isoanthraflavinsäure  $\beta_1 \beta_4$ , Chryszazin höchst wahrscheinlich  $\alpha_1 \beta_3$ .

II. Trioxyverbindungen: Purpurin  $\alpha_1 \beta_1 \alpha_2$ , Anthragallol  $\alpha_1 \beta_1 \beta_2$ , Flavopurpurin  $\alpha_1 \beta_1 \beta_3$ , Anthrapurpurin  $\alpha_1 \beta_1 \beta_4$ , Oxychryszazin höchst wahrscheinlich  $\alpha_1 \beta_1 \alpha_3$ . — Bezüglich der Einzelheiten s. das Original.

Gabriel.

**Synthese von Pyridinderivaten aus Aldehyden und Benzoylpiperidin**, von L. Rügheimer (*Lieb. Ann.* 280, 36—88). Der wesentliche Inhalt der vorliegenden Abhandlung ist bereits vom Verf. in *diesen Berichten* 25, 2421 mitgetheilt worden. Nachzutragen ist Folgendes: Das bei der Reaction zwischen Benzaldehyd und Benzoylpiperidin nach der Gleichung  $C_6H_5CHO + 2C_6H_5COH = C_{19}H_{17}N + H_2O + C_6H_5CO_2H + H_2$  sich bildende Dibenzylpyridin enthält die Benzylgruppen nachweislich in  $\beta \beta_1$ -Stellung, da sein Diamidderivat (s. weiter unten) zu Dinicotinsäure oxydirt werden kann; ferner tritt der in obiger Reaktionsgleichung aufgeführte Wasserstoff nicht frei auf, sondern bewirkt, wie die entsprechenden Versuche mit Cuminaldehyd (s. unten) erkennen lassen, eine partielle Reduc-



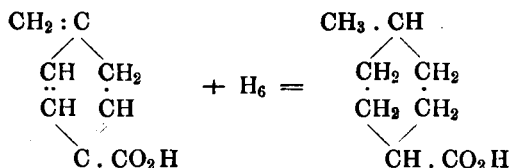
des Aldehyds zum Kohlenwasserstoff (Cumol). — Aus dem experimentellen Theil der gemeinsam mit W. Kronthal resp. W. Herzfeld resp. K. Döring ausgeführten Untersuchungen sei Folgendes entnommen: *p*-Dinitro- $\beta$ - $\beta$ -dibenzylpyridin,  $C_{19}H_{15}N_3O_4$ , wird durch Nitriren aus Dibenzylpyridin erhalten, bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 144—146°, liefert bei der Oxydation *p*-Nitrobenzoësäure, giebt ein Nitrat (160—162°), Chlorhydrat (121—123°), Platinsalz (225—226°), Pikrat (175—177°), Jodmethylat resp. -äthylat (190 bis 193° resp. 167—173°) und wird reducirt zu *p*-Diamido- $\beta$ - $\beta$ -dibenzylpyridin vom Schmp. 155—157°, dessen Chlorhydrat,  $C_{19}H_{19}N_3 \cdot 3 HCl$ , noch nicht bei 250° schmilzt. — Aus Cuminaldehyd und Benzoylpiperidin entstehen bei 235—240° Cymol, Cuminylpyridin, welches in der Fraction 240—250° [110 mm] enthalten ist, Tricuminylpyridin,  $C_{36}H_{41}N$ , vom Schmp. 299—302° und  $\beta\beta$ -Dicuminylpyridin,  $C_5H_3N(CH_2C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2$ , in Tafeln vom Schmp. 76—77°; letzteres liefert die Salze  $RHCl$  (182—183°),  $R \cdot C_6H_3N_3O_7$  (111 bis 113°),  $R_2H_2PtCl_6$  (230—236° u. Zerf.),  $R_2H_2HgCl_4$  (128—130°),  $R_2H_2CdCl_4$  (143—145°),  $RCuH(C_2H_3O_2)_3$  (160—170°),  $R \cdot CH_3J$  (173—174°),  $RC_2H_5J$  (168—169°),  $R \cdot CH_3Cl$  ( $RCH_3Cl$ ) $_2PtCl_4$  (216 bis 219° u. Zerf.). Die Base wird oxydirt durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu  $\beta\beta$ -Dibenzoylpyridindi-*p*-carbonsäure,  $C_5H_3N(COC_6H_4CO_2H)_2$ , welche gegen 308° unter Zerfall und theilweiser Sublimation schmilzt, und die Salze  $ACa + H_2O$ ,  $ACu$  und  $AAg_2$  liefert; letzteres giebt bei der Destillation  $\beta\beta_1$ -Dibenzoylpyridin (s. oben). Auf analogem Wege wurden aus den 3 Toluylaldehyden gewonnen Di-*p*-[resp. -*m*-, resp. -*o*-]xylylpyridin,  $C_{21}H_{21}N$ , vom Schmp. 108.5° [65—66.5°, 40.5°], welche folgende Salze lieferten:  $RHCl$ , Schmp. 180—182° [165—166°, 191—194°],  $R_2H_2PtCl_6$ , Schmp. 252—255° [185—186°<sup>1)</sup>, 171—174°],  $RC_6H_3N_3O_7$ , Schmp. 156—158° [116—117°, 182—183°],  $R \cdot CH_3J$ , Schmp. 137° [105—107°, 152—153°],  $RC_2H_5J$ , Schmp. 148—150° [109—109.5°, 148—149°]. Gabriel.

**Ueber Dehydrogenisation hydrirter Benzolcarbonsäuren**, von A. Einhorn und R. Willstätter (*Lieb. Ann.* 280, 88—95). Durch Erhitzen mit der theoretischen Menge (d. h. 6 resp. 4 Atomen) Brom auf 200° können Hexa- und Tetrahydroterephthalsäure in Terephthalsäure, sowie Hexa- und Tetrahydro-*p*-toluylsäure (vergl. d. folg. Abhandlung) in *p*-Toluylsäure mit sehr befriedigender Ausbeute übergeführt werden. Weniger gute Resultate wurden mit *o*- und *m*-Hexahydrotoluylsäure erhalten. Gabriel.

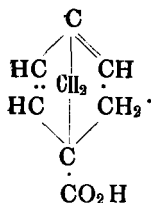
**Ueber die *p*-Methylendihydrobenzoësäure**, von A. Einhorn und R. Willstätter (*Lieb. Ann.* 280, 96—159). Wenn man *p*-Me-

1) Nach Verjagen der 2.5 Mol. Krystallwasser.

thylendihydrobenzoësäure  $C_8H_8O_2$  oder die durch gemässigte Reduction aus ihr erhaltenen ungesättigten Säuren  $C_8H_{12}O_2$  (vergl. *diese Berichte*, 26, 2009) mit Alkohol und Natrium behandelt, so bildet sich eine ölige Säure  $C_8H_{14}O_2$  (A), welche im Hinblick auf die der Methylendihydrobenzoësäure zugeschriebene Constitution als Hexahydro-*p*-toluylsäure anzusprechen war:

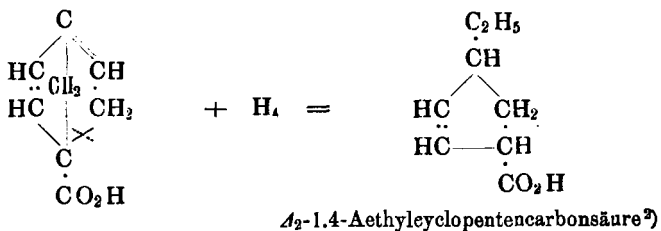
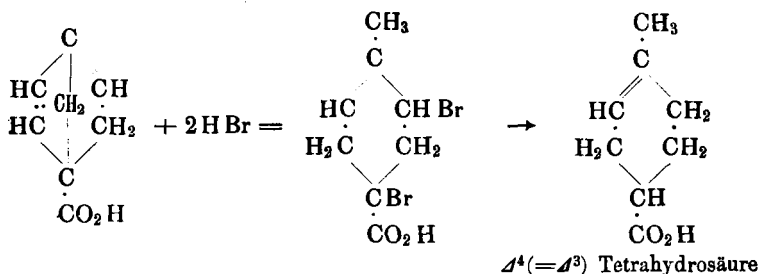


Nun muss letztere in 2 Formen (cis und trans) existiren: in der That hat Markownikoff (*diese Berichte*, 25, 3355) durch directe Hydri- rung der *p*-Toluylsäure eine feste Hexahydrosäure erhalten und als Nebenproduct eine flüssige Säure, welche jedoch nach den Unter- suchungen der Verff. zwar isomer aber von der obigen Säure (A) durchaus verschieden ist. Demnach sind die Vermuthungen (*diese Berichte*, 26, 2009, 2914, Note), welche sich aus der obigen Consti- tution der Methylendihydrobenzoësäure für die Structur der aus ihr erhaltenen Hydrosäuren herleiten, unrichtig. Es zeigte sich ferner, dass auch die  $\Delta_1$ -Tetrahydro-*p*-toluylsäure, welche aus *p*-Toluylsäure gewonnen wird, (vergl. d. folg. Abhdlg.) und nur in einer Form exis- tiren kann, von der aus Methylendihydrobenzoësäure gewonnenen sogen. Tetrahydro-*p*-toluylsäure (Schmp. 47°) völlig verschieden ist; die bisher angenommene Constitutionsformel der Methylendihydro- benzoësäure muss also falsch sein. Zu dieser Formel hatte aber der von Einhorn und Tahara sicher constatirte Uebergang in *p*-Toluyl- säure durch Addition und darauf folgende Abspaltung von 2HBr ge- führt: bestimmt musste daher das Dihydrobromid der Ausgangsver- bindung, welche ungesättigt ist, der Reihe hydrirter *p*-Toluylsäuren angehören. Auf Grund dieser Ueberlegung wurde das Dihydrobromid mit Zinkstaub und Eisessig in eine ungesättigte Säure verwandelt, und diese mit Natrium und Amylalkohol reducirt; hierbei entstand in der That eine mit Markownikoff's flüssiger Hexahydro-*p*-toluyl- säure identische Säure. Somit ist die mit der alten Formel der Me- thylendihydrobenzoësäure unvereinbare Thatsache festgestellt, dass durch verschiedene Methoden der Reduction zwei Säuren  $C_8H_{14}O_2$  entstehen, die ganz verschiedenen Reihen angehören. Verff. nehmen daher an, dass die Methylendihydrobenzoësäure das Methylen nicht an einen sondern an zwei Kohlenstoffe des Ringes gebunden enthält und zwar wahrscheinlich im Sinne der nachstehenden Formel:



Infolge der Tendenz des quaternären Kohlenstoffs,

eine der 4 Bindungen zu lösen, können 2 verschiedene Spaltungen eintreten, nämlich, entweder indem der Brückenkohlenstoff zu Methyl wird d. h. Hydroderivate der *p*-Toluylsäure entstehen (wie z. B. durch Einwirkung von HBr, vielleicht auch von Br<sub>2</sub>) oder indem der Sechsring gesprengt wird durch Aufnahme von Wasserstoff unter Bildung eines äthylirten und carboxylirten Fünfrings<sup>1)</sup>. Die betreffenden Reactionen sind nachstehend formulirt:



Verf. weist schliesslich auf die Beziehungen hin, welche diese neuen Formeln zu den von Breot (*diese Berichte* 26, 3017) für den Campher etc. vorgeschlagenen aufweisen, und dass Tropiliden (vergl. *diese Berichte* 23, 1338; 24, 3115) vermuthlich die Constitution einer entcarboxylirten Methylendihydrobenzoësäure besitzt. — Aus dem experimentellen Theile der Abhandlung sei unter Hinweis auf *diese Berichte* 26, 328 u. 2009 Folgendes angeführt.

<sup>1)</sup> Stellungsbezeichnung:  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ 3 \quad 5 \\ | \quad | \\ 2 \quad 1 \end{array} \text{CO}_2\text{H}$

<sup>2)</sup> Existirt in 2 geom. Isomeren: *T*<sub>α</sub> entsteht in der Kälte; *T*<sub>β</sub> wurde nur einmal bei der Reduction in der Wärme rein erhalten.

*Säuren der 1.4-Aethylcyclopentancarbonsäurereihe.*

$\Delta$  2.4-*p*-Methylendihydrobenzoësäure giebt ein Amid  $C_8H_9NO$  (125<sup>o</sup>) und ein Tetrabromid (174—175<sup>o</sup>). *Ta*- $\Delta$ <sub>2</sub>-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure  $C_8H_{12}O_2$  Sdp. 250—253<sup>o</sup> (d. i. die früher als Tetrahydrotoluylsäure I bezeichnete Verbindung; l. c.) liefert ein Amid vom Schmp. 158<sup>o</sup>, während die ebenfalls flüssige isomere *T* $\beta$ -Säure ein Amid vom Schmp. 185<sup>o</sup> giebt.  $\Delta$ <sup>1</sup>-1,4-Aethylcyclopentencarbonsäure (d. i. die früher als Tetrahydrotoluylsäure II bezeichnete Verbindung l. c.) bildet sich 1. durch Reduction der *p*-Methylendihydrobenzoësäure mit Natriumamalgam, 2. durch Einwirkung von Alkali auf  $\Delta$ <sup>2</sup>-Säure, 3. aus der Aethylcyclopentancarbonsäure (s. u.) durch Einführung von 1 Atom Brom und Abspaltung von HBr mittels Chinolins und schmilzt bei 47—50<sup>o</sup>. — 1,4-Aethylcyclopentancarbonsäure  $C_8H_{14}O_2$  aus der  $\Delta$ <sup>2</sup>-Aethylcyclopentencarbonsäure durch Reduction mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlensäure oder mit Jodwasserstoffsäure bei 200<sup>o</sup> oder durch Reduction ihres Hydrobromids mit Zinkstaub und Eisessig; die Säure  $C_8H_{14}O_2$  siedet bei 245—248<sup>o</sup>, giebt ein Amid vom Schmp. 195<sup>o</sup>, einen Methylester vom Sdp. 200—202<sup>o</sup> und liefert, nach Volhard's Methode (*diese Berichte* 21, Ref. 4) bromirt, 1,4- $\alpha$ -Bromäthylcyclopentancarbonsäure  $C_8H_{13}O_2Br$  in Nadeln vom Schmp. 94<sup>o</sup>.

*Hydrirte p-Toluylsäuren aus Methylendihydrobenzoësäure.*

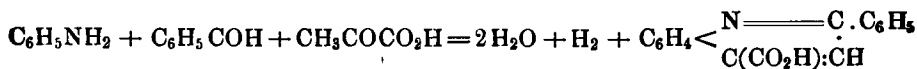
$\Delta$ <sup>3</sup>-Dibromtetrahydro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 153<sup>o</sup> (s. *diese Berichte*, 26, 331) wird durch Zinkstaub und Eisessig zu einer  $\Delta$ <sup>3</sup>-Tetrahydrosäure (Sdp. 243—245<sup>o</sup>) und diese durch weitere Hydrirung zu einer flüssigen Hexahydrosäure reducirt, welche ein Amid  $C_8H_{15}NO$  vom Schmp. 176—178<sup>o</sup> ergiebt, also mit Markownikoff's flüssiger *T* $\beta$ -Hexahydro-*p*-toluylsäure identisch ist, deren Amid bei 173—175<sup>o</sup> schmilzt. Gabriel.

Ueber einige Verbindungen der Reihe hydrirter *p*-Toluylsäuren, von A. Einhorn und R. Willstätter (*Lieb. Ann.* 280, 159—165). Aus Hexahydro-*p*-toluylsäure (Markownikoff, und Serebrjakoff, (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 76) wurde  $\alpha$ -Bromhexahydro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 71—72<sup>o</sup> erhalten und diese durch siedendes Chinolin in  $\Delta$ <sup>1</sup>-Tetrahydro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 132<sup>o</sup> verwandelt, deren Amid bei 148<sup>o</sup> schmilzt. Die bromirte Säure schmilzt also 22—23<sup>o</sup> niedriger als die mit ihr isomere Bromäthylcyclopentancarbonsäure (vergl. d. vorang. Ref.). Gabriel.

Ueber  $\alpha$ -Alkylinchoninsäuren und  $\alpha$ -Alkylochinolin, von O. Doebner [Dritte Abhandlung]<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Zweite Abhandlung (siehe *diese Berichte* 22, Ref. 23).

I. Ueber Carboxyl- und Hydroxylderivate der  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure, von H. Fettback (*Lieb. Ann.* 281, 1—15). Um den Einfluss, welchen der Eintritt saurer Atomgruppen in das Molekül des Anilins auf den Verlauf der  $\alpha$ -Alkylcinchoninsäuresynthese:

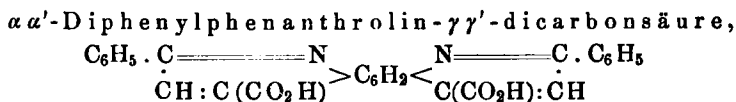


Benzaldehyd Brenztraubens.

ausübt, hat Verf. statt des Anilins die drei Amidobenzoësäuren sowie *o*- und *m*-Amidophenol angewandt; dabei hat sich ergeben, dass nur aus *o*-Amidobenzoësäure und den beiden Amidophenolen nicht aber aus *m*- und *p*-Amidobenzoësäure Cinchoninsäurederivate entstehen.

1) Aus *o*-Amidobenzoësäure wurde erhalten Bz-1-Carboxyl-Py- $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure ( $\alpha$ -Phenylchinolin-bz-1-py-2-dicarbonensäure) in mikroskopischen Nadeln, über 300° unter Zerfall schmelzend, (Salze: AAg, A<sub>2</sub>Mg + H<sub>2</sub>O). — 2) Aus *m*-Amido- resp. *p*-Amidobenzoësäure entstand je ein indifferenten Körper, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (Schmp. über 300° unter Zerfall). — 3) Aus *o*-Amidophenol wurde  $\alpha$ -Phenyl-*o*-oxycinchoninsäure, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>, in gelben Nadeln vom Schmp. 247° erhalten, welche die Salze AAg, A<sub>2</sub>Cu + CuO + H<sub>2</sub>O, A<sub>2</sub>Ca + H<sub>2</sub>O giebt und durch Destillation  $\alpha$ -Phenyl-*o*-oxychinolin (aus Holzgeist in Tafeln vom Schmp. 59°) liefert. — 4) Aus *p*-Amidophenol gewinnt man  $\alpha$ -Phenyl-*p*-oxycinchoninsäure, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, in Nadelchen vom Schmp. über 320° (Salze: A<sub>2</sub>Pb + 2 H<sub>2</sub>O, A<sub>2</sub>Ca + H<sub>2</sub>O, A<sub>2</sub>Cu), welche durch Destillation  $\alpha$ -Phenyl-*p*-oxychinolin in Nadeln vom Schmp. 218° ergibt.

II. Ueber Amidoderivate der  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure, von E. Ferber (*Lieb. Ann.* 281, 15—24). Unterwirft man *m*-Phenylendiamin der Einwirkung von Brenztraubensäure und Benzaldehyd, so vollzieht sich die Alkylcinchoninsäurecondensation (vergl. die vorangeh. Abhandlg.) an beiden Amidgruppen, indem



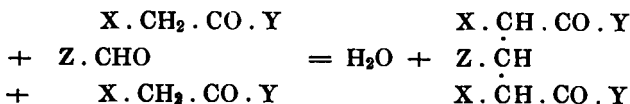
(= C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) entsteht. Die Reaction beschränkt sich dagegen auf eine Amidgruppe, wenn man die Wasserstoffatome der anderen durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzt hatte.

1) Die aus *m*-Phenylendiamin gewonnene Dicarbonensäure, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (braunrothe Nadelchen vom Schmp. 235°) giebt die Salze: AAg<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>Zn + H<sub>2</sub>O, A<sub>2</sub>Mg + MgO und liefert mit Natronkalk destillirt  $\alpha\alpha'$ -Diphenylphenanthrolin, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, (Oel). 2) Aus *m*-Amidodimethylanilin erhält man  $\alpha$ -Phenyl-*m*-dimethylamidocinchoninsäure, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in rothgelben Nadeln vom Schmp. 275° (unter

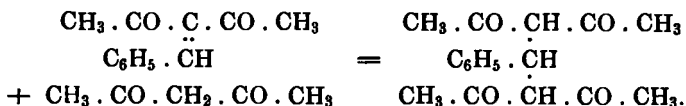
Zerfall), welche die Salze:  $A_2Ag$ ,  $A_2Pb + H_2O$ ,  $A_2Zn + 2\frac{1}{2} H_2O$ ,  $A_2Cu + H_2O$  und bei der Destillation  $\alpha$ -Phenyl-*m*-dimethylamidochinolin, (Syrup) ergibt, das in Gestalt seiner Salze:  $(C_{17}H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6 + 1.5 H_2O$ ,  $(C_{17}H_{16}N_2)_2H_2Cr_2O_7$  und  $C_{17}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (Schmp. 180°) analysirt wurde.

Gabriel.

1. 5-Diketone, von E. Knoevenagel (*Lieb. Ann.* 281, 25 bis 126). Verf. hat die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bereits in *diesen Berichten* 26, 1085 und 1951 mitgeteilt. Bezüglich der Gewinnung der 1.5-Diketone sei aus dem theoretischen Theile der Abhandlung Folgendes nachgetragen: Die Condensation der Aldehyde mit Ketoverbindungen zu 1.5-Diketonen:



wird durch sämmtliche primäre und secundäre Amine — bei Fettaldehyden auch zum Theil durch aromatische Amine — herbeigeführt, und zwar genügt meist weniger Amin ( $\frac{1}{100}$  Mol.) als Hantzsch anwandte; am zweckmässigsten bedient man sich des Diäthylamins oder Piperidins. Ferner hat sich gezeigt, dass man sich derselben Basen statt des Natriumäthylates bedienen kann, um 1.5-Diketone durch Anlagerung von Körpern, welche saure Methylenwasserstoffe enthalten, an ungesättigte Körper herzustellen: z. B.



Im experimentellen Theile der Abhandlung, welchen Verf. gemeinsam mit A. Klages, H. Schmidt, H. Vieth und R. Werner ausgeführt hat, werden folgende Körper beschrieben: Ketophenyl-

parakophenon<sup>1)</sup>,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot \overset{\cdot}{C}H \text{---} \overset{\cdot}{C}O$   
 $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot O \cdot \overset{\cdot}{C}O$  bildet sich beim Einleiten

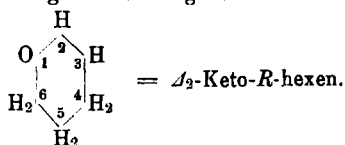
von HCl in Benzoylbrenztraubensäureester und Benzaldehyd, schmilzt bei 212° unter Zerfall, giebt bei 230° CO, CO<sub>2</sub> und Benzylidenacetophenon, und liefert mit Natriumalkoholat und Desoxybenzoïn zusammengebracht Desoxybenzoïn-benzylidenacetophenon,  $C_6H_5COCH_2CH(C_6H_5)COC_6H_5$ , vom Schmp. 189°, welches durch salzsaures Hydroxylamin bei 140—150° in  $\alpha\beta\beta'\gamma$ -Tetraphenylpyridin (Nadeln vom Schmp. 179°), bei 100° dagegen in das Oxim,  $C_{29}H_{25}O_2N$ , (Schmp. 212°) übergeht und bequemer aus Desoxybenzoïn und Benzylidenacetophenon (+  $NaC_2H_5O$ ) bereitet werden kann. — Aus Benz-

<sup>1)</sup> So genannt im Hinblick auf den Ketophenylparakonsäureester, *diese Berichte* 26, 2144.

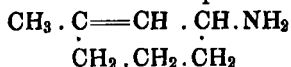


aldehyd und Benzoylbrenztraubensäureester (+ Diäthylamin oder Piperidin, vergl. Einleitung) entsteht Benzylidendi-benzoylbrenztraubensäureester,  $C_{31}H_{26}O_8$ , vom Schmp.  $162^\circ$ , der schon durch kochendes Wasser in Benzoylbrenztraubensäureester und Ketophenylparakophenon zerfällt. — Benzylidendi-benzoylessigester,  $C_6H_5CH[CH(COC_6H_5)CO_2C_2H_5]_2$ , vom Schmp.  $95^\circ$ , liefert mit Hydroxylamin bei  $120 - 130^\circ$   $\alpha\alpha'\gamma$ -Triphenyl- $\beta\beta'$ -dicarboxäthylpyridin,  $C_{29}H_{25}O_2N$ , vom Schmp.  $146^\circ$ . — Methylendibenzoylessigester,  $CH_2[CH(COC_6H_5)CO_2C_2H_5]_2$ , schmilzt bei  $86^\circ$ . — Acetessigester und Benzylidenacetophenon geben mit Natriumäthylat zusammengebracht, statt des erwarteten Diketons das um  $1 H_2O$  ärmere 3.5-Diphenyl-6-carboxäthyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen<sup>1)</sup>,  $C_{21}H_{20}O_3$ , (Schmp.  $109^\circ$ ), aus welchem mit Salzsäure bei  $160^\circ$  3.5-Diphenyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen (Schmp.  $70 - 72^\circ$ ) entsteht. — *p*-Cinnamylanisol condensirt sich mit Desoxybenzoïn zu Desoxybenzoïn-*p*-cinnamylanisol,  $C_{30}H_{27}O_3$ , vom Schmp.  $207^\circ$ , mit Malonester zum Körper,  $C_{19}H_{18}O_6$ , vom Schmp.  $166^\circ$  (unter Zerfall) und mit Benzylecyanid zu einem Körper, der durch Verseifung eine Verbindung  $C_{24}H_{22}O_4$  (Schmp.  $201^\circ$ ) ergibt. — Desoxybenzoïn-benzylidenacetessigester,  $C_{27}H_{26}O_4$ , vom Schmp.  $123^\circ$  giebt 1) mit Hydroxylamin das bei  $150$  bis  $155^\circ$  unter Zerfall schmelzende Oxim,  $C_{27}H_{25}O_3N$ , der nachstehenden Ketoverbindung; 2) mit Salzsäuregas 3.4.5-Triphenyl-6-carboxäthyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen,  $C_{27}H_{24}O_3$ , vom Schmp.  $184^\circ$ , welches durch Kochen mit alkoholischem Kali (etwas weniger als 2 Molekülen) in  $CO_2$  und  $C_{24}H_{20}O$  (Iso-3.4.5-Triphenyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen) vom Schmp.  $138^\circ$  zerfällt, dessen Oxim,  $C_{24}H_{21}ON$ , bei  $120^\circ$  schmilzt. Man erhält denselben bei  $138^\circ$  schmelzenden Körper,  $C_{24}H_{20}N$ , gemischt mit einer bei  $123^\circ$  schmelzenden Substanz, wenn Benzylidenacetessigester und Desoxybenzoïn mit genau einem Mol. Kali gekocht werden: dies Gemisch verwandelt sich durch nochmaliges Kochen mit Alkali in ein Isomeres, 3.4.5-Triphenyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen vom Schmp.  $186^\circ$ , dessen Oxim,  $C_{24}H_{21}ON$ , bei  $209^\circ$  schmilzt. Beide Kethexene liefern bei der Destillation mit Chlorzink *v*-Triphenylbenzol vom Schmp.  $150 - 155^\circ$ . Aus Benzylidenacetessigester, Desoxybenzoïn und Ammoniak wurde ein Körper,  $C_{27}H_{27}NO_2$ , vom Schmp.  $170^\circ$  erhalten. — 3-Methyl-5-phenyl-4.6-dicarboxäthyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen vom Schmp.  $86^\circ$  aus Benzylidendiacetessigester (vgl. l. c. 1088) liefert ein Oxim,  $C_{19}H_{23}O_5N$ .

1) Stellungenbezeichnung nach Maassgabe des Schemas:



vom Schmp. 173°. — Benzylidenacetylaceton,  $C_6H_5CH:C(COCH_3)_2$ , wird als Oel vom Sdp. 185—188° [15 mm] erhalten, wenn sein Chlorhydrat vom Schmp. 104—105° (aus Acetylaceton, Benzaldehyd und HCl darstellbar) im Vacuum erhitzt wird. Benzylidendiacylaceton,  $C_6H_5CH[CH(COCH_3).COCH_3]_2 = C_{17}H_{20}O_4$ , vom Schmp. 166° wird 1) durch Hydroxylamin in einen Körper ( $= C_{17}H_{20}O_4 + NH_3O - 2H_2O?$ ), vom Schmp. 145°, 2) durch Phenylhydrazin in einen Körper ( $C_{17}H_{20}O_4 + C_6H_5N_2 - 2H_2O?$ ), vom Schmp. 177° und 3) durch kochende Kalilauge in 3-Methyl-5-phenyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen vom Schmp. 35—36° und Sdp. 202—202<sup>05</sup> [30 mm] verwandelt. Letzteres kann auch aus der oben erwähnten 4.6-Dicarboxäthylverbindung vom Schmp. 86°, sowie aus Acetessigester-benzylidenacetylaceton,  $C_{18}H_{22}O_5$ , vom Schmp. 156° durch Kochen mit Kali gewonnen werden und liefert ein Oxim,  $C_{13}H_{15}ON$ , vom Schmp. 115°. Durch Salzsäuregas wird Benzylidendiacylaceton unter Austritt von 2  $H_2O$  in einen Körper,  $C_{17}H_{16}O_2$ , vom Schmp. 152° übergeführt. — Desoxybenzoïn-benzylidenacetylaceton,  $C_{26}H_{24}O_3$ , (Schmp. 191—192°) wird durch Hydroxylaminchlorhydrat bei 100° zu einem Monoxim vom Schmp. 205°—206°, und durch weniger als 1 Mol. Natriumalkoholat zu 3.4.5-Triphenyl-6-acetyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen (Schmp. 221°) umgesetzt; wendet man dagegen etwa 3 Mol. Natriumäthylat an, so entsteht (neben Essigsäure) das oben beschriebene 3.4.5-Triphenylketohehexen vom Schmp. 186°. — Styrylidendiacetessigester,  $C_6H_5CH:CH.CH:[CH(COCH_3)CO_2C_2H_5]_2$ , vom Schmp. 160—161° wird 1) in Alkohol durch Salzsäure zu 3-Methyl-5-styro-4.6-dicarboxäthyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen vom Schmp. 127° condensirt und 2) durch trockene Salzsäure gleichzeitig condensirt und gespalten zu 3-Methyl-5-styro- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen,  $C_{15}H_{16}O$ , vom Schmp. 56° und Sdp. 243° [10 mm], dessen Oxim bei 176—177° schmilzt. — Methylendiacetessigester,  $CH_2[CH(COCH_3)CO_2C_2H_5]_2$ , ein Oel, giebt mit Ammoniak Dihydrolutidindicarbonester vom Schmp. 174—176° (*diese Berichte* 21, 2740) und condensirt sich durch Salzsäure (in Aether) oder durch Dampfdestillation zu 3-Methyl-4.6-dicarboxäthyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen, einem Oel, welches bei 190—205° [21 mm] unter starker Zersetzung siedet und beim Verseifen mit Wasser 3-Methyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen liefert. Dieses ist mit Hagemann's Verbindung  $C_7H_{10}O$  (*diese Berichte* 26, 876) aus Methylenjodid und Natracetessigester identisch, liefert ein Oxim vom Schmp. 63° (nach H. bei 88—89°), und wird durch Erhitzen mit Ammoniumformiat in Tetrahydro-*m*-toluidin verwandelt (ähnlich wie Campher in Bornylamin übergeht). Die Tetrahydrobase



siedet bei 152—155° und liefert ein Platinsalz (Schmp. ca. 280° unter Zerf.), einen Harnstoff (176°) und einen Phenylsulfoharnstoff (122°). — Aethylidendiacetessigester,  $\text{CH}_3\text{CH}[\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ , vom Schmp. 79—80°, geht durch kalte Säuren oder Alkalien oder durch Vacuumdestillation in 3.5-Dimethyl-4.6-dicarboxäthyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , über, welches bei 225—230° [35 mm] unter starkem Zerfall siedet, und dessen Oxim,  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , vom Schmp. 175°, nicht aus dem Keton, sondern direct aus dem Aethylidendiacetessigester erhalten wird. Das Ketohexen,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , giebt 1) mit *Brom* ein Dibromid, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur (völlig bei 120°) Bromwasserstoff verliert und eine bei 148° schmelzende, bei 258° [30 mm] siedende Substanz liefert, die zu Dimethyloxyisophtalsäure (Nadeln vom Schmp. 228°) verseift wird; 2) bei der *Verseifung* 3.5-Dimethyl- $\Delta_2$ -keto-*R*-hexen<sup>1)</sup>,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ , vom Sdp. 211° und ein bei 155—156° [20 mm] siedendes Gemisch zweier Monocarbonsäuren desselben. Das genannte 3.5-Dimethylketo-*R*-hexen wird a) durch *Hydroxylamin* in das Oxim,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$  (Schmp. 72—74°, Sdp. 140—141° bei 19 mm; Benzoylproduct  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$  vom Schmp. 126°), b) durch *Phenylhydrazin* in das Hydrazon vom Schmp. 76—78°, c) durch *Benzaldehyd* und Natronlauge in die Benzylidenverbindung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}:\text{CHC}_6\text{H}_5$  vom Schmp. 102° (99° nach Garelli, *diese Ber.* 26, Ref. 603), d) durch *Brom* etc. in Tetrahydro-*s*-xylenol (ebenda 1951) und e) durch Erhitzen mit *Ammoniumformiat* in Tetrahydro-*s*-xylidin,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$  (Sdp. 80—95° bei 20 mm), und dessen Formylderivat (Sdp. 156—158° bei 18 mm) verwandelt. Das Tetrahydroxylidin liefert die Salze  $\text{R} \cdot \text{HCl}$  (Schmp. 140—150°),  $\text{R}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Zersetzungspunkt ca. 260°), ferner einen Harnstoff,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (185°), und einen Phenylsulfoharnstoff,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$  (172°).

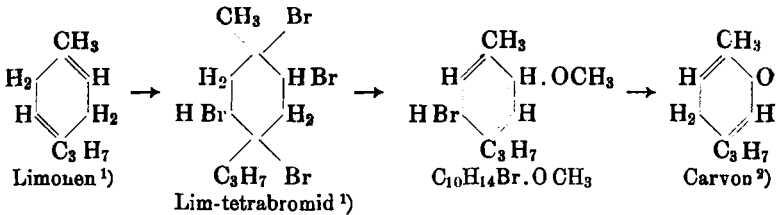
Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach; 30. Abhdlg<sup>2)</sup> (*Lieb. Ann.* 281, 127—147). Verf. nimmt im Anschluss an seine früheren Arbeiten (*diese Berichte* 24, Ref. 735, 25, Ref. 741) die Untersuchung der Halogenverbindungen zum Zweck der Constitutionsbestimmungen in der Terpenreihe wieder auf. — Die Zersetzung des krystallisirten Limonentetrabromids durch alkoholisches Kali (vgl. l. c.) hatte ein Monobromid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}$ , ergeben, das jedoch stets Sauerstoff enthielt; dieser Körper ist offenbar ein unreines Aethoxyderivat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ : in der That lässt sich, wenn man statt alkoholischen Kalis Natriummethylat an-

<sup>1)</sup> Ist identisch mit dem von Hantzsch bei der Spaltung des Hydrocollidindicarbonsäureesters mit Salzsäure erhaltenen Nebenproducte  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ , *diese Berichte* 15, 2915.

<sup>2)</sup> 29. Abhandlung siehe weiter oben.

wendet, eine Verbindung  $C_{10}H_{14}Br \cdot OCH_3$  (Sdp. 137—140° bei 14 mm,  $d = 1.251$ ,  $n_D = 1.51963$  bei 18°, also f.  $C_{11}H_{17}BrO$   $\equiv$  ber.  $M = 59.40$ , gef. 59.49) erhalten. Sie verwandelt sich durch Eisessigbromwasserstoff in Dipententetrabromid, wird mit Natrium in Alkohol reducirt zu Carveolmethyläther,  $C_{10}H_{16}OCH_3$  (Sdp. 210—212°,  $d_{18^\circ} = 0.9065$ ,  $n_D = 1.47586$ , also f.  $C_{11}H_{18}O$   $\equiv$  ber.  $M = 51.53$ , gef. 51.63), welcher activ ist und durch Chromsäure zu inactivem Carvon oxydirt wird; somit ist ein neuer Uebergang vom Limonen zum Carvon gefunden. Verf. formulirt die Uebergänge vorläufig, wie folgt:



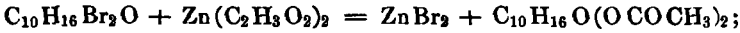
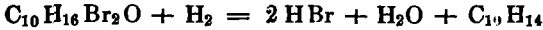
Offenbar hat sich das angewandte, feste und nicht das daneben auftretende flüssige Limonentetrabromid auf normalem Wege, d. h. durch einfache Lösung der Doppelbindungen gebildet, da nur das feste Tetrabromid durch Zink und Eisessig glatt in Limonen zurückgeht. — Wie sich im Hinblick auf die oben beschriebenen Versuche erwarten liess, verliert das aus Terpeneol (Schmp. 35°) darstellbare Tribrom(1.2.4)-hexahydrocymol (*diese Berichte* 27, 400) beim Erwärmen mit Natriummethylat das gesammte Brom und liefert dabei ebenfalls Carveolmethyläther. — Verf. bemerkt schliesslich, dass seine Vermuthung (*diese Berichte* 26, 3072), die von ihm beschriebenen Dipentendijodhydrate entsprechen den v. Baeyer'schen Dibrom- und Dijodhydraten, sich nicht bestätigt hat. Bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Terpinhydrat entstehen fast lediglich die beiden über 70° schmelzenden Jodide,  $C_{10}H_{16}J_2$ , und nur kleine Mengen des unter 50° schmelzenden v. Baeyer'schen Jodids, welches Oppenheim (1862) gewiss nicht in Händen gehabt hat.

Gabriel.

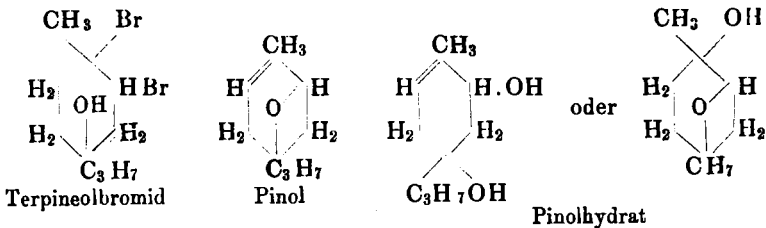
Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach; 31. Abhdlg. Ueber Pinol und dessen Ueberführung in Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt und von neuem Typus (*Lieb. Ann.* 281, 147—166). Das aus dem Terpeneoldibromid,  $C_{10}H_{17}Br_2OH$ , leicht darstellbare Pinol,  $C_{10}H_{16}O$ , hat Sdp. 183 bis 184°,  $d_{20^\circ} = 0.942$ ,  $n_D = 1.47145$ , d. h. für ein Oxyd,  $C_{10}H_{16}O$ ,  $\equiv$  ber.  $M = 45.21$ , gef. 45.13. — Aus Pinoldibromid wird mit Zinkstaub und Eisessig hauptsächlich das Acetat des Pinolglycols und daneben Cymol erhalten gemäss den Gleichungen:

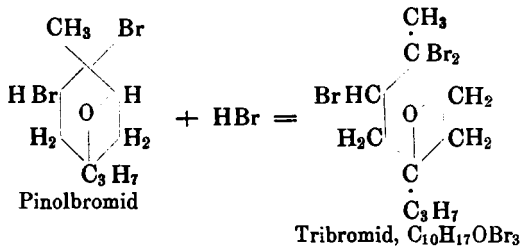
1) vgl. dagegen v. Baeyer, *diese Berichte* 27, 436.

2) Siehe ebenda 814.



es findet also, trotzdem die beiden Bromatome des Pinoldibromids benachbart stehen, entgegen v. Baeyer's Regel (*diese Berichte* 27, 443, 26, 2563) Acetatbildung statt, allerdings nur, wenn die Reducation in der Wärme erfolgt: dagegen entsteht bei der Reducation in der Kälte im Sinne jener Regel Pinol, das gleichzeitig zu Terpeneol weiter reducirt wird. — Aus Pinoldibromid und Eisessigbromwasserstoffsäure entsteht ein Tribromid,  $C_{10}H_{17}OBr_3$ , in Nadeln resp. Prismen vom Schmp.  $160^\circ$  (unter Zerf.), welches mit dem früher (*diese Berichte* 24, Ref. 14) beschriebenen Tribromid identisch ist, dem nicht die l. c. aufgeführte Formel  $C_{10}H_{15}OBr_3$  zukommt. Das Tribromid giebt verschiedene Reducationsproducte je nach dem Reducationsmittel, nämlich 1) mit *Alkohol und Natrium* ein wesentlich bei  $220-230^\circ$  siedendes, noch nicht ganz einheitliches Oel, welches in Geruch und Zusammensetzung dem Bihydrocarveol sehr nahe steht und durch Chromsäure zu einem nach Carvon riechenden Oel oxydirt wird, also offenbar eine cyclische Verbindung und zwar der Carvongruppe darstellt; dagegen bildet sich, wenn das Tribromid 2) mit *Zinkstaub und Essigsäure* gekocht wird, ein mit einem wasserstoffreicheren Körper gemengtes Keton,  $C_{10}H_{16}O$ , vom Sdp.  $213-218^\circ$ ,  $n_D = 1.4636, 1.46405$ ;  $d_{23}^\circ = 0.9065, 0.912$ , welches amyacetatähnlich riecht, sich mit Natriumbisulfit schliesslich verbindet, ein flüssiges Oxim liefert, sich gegen Brom sowie Chamäleon wie eine ungesättigte Verbindung verhält und in Alkohol durch Natrium zu einem secundären Alkohol,  $C_{10}H_{18}O$ , (Sdp.  $218-220^\circ$ ,  $d_{21}^\circ = 0.91$ ,  $n_D = 1.47096$ , also für  $C_{10}H_{18}O$  ber.  $M = 47.15$ , gef.  $47.30$ ) reducirt wird, dem eine wasserstoffreichere Verbindung beigemischt ist. Dieser secundäre Alkohol ist sehr viscös, besitzt einen an Linalool und Terpeneol erinnernden Geruch und giebt mit Schwefelsäure erwärmt einen cineolartigen Geruch, der auf Umformung des Alkohols in ein Oxyd deutet. Diesen Eigenschaften nach erinnern der Alkohol und das zugehörige Keton an die aus Cineolsäure resp. Thujaketonsäure erhältlichen aliphatischen Ketone,  $C_8H_{14}O$  resp.  $C_9H_{16}O$ , und deren Derivate, zeigen also aliphatischen Typus. Verf. formulirt die in der Abhandlung erwähnten Körper vorläufig wie folgt:





Ein derartiges acyclisches Tribromid würde — wie beobachtet — durch Natrium und Alkohol unter HBr-Austritt in eine cyclische Verbindung der Carvonreihe zurückgehen und unter anderen Reducionsbedingungen eine aliphatische Verbindung geben können.

Gabriel.

**Untersuchungen über Phenylhydrazin. Einwirkung des Sauerstoffs und des Wassers; Bildung der Salze,** von Berthelot (*Compt. rend.* 119, 5—12). Phenylhydrazin selbst, sowie seine Lösung in Wasser oder Säuren absorbiren pro 1 Mol. Base 1 Atom Sauerstoff und geben dafür 1 Atom Stickstoff ab, indem gleichzeitig ein Oel von den Eigenschaften des Diphenylamins auftritt. Im Rohr bei 100° wird von reinem Phenylhydrazin 1.1—1.25 Atom Sauerstoff verschluckt und 1.6—1.7 Atom Stickstoff abgegeben, indem Harze entstehen. — Bei 20° lösen sich in Wasser bis zu 8 pCt. Base, in der Base dagegen bis zu 40—45 pCt. Wasser auf. Phenylhydrazinhydrat,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt bei 34.1°. (Die Base selber bei 17.5°, nicht 23°). Verf. hat die Bildungswärme desselben, sowie einiger Salze der Base bestimmt.

Gabriel.

**Ueber den Austausch der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Alkoholradicale,** von C. Matignon (*Compt. rend.* 119, 78—79). Enthält eine Prioritätsreclamation gegen Stohmann und Langbein (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 490, 1894) wegen des Gesetzes, dass ein Körper verschiedene Verbrennungswärme zeigt, je nachdem er ein Alkoholradical an Kohlenstoff oder an Stickstoff gebunden enthält. Vergl. hierzu die Bemerkungen Berthelot's (S. 79), welcher derartige Beziehungen schon früher angedeutet hat.

Gabriel.

**Ueber Picein, das Glycosid aus den Nadeln der Edeltanne (Pinus picea),** von Tanret (*Compt. rend.* 119, 80—83). Fein zerhacktes Tannenreisig wird mit natriumbicarbonathaltigem Wasser einige Augenblicke aufgekocht; nach 24 stündigem Stehen fällt man erst durch Bleiessig, dann mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung, sammelt nur die letzte Fällung, zersetzt sie mit Schwefelsäure, filtrirt, neutralisirt mit Magnesia und dampft zum Syrup ein. Letzterer wird noch warm in einem Drittel seines Gewichtes Magnesiumsulfat gelöst, dann mit Essigester ausgezogen. Wenn sich dieser durch Stehenlassen oder

Schütteln mit Natriumbicarbonat geklärt hat, hinterlässt er beim Verdunsten einen Rückstand, der mit warmem, absolutem Alkohol eine teigige Masse ergibt; sie hinterlässt beim Absaugen einen Rückstand, der aus siedendem Alkohol schöne seidenglänzende Nadeln von Picein,  $C_{14}H_{18}O_7 \cdot H_2O$ , ergibt. Derselbe löst sich in 1 resp. 50 Th. Wasser von 100 resp. 15°, in 534 resp. 33 Th. absolutem Alkohol bei 15 resp. 78° und in 123 Th. Essigester bei 15°, nicht in Chloroform und Aether, schmeckt bitter, hat  $\alpha_D = -84^\circ$  (in Wasser) und  $= -78^\circ$  (in 70 proc. Alkohol), schmilzt wasserfrei bei 194°, zerfällt durch Emulsin oder verdünnte Säuren unter Wasseraufnahme in Glucose und Piceol,  $C_8H_8O_2$ , giebt mit concentrirter Schwefelsäure nicht die Violetfärbung des Coniferins, sondern färbt sich schwach röthlich-braun, liefert ein Bleisalz,  $C_{14}H_{14}PbO_7$ , und ein krystallisiertes Acetylderivat,  $C_{14}H_{10}O_3(C_2H_3O_2)_4$ , vom Schmp. 170°. — Das krystallisirte Piceol,  $C_8H_8O_2$ , schmilzt bei 109°, löst sich in 100 [14] Th. Wasser von 15 [100]°, färbt sich mit Eisenchlorid violett, liefert die Verbindungen  $(C_8H_8O_2)BaO$  und  $C_8H_6O(C_6H_5CO \cdot O)$  vom Schmp. 134°, verhält sich also wie ein einwerthiges Phenol.

Gabriel.

**Einwirkung der Schwefelsäure auf Camphen**, von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* 119, 85—87). Lässt man in 1 Th. (durch Ausgleich) inactives Camphen  $\frac{1}{10}$  Th. Schwefelsäurehydrat unter Kühlung tropfen und giesst die Lösung nach 24 stündigem Stehen in Wasser, so werden die entstandenen Schwefelsäureverbindungen grösstentheils zerlegt: die von den ausgeschiedenen Antheilen (A.) abgeessene Mutterlauge liefert nämlich nach Absättigen mit Soda bei der Dampfdestillation als Hauptproduct das Borneol des inactiven Camphens in Krystallen vom Schmp. 210°; aus den Antheilen (A.) werden mit Dampf regenerirtes Camphen und etwas Borneol abgeblasen, während u. A. ein polymeres Camphen,  $C_{40}H_{32}$ , vom Schmp. 90—91° und Siedep. 322° zurückbleibt. Die Menge des letzteren steigt, wenn die Schwefelsäure schnell zugesetzt resp. ihre Menge erhöht wird.

Gabriel.

**Ueber die Bromderivate aus Perchloräthylen**, von A. Besson (*Compt. rend.* 119, 87—90). Wird Perchloräthylen,  $C_2Cl_4$ , mit Bromaluminium auf dem Wasserbade in einem indifferenten Gase erwärmt, dann das Product mit Wasser behandelt, filtrirt und die Oelschicht nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vacuum fractionirt, so kann man aus dem bis 100° übergegangenen Antheil durch Fractioniren unter Luft darin folgende Antheile gewinnen: 1.  $C_2Cl_3Br$  vom Siedep. 145—148°, schmilzt bei  $-12$  bis  $-13^\circ$  hat  $d = 2.02$  bei 15°, verbindet sich mit Brom im Sonnenlicht zu  $C_2Cl_3Br_3$ , welches im Vacuum sublimirbar ist, bei 178—180° unter Bromverlust schmilzt und  $d = 2.44$  bei 18° zeigt. 2.  $C_2Cl_2Br_2$  vom Siedep. 169—171°, vom

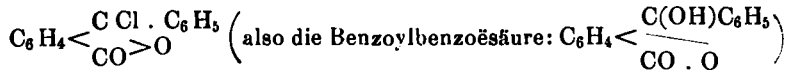
Schmp. 1—2°, und von der Dichte 2.35 bei 15°; es verbindet sich mit Brom allmählich zu  $C_2 Cl_2 Br_4$ , welches unzersetzt bei 150° im Vacuum sublimirt und bei 194—195° unter Zerfall schmilzt. Der Körper  $C_2 Cl_2 Br_2$  wird durch ozonisirten Sauerstoff verwandelt in  $CO Cl_2$ ,  $C_2 Cl_2 Br_4$  und eine Flüssigkeit, anscheinend  $CO Cl . CCl_2 Br$ , welche durch Wasser in eine im Vacuum sublimirbare Substanz  $Br_2 Cl C . COOH$  übergeht. 3.  $C_2 Cl Br_3$ , welches bereits von Denzel bereitet worden ist.

Gabriel.

**Ueber neue Organo - Metallverbindungen**, von G. Périer (*Compt. rend.* 119, 90—92). Verf. beschreibt im Anschluss an frühere Untersuchungen (*diese Berichte* 26, Ref. 538) eine Anzahl neuer Verbindungen der Formel  $R_2 Al_2 Cl_6$ , in welchen R = Acetanilid, Butylanilid, *p*-Acetoluid und *m*-Brom-*p*-acetoluid bedeutet, und welche aus den Componenten in Schwefelkohlenstofflösung als weisse krystalinische resp. körnige Massen erhalten werden.

Gabriel.

**Neue Derivate aus Benzylbenzoësäure**, von A. Haller und A. Guyot (*Compt. rend.* 119, 139—142). Wird zu einer Lösung resp. Aufschlammung von Benzoylbenzoësäure in Schwefelkohlenstoff Phosphorpentachlorid gegeben und dann unter 100° der Schwefelkohlenstoff und die Phosphorchloride abdestillirt, so verbleibt ein Oel, welches durch Wasser die ursprüngliche Säure regenerirt und in benzolischer Lösung mit Chloraluminium Diphenylphtalid,  $C_6 H_4 < \frac{C(C_6 H_5)_2}{CO} > O$ , ergibt. Verff. formuliren das ölige Chlorid:



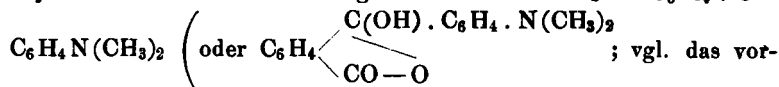
weil bei der Darstellung von Diphenylphtalid aus Phtalylchlorid, Benzol und einer unzureichenden Menge Chloraluminium als Nebenproduct Benzoylbenzoësäure auftritt, welche nur aus einem Chlorid obiger Constitution entstanden sein kann. — Wenn Benzoylbenzoësäure und Phosphortrichlorid, beide in Dimethylanilin gelöst, unterhalb 50° auf einander wirken, erhält man Dimethylamidodiphenylphtalid (aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 119°; Chlorhydrat  $C_{22} H_{19} NO_2 . HCl$  in Blättern) und ein öliges Nebenproduct. Letztgenanntes Phtalid wird durch Zink und Salzsäure oder durch Natriumamalgam (in Alkohol) reducirt zu Dimethylamidotriphenylmethan-*o*-carbonsäure,  $CO_2 H . C_6 H_4 . CH(C_6 H_5) C_6 H_4 N(CH_3)_2$ , (aus Xylol in Krystallen vom Schmp. 190°); sie condensirt sich durch concentrirte Schwefelsäure zu Dimethylamidophenylantranol,  $C_{22} H_{19} NO$ , welche aus Xylol in goldgelben Nadeln anschießt, die sich vor dem Schmelzen zersetzen.

Gabriel.

**Ueber Dimethyl- und Diäthylamidobenzoylbenzoësäure und Dimethylanilinphtalëin**, von A. Haller und A. Guyot (*Compt.*



rend. 119, 205—207). Aus Dimethylanilin, welches in Schwefelkohlenstofflösung mit Chloraluminium versetzt ist und Phtalsäureanhydrid erhält man die erstgenannte Säure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$



angeh. Ref.) in gelben Krystallen vom Schmp.  $199^\circ$ , deren Methyl-

ester bei  $128^\circ$  schmilzt, und welche durch Behandlung mit Dimethylanilin und Chlorphosphor O. Fischer's Dimethylanilinphthalin ergibt. Letzteres liefert bei der Reduction und darauf folgender Methylierung tetramethyldiamidotriphenylmethan-*o*-carbonsaures Methyl,  $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , welches als Chlorzinksalz in Krystallen erhalten wurde und bei der Oxydation mit Kaliumbichromat in Eisessig eine blaue, dann violette, schliesslich fuchsinrothe Färbung gab. Diäthylamidobenzoylbenzoëssäure vom Schmp.  $180^\circ$  wird analog der Methylverbindung hergestellt.

Gabriel.

Ueber ein neues Glucosan, das Levoglucosan, von Tanret (*Compt. rend.* 119, 158—161). Wird Picein im geschlossenen Gefäss mit 20 Th. Barytwasser 4 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt, dann die Lösung durch Kohlensäure von Baryt befreit, heiss filtrirt, das Piceol durch Schütteln mit Aether entfernt, die wässrige Flüssigkeit eingengt und dann mit siedendem Essigester ausgezogen, so lässt dieser beim Verdunsten Levoglucosan,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , zurück, welches man aus Wasser umkrystallisirt. Dasselbe Product erhält man auf ähnlichem Wege, aber schwieriger und nicht quantitativ, wenn man statt des Piceins Coniferin oder Salicin anwendet. Das Levoglucosan löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, in 24 Th. Essigester bei  $22^\circ$ , leicht in Aether, schmilzt bei  $178^\circ$ , zeigt  $\alpha_D = -66.5^\circ$  ( $-81.5^\circ$ ) in 10 [50] procentiger wässriger Lösung,  $\alpha_D = -70.5^\circ$  in Alkohol,  $-77.5^\circ$  in Essigester, hat  $d = 1.59$ , schmeckt schwach süss, krystallisirt orthorhombisch, gährt nicht mit Bierhefe, reducirt nicht Fehling'sche Lösung, wird durch Erwärmen mit verdünnten Säuren in gewöhnliche Glucose verwandelt, und giebt eine Acetylverbindung,  $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_3$ , in Nadeln vom Schmp.  $107-108^\circ$ ,  $\alpha_D = -45.5^\circ$  und eine Benzoylverbindung (annähernd  $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)_3$  entsprechend) als schwer lösliches weisses Pulver vom Schmp.  $194^\circ$ .

Gabriel.

Synthesen mittels des Cyanessigesters. Phenacylcyanessigester, von T. Klobb (*Compt. rend.* 119, 161—162). Aus Natriumcyanessigester und  $\omega$ -Bromacetophenon erhält man ätherlöslichen Diphenacylcyanessigester,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , als weisses Pulver (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $142^\circ$ ) neben

ätherlöslichem Phenacylcyanessigester,  $C_6H_5COCH_2 \cdot CH(CN)CO_2C_2H_5$  (aus Alkohol in Blättern vom Schmp.  $54^\circ$ ). Die beiden entsprechenden Methylester schmelzen bei  $195^\circ$  resp.  $54^\circ$ . Die diphenacylirten Ester geben mit Kali eine gelbe Lösung, die durch Säuren eine blaue Fällung liefert, während mit den Monophenacylverbindungen unter denselben Bedingungen eine dunkelblaue Lösung resp. rothe Fällung entsteht.

Gabriel.

**Terephthalyldicyanessigester** wird nach J. Locher (*Compt. rend.* 119, 162—165) erhalten, wenn man ätherische Lösungen von 1 Mol. Terephthalychlorid (Sdp.  $258—259^\circ$ , Schmp.  $77—78^\circ$ ) und 4 Mol. Natriumcyanessigester zusammenbringt und 24 Stunden stehen lässt. Dann filtrirt man die Masse ab, löst sie in Wasser und fügt Essigsäure hinzu, worauf der genannte Ester,  $C_6H_4[COCH(CN)CO_2C_2H_5]_2$ , ausfällt; er krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $179^\circ$ , liefert Salze mit 2 Äquivalenten Metall, wird durch Kochen mit Wasser in Terephthal- und Cyanessigsäure gespalten und liefert ein Dihydrazon,  $C_{30}H_{28}N_6O_4$ , in farblosen Krystallen vom Schmp.  $267$  bis  $268^\circ$  (vergl. das folg. Ref.).

Gabriel

**Isophthalyldicyanessigester** wird nach J. Locher (*Compt. rend.* 119, 274—276) analog der Paraverbindung (vergl. das vorangeh. Ref.) bereitet, bildet mikroskopische Nadeln vom Schmp.  $191—192^\circ$ , liefert Salze,  $C_{18}H_{14}R_2N_2O_6$  ( $R_2 = Ag_2, Cu, Fe, (NH_4)_2$ ), ein Dimethyl-derivat,  $C_{18}H_{14}(CH_3)_2N_2O_6$  (Nadeln vom Schmp.  $188^\circ$ , und ein Dihydrazon vom Schmp.  $260—261^\circ$ ).

Gabriel.

**Ueber den Fichtentheer**, von A. Renard (*Compt. rend.* 119, 165—166). Verf. hat aus dem genannten Producte 3.5 pCt. Wasser, 12 pCt. unter  $300^\circ$  siedende und 45 pCt. zwischen  $300—360^\circ$  siedende Kohlenwasserstoffe, 18 pCt. Phenole und 21.5 pCt. eines rethenreichen Pechs erhalten. Aus dem unter  $300^\circ$  siedenden Antheil liess sich ein Terpen,  $C_{10}H_{16}$ , isoliren, welches bei  $171—174^\circ$  siedete,  $d_{0^\circ} = 0.866$ ,  $\alpha_D = -19.1^\circ$  und den Brechungsindex 1.4785 besass, stark Sauerstoff absorbirte, ein Di- und Tetrabromid und ein Dichlorhydrat vom Schmp.  $49.5^\circ$  lieferte. Ausser diesem Terpen wurden aus der genannten Fraction Cymol und Hexahydrocymol isolirt.

Gabriel.

**Quantitative Zusammensetzung der Buchenholz- und Eichenholz-Kreosote**, von A. Béhal und E. Choay (*Compt. rend.* 119, 166—169). Buchenholztheerkreosot ist guajacolreicher als Eichenholztheerkreosot; letzteres ist wegen seines grösseren Gehaltes an Monophenolen specifisch leichter und ätzender als ersteres.

Gabriel.

**Synthese der Mesoxalsäure; mesoxalsaures Wismuth**, von H. Causse (*Compt. rend.* 119, 228—231). Man sättigt ein Gemisch von 100 ccm Salpetersäure ( $d = 1.39$ ) und 250 ccm gesättigter Kalisalpeterlösung mit Wismuthsubnitrat ab, erwärmt es  $\frac{1}{2}$  Stunde mit dem-

selben Salz auf 50°, versetzt das Filtrat mit  $\frac{1}{3}$  seines Volumens Glycerin und vertheilt es zu je 75 ccm auf Kolben von 150 ccm Inhalt, die man alsdann bis zum Beginn einer Gasentwicklung erwärmt. Die Reaction wird nach einiger Zeit sehr heftig, dann schwächt sie sich ab, während bald Wismuthmesoxalat,  $C_3H_5O_6Bi$  =  $(\begin{smallmatrix} \cdot CO_2 \\ \cdot CO_2 \end{smallmatrix} > C(OH)O \cdot) Bi^{III}$ , in mikroskopischen, rhomboïdalen Kryställchen sich abscheidet, die sich schon bei 50—60° bräunen. Schlämmt man das Salz in Wasser, welches etwas Natriumbicarbonat enthält, auf und leitet Schwefelwasserstoff ein, so entsteht die freie Säure, aus welcher die bei 164—165° schmelzende Hydrazinverbindung und die Salze  $C_3H_5O_6Ag_2$ ,  $C_3H_5O_6K \cdot 2H_2O$  und  $C_3H_5(SbO)KO_6 \cdot H_2O$  (rosettenförmig gruppirte Prismen) bereitet wurden. Gabriel.

**Ueber einige Derivate der propylirten Ammoniake**, von F. Chancel (*Compt. rend.* 119, 233—235). Propylidenpropylamin,  $C_3H_6 : N \cdot C_3H_7$ , aus Propionaldehyd und Propylamin, ist farblos, flüssig, riecht sehr unangenehm, siedet bei 102° (760 mm) und hat  $d_{0^\circ} = 0.84$ . Propylacetamid,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH C_3H_7$ , ist ein Syrup vom Sdp. 222—225°. Dipropylacetamid (aus Dipropylamin und Acetylchlorid) siedet bei 209—210°. Tetrapropylharnstoff riecht pfefferminzähnlich, siedet bei 258° [755 mm] und hat  $d_{0^\circ} = 0.905$ . Gabriel.

**Verbindungen des Borneols, des Camphers und des Chlorcamphers mit Chloraluminium**, von G. Perrier (*Compt. rend.* 119, 276—277). Die betreffenden Verbindungen sind sämmtlich nach der Formel  $R_2Al_2Cl_6$  ( $R : C_{10}H_{18}O$ ,  $C_{10}H_{16}O$ ,  $C_{10}H_{15}ClO$ ) zusammengesetzt, werden aus den Componenten bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff erhalten und krystallisiren in Blättchen, die sich an der Luft schnell zersetzen, und werden durch Wasser zerlegt. Gabriel.

**Ueber Isocampholsäure, eine neue Säure**, von Guerbet (*Compt. rend.* 119, 278—280). Wenn man zur Darstellung der Campholsäure (*Bull. soc. chim.* (3) 9, 426) das Gemisch von Campher, Natriumcampher und Natriumborneol auf 280—290° erhitzt, und aus der wässrigen neutralisirten Lösung des Reactionsproductes mit Kohlensäure die Campholsäure niedergeschlagen und abfiltrirt hat, so entsteht in dem Filtrat durch Salzsäure eine zähflüssige Fällung, die unter anderem Campholsäure und Isocampholsäure,  $C_{10}H_{18}O_2$ , enthält. Die Trennung dieser beiden Säuren gründet sich auf die Beobachtung, dass nur die letztere Säure durch Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff ätherificirt wird. Die aus dem rohen Ester (Sdp. 215 bis 240°) isolirte Isocampholsäure wird zunächst durch Umkrystallisiren aus Alkohol, dann durch den Aethylester (Sdp. 228—229°) weiter gereinigt, siedet bei 180—181° (65 mm Druck), ist flüssig, riecht unangenehm etwas nach Valeriansäure, kocht unter theilweisem Zerfall

zwischen 256—257° bei 760 mm, hat  $d_{20} = 0.9941$  und  $\alpha_D = +24^\circ 38'$ , liefert krystallisirte Salze, einen Methylester vom Sdp. 216—218° und  $d_{20} = 0.9593$ , einen Aethylester ( $d_{20} = 0.9477$ ) und ein Amid,  $C_{10}H_{17}NO$ , welches aus heissem Wasser in Blättchen vom Schmp. 116° anschießt. Die neue Säure unterscheidet sich von der Isomeren durch ihre stark saure Natur, Nichtfällbarkeit durch Kohlensäure aus alkalischer Lösung und ihre Aetherificirbarkeit (s. o.)

Gabriel.

**Einwirkung des Pentachlorphosphors auf Tetrachlorchinon**, von Et. Barral (*Compt. rend.* 119, 280—281). Wenn man 2 Mol. Pentachlorphosphor und 1 Mol. Tetrachlorchinon mit etwas Trichlorphosphor 24—30 Stunden auf 130—140° erhitzt, das Product mit Wasser behandelt, trocknet und mit Benzol auszieht, so hinterbleibt Hexachlorbenzol in langen Nadeln und Hexachlorbenzoldichlorid,  $C_6Cl_8$ , in derben Prismen vom Schmp. 159—160° (vergl. diesen Band S. 409); letzteres sublimirt unterhalb 200°, höher erhitzt zerfällt es in Chlor und Hexachlorbenzol; dieser Zerfall findet auch unterhalb 200° bei Anwesenheit von Pentachlorphosphor statt. Durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure wird das Dichlorid in Tetrachlorchinon verwandelt: das Dichlorid ist hiernach und im Hinblick auf seine Entstehung ein *p*-Dichlorid,  $C_2Cl_2(C_2Cl_2)_2C_2Cl_2$ .

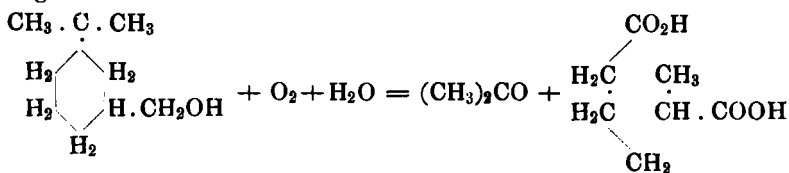
Gabriel.

**Ueber Pelargoniumöl (Reunion)**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 119, 281—284). Während nach Bertram und Gildemeister die drei isomeren Alkohole Lemonol (Geraniol) aus Andropogon Schönanthus (indischem Geraniumöl), der Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  aus Pelargoniumöl und Rhodinol aus Rosenöl identisch sind, kommen Verff. auf Grund ihrer Beobachtungen zu dem Schlusse, dass dies für das Pelargoniumöl wenigstens nicht zutrifft. Letzteres besteht nämlich aus wenigstens sechs verschiedenen Körpern und zwar hauptsächlich aus Pelargoniumrhodinol. Zur Isolirung derselben wird das Oel mit alkoholischem Kali zunächst verseift und der ungelöste ölige Antheil im Vacuum fractionirt, wobei hauptsächlich 2 Fractionen erhalten wurden: 1) Antheil 115—116°, bestehend aus Pelargoniumrhodinol von der Dichte 0.8866 und der Drehung  $-12.28^\circ$  [20 cm]. 2) Antheil 80—100° ist dem Licareol sehr ähnlich und mit ihm isomer, und wird durch Essigsäureanhydrid zur Hälfte in einen Kohlenwasserstoff (Sdp. 60—80° im Vacuum) und einen bei ca. 120° siedenden Essigester verwandelt, während die andere Hälfte unverändert bleibt; letztere erwies sich als Keton, wurde durch Ueberführung in das Oxim (Sdp. 135 bis 140° bei 10 mm) gereinigt, siedete dann bei 94° [10 mm], roch pfefferminzähnlich, war ein Gemisch von einem gesättigten Keton  $C_{10}H_{18}O$  und einem ungesättigten  $C_{10}H_{16}O$  und gab oxydirt reichlich Aceton und  $\beta$ -Methyladipinsäure vom Schmp. 84°. Der die Ketone

begleitende Alkohol (welcher, wie oben erwähnt, in das Acetat übergeführt wurde) kann von den Ketonen direct geschieden werden, wenn man diese in die Oxime verwandelt; er siedet bei  $89^{\circ}$  [10 mm], hat  $d_0^{\circ} = 0.8820$ , ist identisch mit Licareol und verwandelt sich, wenn man ihn aus dem Acetat wieder abscheidet in Licarhodol. — Die bei der Verseifung des Pelargoniumöls entfallene alkalische Lösung enthält Essig-, *i*-Butter-, *i*-Valerian-, Tiglinsäure und eine bei  $250^{\circ}$  siedende Säure ( $C_9H_{15} \cdot CO_2H?$ ), welche im Oel als Ester vorhanden gewesen sind. Ferner wurde isolirt eine blaue Flüssigkeit vom Sdp.  $165-170^{\circ}$  bei 10 mm [ $(C_{10}H_{17})_2O?$ ], und aus den höchst siedenden Antheilen schieden sich Krystalle vom Schmp.  $63^{\circ}$  ab, welche sich anscheinend wie das Stereopten des Rosenöls verhielten.

Gabriel.

**Ueber die Constitution des Pelargoniumrhodinols**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 119, 334—337). Der genannte Körper (vergl. d. vorangeh. Referat) ist ein Alkohol, liefert, mit Essigsäureanhydrid behandelt, ein Acetat vom Sdp.  $120^{\circ}$  [10 mm], und  $d_0^{\circ} = 0.9158$  neben einem Kohlenwasserstoff vom Sdp.  $60-80^{\circ}$  [10 mm]; der Alkohol zeigt, wenn man ihn aus dem Acetat regenerirt,  $d = 0.8825$  und  $\alpha_D = -4^{\circ}$ . Mit Chromsäuregemisch oxydirt liefert er u. A. 1. einen Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$  vom Sdp.  $105-108^{\circ}$ , dessen Oxim bei  $140-150^{\circ}$  siedet und mit Essigsäureanhydrid ein Nitril  $C_{10}H_{13}N$  vom Sdp.  $112-113^{\circ}$  [11 mm] giebt; 2. ein nach Fettsäuren riechendes Oel  $C_{10}H_{16}O_2$  vom Sdp.  $149-150^{\circ}$  (10 mm). Bei stärkerer Oxydation entstehen Aceton und bei  $100^{\circ}$  schmelzende Nadeln einer gesättigten zweibasischen Säure  $C_7H_{12}O_4$ , welche über  $300^{\circ}$  [760 mm] resp. bei  $205^{\circ}$  [10 mm] siedet, ein Anilid vom Schmp.  $206-207^{\circ}$  und ein Anhydrid  $C_7H_{10}O_3$  vom Sdp.  $180^{\circ}$  (im Vacuum) giebt, von *n*-Pimelinsäure und  $\beta$ -Methyladipinsäure verschieden ist und daher als  $\alpha$ -Methyladipinsäure angesprochen wird. Verff. formuliren hiernach das Pelargoniumrhodinol und seinen Uebergang in letztere Säure, wie folgt:



Gabriel.

**Ueber die Condensation des Formaldehyds mit den Alkoholen der Fettreihe bei Anwesenheit von Salzsäure**, von C. Favre, (*Compt. rend.* 119, 284—286). Nach Maassgabe der von Wurtz und Frapolli beobachteten Reaction  $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$  hat Verf. die oben genannten Körper aufeinander wirken lassen; das mit Chlorwasserstoff

gesättigte Gemisch der beiden betr. organischen Körper scheidet sich allmählich in 2 Schichten, deren obere den chlorirten Aether  $R.O.CH_2Cl$ , bildet und durch Fractioniren gereinigt wird. Er kann durch Natriumalkoholat in ein Formal  $CH_2(OR)_2$  verwandelt werden. Folgende Körper werden dargestellt:

R =	$ROCH_2Cl$			$CH_2(OR)_2$		
	Sdp.	$D_{15}^{1/4}$	$N_{19}$	Sdp.	$D_{15}^{1/4}$	$N_{19}$
$CH_3$	59.5	1.1508	1,389	45.5	0.872	1.356
$C_2H_5$	80	1.023	1,401	74	0.831	1.369
$C_3H_7$	112.5	0.935	1,409	140.5	0.827	1.391
i. $C_4H_9$	131	0.947	1,410	164.5	0.837	1,400
$C_5H_{11}$	154	1.066	1,425	207.5	0.841	1,412

(Vergl. d. folg. Ref.)

Gabriel.

**Wirkung der Halogenwasserstoffe auf Formaldehyd bei Gegenwart von Alkoholen**, von L. Henry (*Compt. rend.* 119, 425—426.) Verf. weist anlässlich der vorstehend referirten Abhandlung auf die Arbeiten von Louis Henry (*diese Berichte* 26, Ref. 933) sowie von de Sonay (*Bull. Ac. Sc. Belg.* 26, (3) 629) hin.

Gabriel.

**Ueber Kohlensäurehydrat und die Zusammensetzung der Hydrate von Gasen**, von P. Villard (*Compt. rend.* 119, 368—371). Die Hydrate der Kohlensäure, der Schwefligsäure und des Chlormethyls enthalten ebenso wie das Hydrat des Stickoxyduls 6 Mol. Wasser, zeigen sämmtlich gleiches Aussehen und wirken nicht auf polarisirtes Licht. Wahrscheinlich zeigen die Hydrate sämmtlicher Gase — mit Ausnahme derjenigen der Halogenwasserstoffe — die Formel  $R.6H_2O$ .

Gabriel.

**Ueber Benzoylchinin**, von A. Wunsch (*Compt. rend.* 119, 407—409). Aus reinem Chinin bereitet ist das Benzoylchinin,  $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O_2$ , nicht unkrystallinisch (Schützenberger), sondern bildet farblose Prismen vom Schmp.  $139^{\circ}$ , färbt sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün und bildet mit 1 Mol. Säure beständige, mit 2 Mol. Säure durch Wasser theilweise zerlegbare Salze. Das basische Chlorhydrat, Salicylat, Tartrat und Succinat krystallisirt bezw. mit  $1/2$ , 0, 9, 8 Mol.  $H_2O$ , das neutrale Chlorhydrat mit 1 Mol. Alkohol.

Gabriel.

**Einwirkung des Camphersäureanhydrids auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium**, von E. Burcker und C. Stabil (*Compt. rend.* 119, 426—428). Bei der genannten Reaction bildet sich neben Phenylcamphersäure (*diese Berichte* 23, Ref. 690) deren Anhydrid  $C_{16}H_{18}O_2$  (Syrup) und ein Körper  $C_{22}H_{24}O_2$  (röthlich-gelb, krystallinisch), welche beide leichter als die Säure in Benzol löslich sind.

Gabriel.

**Ueber die Gewinnung der freien Säuren des Bienenwachses**, von T. Marie (*Compt. rend.* 119, 428—431). Das alkoholische Extract des Wachses wird nach dem Verjagen des Alkohols durch Abpressen von öligen und färbenden Beimengungen befreit, dann geschmolzen, mit kochendem Wasser gewaschen, mit Thierkohle entfärbt und mit Kali und Kalikalk bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erhitzt (wodurch Verseifung eintritt und alsdann die als Palmitinsäureester vorhandenen Alkohole zu den entsprechenden Säuren oxydirt werden). Die in siedendem Wasser vertheilte Schmelze wird mit Salzsäure neutralisirt; man filtrirt die unlöslichen Kalksalze ab, befreit sie durch Ausziehen mit Alkohol und Benzol von Neutralstoffen und scheidet dann aus den Salzen die Säuren ab. Zieht man sie wiederholt mit immer kleineren Mengen siedenden Holzgeistes aus, so bleibt reine Cerotinsäure zurück. Die rohe Säure enthält 30—40 pCt. anderer Säuren.

Gabriel.

## Physiologische Chemie.

**Die Chemie der lebenden Zelle**, von A. Gautier (*Compt. rend.* 119, 32—33). Verf. giebt in grossen Zügen den Inhalt seines Werkes, welches unter obigem Titel in der Encyclopädie Léauté erschienen ist.

Gabriel.

**Die Anwesenheit von Wasserstoff und Grubengas im Blute** hat L. de Saint-Martin (*Compt. rend.* 119, 83—85) vermuthet, da sich nach Tacke (*diese Berichte* 17, 1827) diese Gase in der von tracheotomirten Kaninchen ausgeathmeten Luft vorfinden. Diese Vermuthung hat sich bestätigt: es wurden im Liter Ochsenblut 0.41 bis 0.64 ccm Wasserstoff und 0.69 resp. 0.68 ccm Grubengas gefunden.

Gabriel.

**Ueber die Bildung der Bernsteinsäure und des Glycerins bei der geistigen Gährung**, von J. Effront (*Compt. rend.* 119, 92—93). Die Bildung dieser beiden Nebenproducte ist unbedeutend zu Anfang der Gährung, nimmt mit steigender Gährung zu und erreicht ihr Maximum in den letzten Phasen der Gährung, scheint also mit der Abschwächung der Hefe zusammenzuhängen.

Gabriel.

**Einfluss der Chloride auf die Salpeterbildung**, von J. Crochetelle und J. Dumont (*Compt. rend.* 119, 93—96). Kaliumsulfat und -carbonat, aber nicht Kaliumchlorid, begünstigen die Salpeterbildung (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 272). In kalkhaltigen Böden sollte aber