

tuirten Succinimide bestimmt und sind zu folgenden Ergebnissen gelangt:

<i>n</i> -Propylsuccinimid . . . . .	AC = 0.055.
Aethylsuccinimid . . . . .	0.085.
Methyl- » . . . . .	0.217.
Benzyl- » . . . . .	0.276.
Allyl- » . . . . .	0.282.
<i>p</i> -Tolyl- » . . . . .	1.12.
Phenyl- » . . . . .	2.27.

Es tritt hier wieder der auch in anderen Fällen beobachtete Einfluss der Phenylgruppe in der Seitenkette hervor, die Ringbildung zu erschweren bezw. die Aufspaltung der Ringe zu begünstigen. Ferner ist zu bemerken, wenn man die früher ermittelten Werthe mit den obigen vergleicht, wie stark die Beständigkeit des Succinimids dadurch vermindert wird, dass die Methylgruppe an den Stickstoff tritt, während dieselbe am Kohlenstoff, also im Brenzweinsäureimid, eine Vermehrung der Beständigkeit herbeiführt.

Foerster.

## Organische Chemie.

Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins. 18. Ueber das Auftreten polymorpher Modificationen bei Hydroxylaminderivaten, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 281, 169—305). Verf. hat wiederholt hervorgehoben, dass manche Hydroxylaminderivate in mehreren Modificationen auftreten, deren Verschiedenheit bislang nicht befriedigend als Strukturverschiedenheit gedeutet werden konnte (vgl. u. A. *diese Berichte* 22, Ref. 587 und 25, 433). Die vorliegende umfangreiche Mittheilung, welche eine Fortsetzung der früheren bildet und im Wesentlichen den Dissertationen von Schülern des Verf. (P. Griebisch, R. Jacobson, H. Klabund, P. Neumann, C. Rahnenführer, M. Störmer, A. Uecker und P. Wiskirchen, Königsberg 1884—1892) entnommen ist, zeigt, welche Klassen amidartiger Hydroxylaminderivate in polymorphen Modificationen auftreten, und in welchen Klassen letztere nicht beobachtet werden konnten. Die Mittheilung gliedert sich in folgende 10 Capitel.

I. *Monohydroxamsäuren*: Keine derselben ist in mehreren Modificationen erhalten worden. Es wurden untersucht: Benzhydroxamsäure, deren Ammoniumsalz  $C_7H_5NO_2 \cdot NH_4 + C_7H_7NO_2$  bei  $146^{\circ}$  schmilzt; *m*- resp. *p*-Tolhydroxamsäure, beide rhombisch, Schmp.

119—120° resp. 148°; Isophtalhydroxamsäure vom Schmp. 192° (unter Zerfall) und Terephtalhydroxamsäure vom Schmp. 232° (unter Zerfall), welch' letztere die Salze  $C_8H_6N_2O_4Na_2 + 2H_2O$  und  $C_8H_7N_2O_4K$  liefert.

II. *Aether der Monohydroxamsäuren* sind gleichfalls bisher nicht polymorph erhalten worden, obwohl alle nach verschiedenen Methoden, mehrere aus den verschiedenen Modificationen der nämlichen Alkylhydroxamsäure bereitet wurden. Es werden beschrieben die krystallisirten K-, Na-, Ba-, Mg-Verbindungen des benzhydroxamsauren Aethyls; der entspr. (rhombische) Methyläther vom Schmp. 62; *p*-Tolhydroxamsäureäthyläther, rhombisch, Schmp. 101°; Anishydroxamsaures Aethyl, monoklin, Schmp. 84°; Anishydroxamsaures Benzyl, monoklin, Schmp. 113°.

III. *Alkylhydroxamsäuren* wurden meist in verschiedenen Modificationen erhalten. Es werden aufgeführt:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylbenzhydroxamsäure vom Schmp. 64° resp. 101°; letztere Modification krystallisirt regulär;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Propylbenzhydroxamsäure vom Schmp. 33.5° (monoklin) resp. 47.5—48° (triklin); Aethyl-*m*-tolhydroxamsäure, Oel;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aethyl-*p*-tolhydroxamsäure vom Schmp. 34° resp. 103°, letztere triklin;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aethylanishydroxamsäure vom Schmp. 49° resp. 97°, letztere monoklin; Methylanishydroxamsäure Schmp. 113.5°.

IV. *Alkylhydroxamsäureäther*; sie wurden sämmtlich nur in flüssigem Zustande erhalten: Aethyl- resp. methylbenzhydroxamsaures Methyl, äthyl-*p*-tolhydroxamsaures Methyl und Aethyl, methylanishydroxamsaures Aethyl, äthylanishydroxamsaures Benzyl.

V. *Dihydroxamsäuren* treten nicht in verschiedenen Modificationen auf: Dibenzhydroxamsäure Schmp. 159°; Di-*m*-tolhydroxamsäure, monoklin, Schmp. 95.5°; Di-*p*-tolhydroxamsäure, monoklin, Schmp. 167°; Benz-*p*-tolhydroxamsäure, monoklin, Schmp. 155°; *p*-Tolbenzhydroxamsäure Schmp. 156°; Iso- resp. Terephtalbenzhydroxamsäure, Schmp. 162° resp. 198°.

VI. *Aether der Dihydroxamsäuren*:  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -dibenzhydroxamsaures Methyl, rhombisch vom Schmp. 53—54° resp. triklin vom Schmp. 55.3°;  $\alpha$ - resp.  $\beta$ - resp.  $\gamma$ (?)-dibenzhydroxamsaures Propyl, rhombisch vom Schmp. 32°, resp. triklin vom Schmp. 50.3°, resp. vom Schmp. 24°; di-*m*-tolhydroxamsaures Aethyl, ölig;  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -di-*p*-tolhydroxamsaures Aethyl, triklin vom Schmp. 78° resp. monoklin vom Schmp. 54°;  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -benz-*p*-tolhydroxamsaures Aethyl, Schmp. 114.5°, triklin, resp. 70°, monoklin;  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -benz-*p*-tolhydroxamsaures Methyl, Schmp. 108.5°, triklin, resp. 65°, triklin;  $\alpha$ - resp.  $\beta$ - resp.  $\gamma$ -*p*-tolbenzhydroxam-

saures Aethyl, Schmp. 62°, monoklin, resp. 51.5—52°, monoklin, resp. 56°;  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -dianishydroxamsaures Aethyl, Schmp. 94°, rhombisch, resp. 77°, triklin;  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -dianishydroxamsaures Methyl, Schmp. 50—51° resp. 91°;  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -anisbenzhydroxamsaures Aethyl (Methyl) vom Schmp. 79°, triklin, resp. 51°, monoklin (96°. monoklin, resp. 89°).

VII. *Acylirte Hydroxamsäureäther* traten nicht in verschiedenen Modificationen auf. Benzäthylacethydroxylamin 55°, Benzäthylcarbäthoxyhydroxylamin 40°, Benzäthylsuccinhydroxylamin 60°, Benzäthylphtalhydroxylamin 54°, Benzäthyl-*p*-tolhydroxylamin und *p*-Toläthylbenzhydroxylamin ölig, *p*-Toläthyltolhydroxylamin 70.5°, rhombisch.

VIII. *Triacylirte Hydroxylamine* erwiesen sich durch kryoskopische Bestimmungen als monomolecular.  $\gamma$ -Tribenzhydroxylamin (Schmp. 112°, monoklin) giebt ähnlich der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modification beim Destilliren Phenylecyanat und Benzoësäureanhydrid; die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Verbindung gehen durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in die  $\beta$ -Verbindung über.  $\alpha$ -Dibenz-*p*-tolhydroxylamin, monoklin, Schmp. 131.5°; die  $\beta$ -Verbindung schmilzt bei 104° (?).

IX. *Aether der Amidoxime* treten nicht in verschiedenen Modificationen auf. Benzenylamidoximethyläther [-propyläther] monoklin [monoklin, Schmp. 27°], *p*-Tolenylamidoximäthyläther [-methyläther] Schmp. 61.5°, monoklin [85°, monoklin]. Anisnylamidoximäthyläther, Schmp. 51°, monoklin.

X. *Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung.* 1. Vorkommen oder Fehlen polymorpher Modificationen bei den einzelnen Klassen von Hydroxylaminderivaten. Bei den Alkylhydroxamsäuren, Dihydroxamsäureäthern und triacylirten Hydroxylaminen ist Polymorphie so oft beobachtet worden, dass sie eine allgemeine Eigenschaft dieser Klassen zu sein scheint. Bei den Hydroxamsäuren, ihren Aethern und den Dihydroxamsäuren ist Polymorphie nicht beobachtet und ist auch unwahrscheinlich, weil die gleichen Körper auf verschiedenen Wegen und mehrfach aus verschiedenen Modificationen einer polymorphen Substanz erhalten worden sind. Den letztgenannten drei Körperklassen schliessen sich die viel untersuchten Amidoxime und deren Aether an. Die Ansicht, dass acylirte Hydroxamsäureäther resp. Alkylhydroxamäther nur in einer Form existiren können, ist nicht so sicher gestützt, da für jene nur ein Darstellungsverfahren bekannt ist und diese nur als Flüssigkeiten erhalten worden sind. 2. Anzahl der polymorphen Modificationen: 3 Formen sind beim Tribenz- und Benzanisbenzhydroxylamin ganz sicher nachgewiesen. 3. Zusammenhang zwischen den Modificationen verschiedener polymorpher Verbindungen. Der Zusammenhang zwischen den mit dem gleichen Prä-

fix bezeichneten Alkyhydroxamsäuren und Dihydroxamsäureäthern ergibt sich aus der im Original abgedruckten Tabelle, in welcher Bildungsweise der genannten Aether und die bei ihrer Spaltung entstehenden Säuren zusammengestellt sind. Ueber die krystallographischen Beziehungen vgl. d. Original. 4. Die theoretischen Schlussbetrachtungen behandeln die »Structurformeln der Hydroxamsäuren im Allgemeinen« und »Versuche, die Natur der polymorphen Modificationen der nämlichen Verbindung zu erklären«. Verf. bemerkt schliesslich, dass es doch nicht ganz aussichtslos erscheint, die Verschiedenheit der polymorphen Hydroxamsäurederivate auf Structurverschiedenheit zurückzuführen. (vgl. dazu Werner, *diese Berichte* 25, 32).

Gabriel.

**Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen.** [I. Abhandlung], von L. Claisen (*Lieb. Ann.* 281, 306—313). Vgl. die vorläufigen Mittheilungen des Verf. in *diesen Berichten* 20—27, sowie ebenda 24, Ref. 86.

**Ueber Oxymethylencampher,** von A. W. Bishop, L. Claisen und W. Sinclair (*Lieb. Ann.* 281, 314—398). Vgl. die früheren Mittheilungen des Verf. in *diesen Berichten* 22, 533, 3280; 24, Ref. 86; 25, 1780; 26, 726. Im Anfang beschreibt Verf. das Oxymethyl-

menthon,  $C_8H_{16} < \begin{array}{l} C:CH.OH \\ \dot{C}O \end{array}$ , (Siedep. 250—252°,  $d_{15}^{\circ}$  = 1.002), sowie dessen Acetat (Sdp. 160—162° [12—13 mm]), Benzoat (Schmp. 75—76°) und Methyläther (Sdp. 213—215°); ferner das Oxymethylenphenylpropylketon,  $C_6H_5.CO.C(C_2H_5):CH.OH$  (= Formylpropylphenylketon, l. c. 22, 3278), dessen Acetat (Sdp. 167—168° bei 13 mm) und Methylanilid (Schmp. 72—73°), endlich den Oxymethylenphenylessigsäuremethyläther (vgl. *diese Berichte* 20, 2930) vom Sdp. 135—136° [14 mm] und dessen Acetat vom Sdp. 176° [16—17 mm].

Gabriel.

**Ueber einen besonderen Fall der Einwirkung des Alkalis auf Glucose,** von F. Gaud (*Compt. rend.* 119, 604—606). Wie Cause (*diese Berichte* 27, Ref. 666) die Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure in der Weise verfolgt hat, dass er ein Oxyd hinzusetzte, welches mit einem der sauren Oxydationsproducte (Mesoxalsäure) ein unlösliches Salz lieferte, und es dadurch der weiteren Reaction entzog, so hat Verf. den Verlauf der Einwirkung von alkalischer Kupferlösung auf Glucose studirt. Bei dieser Reaction wird die Glucose theils zu Tartronsäure und etwas Ameisen- und Oxalsäure oxydirt, theils durch das Alkali unter Wasserentziehung in Glucinsäure,  $C_{12}H_{18}O_4$  verwandelt, welche weiter in  $C_6H_6O_2$  (Brenzcatechin) +  $C_6H_{12}O_6$  (Gluconsäure) zerfällt, worauf sich letztere in  $C_3H_6O_3$  (Milchsäure) und  $C_3H_6O_4$  (Glycerinsäure) spaltet; diese wird durch

die Base in Milchsäure und Oxalsäure übergeführt; Milchsäure und Brenzcatechin vereinigen sich zu zwei Isomeren,  $C_9H_{10}O_4$  [d. i.  $OH \cdot C_6H_4 \cdot OCH(CH_3)CO_2H$  und  $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ ]. Von allen diesen Producten hinterbleiben nur die beiden letzteren, sowie Brenzcatechin, Milchsäure und Oxalsäure, die anderen treten lediglich als Uebergangsproducte auf. Will man diese fassen, so muss man successive gewisse Metalloxyde anwenden, mit denen sie einzeln niedergeschlagen werden. Die Reaction bleibt dann bei der betreffenden Säure stehen. Um geeignete Fällungen erzielen zu können, hält man das entstehende Kupferoxydul durch etwas Ammoniak in Lösung. Glucin- und Glucensäure werden dann durch Bleioxydhydrat, Milchsäure durch Zinnchlorür gefällt und die Glycerinsäure durch Wismuthoxydhydrat in ein beständiges Salz verwandelt. (Vgl. S. 804.)

Gabriel.

**Einwirkung des Chlorschwefels auf die Kupfersalze des Acetylacetons und Benzoylacetons**, von V. Vaillant (*Compt. rend.* 119, 647—650). Wenn man Chlorschwefel  $S_2Cl_2$  mit Acetylacetonkupfer in Chloroform zusammenbringt, so entsteht die bei  $90-91^{\circ}$  schmelzende, orthorhombisch krystallisirende Verbindung  $C_{10}H_{14}S_2O_4$ , welche nach Ch. und A. Combes auch aus  $S_2Cl_2$  und Acetylaceton sich bildet. Der Körper liefert die Salze  $C_{10}H_{12}Na_2S_2O_4$  (sehr wasserlöslich) und  $C_{10}H_{12}CuS_2O_4$  (chloroformlöslich, grün); letzteres enthält bei  $60^{\circ}$  getrocknet 4 Moleküle Krystallwasser. Aus Benzoylacetonkupfer gewinnt man unter analogen Bedingungen neben einem braunen Oel Dithiobenzoylaceton ebenfalls in orthorhombischen Krystallen, welche ein Kupfersalz bilden und sich mit Eisenchlorid roth färben.

Gabriel.

**Ueber Fichtentheer**, von A. Renard (*Compt. rend.* 119, 652 bis 654). Verf. hat aus der Fichtentheerfraction  $250-280^{\circ}$  nach Behandlung mit Natrium einen Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{22}$  (Sdp.  $254-257^{\circ}$   $d_0^0 = 0.9419$ , Brechungsindex 1.507) isolirt, welcher ein Tetrabromid  $C_{14}H_{18}Br_4$  (krystallinisch) und ein Nitroderivat  $C_{14}H_{21}NO_2$  liefert und sich, ähnlich den hydrirten Benzolen, mit Schwefelsäure und Alkohol blau färbt. Mit Vitriolöl übergossen erhitzt sich der Körper: fügt man nun Wasser hinzu, so löst sich eine Sulfosäure (Barytsalz  $C_{14}H_{21}SO_3Ba$ , unlöslich) auf, und scheidet sich ein zähes Oel ab, aus welchem Wasserdampf einen Körper vom Sdp.  $250-260^{\circ}$  abtreibt; letzterer hinterlässt nach Behandlung mit rauchender Schwefelsäure schliesslich einen Körper  $C_{14}H_{26}$  vom Sdp.  $250-253^{\circ}$ , welcher das Verhalten eines gesättigten Kohlenwasserstoffs zeigt. Dieser ist vielleicht das Dodekahydrür des Ditolyls  $(H_6 \cdot C_7H_7-)_2$  und aus  $C_{14}H_{22}$  d. h. Biheptynyl  $(C_7H_{11})_2$  oder Octohydrür des Bitolyls  $(H_4 \cdot C_7H_7-)_2$  in analoger Weise hervorgegangen, wie sich nach Maquenne (*Ann. chem. phys.* [6] 28) Hexahydrotoluol  $C_7H_{16}$  aus Heptyn  $C_7H_{12}$  bildet.

Gabriel.

Ist die Veränderung des Phenols unter Einwirkung des Lichtes von der Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bedingt? von A. Bach (*Monit. scientif.* [4] 8, 508—510). Reines Phenol wurde mit einer Atmosphäre von feuchter Kohlensäure in eine Flasche eingeschlossen und dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach etwa drei Stunden war es tief braun geworden. Es wurde darauf mit Wasser behandelt, in welches keine Spur Wasserstoffhyperoxyd überging. Phenol, welches mit feuchter, kohlensäurefreier Luft eingeschlossen und dem Lichte ausgesetzt war, erschien nach gleicher Zeit nur licht gelbbraun gefärbt; das mit solchem Phenol geschüttelte Wasser gab jedoch starke Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd. Die Veränderung des Phenols ist also unabhängig von der Bildung des Superoxydes. (Vergl. Kohn und Freyer, *diese Berichte* 26, Ref. 594 und A. Richardson ebenda Ref. 783.)

Schertel.

Darstellung von Gas aus Paraffinölen und reinen Gliedern der Paraffin- und Terpenreihen, von J. T. Tocher (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 13, 231—237). Die Versuche galten der Gewinnung leuchtkräftiger, zum Carbonisiren geeigneter Gase. Die Oele wurden in cylindrischen Retorten bei verschiedenen Temperaturen 550—1200° vergast und die Producte auf ihre Leuchtkraft und Zusammensetzung untersucht.

Schertel.

Ueber die Oxydation des Anilins (I), von E. J. Mills und W. Macfarlane (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 13, 237). Bei Untersuchung des Verlaufes der Oxydation des Anilins mit wachsenden Mengen Mercurinitrat ergab sich, dass stets Stickstoff entwickelt wird. Die Entwicklung war am stärksten, als ungefähr 15 Theile Quecksilbersalz auf 100 Theile Anilin angewendet wurden, bei grösseren Mengen des Nitrates scheint die Reaction langsamer zu verlaufen. Entsteht bei der Oxydation Stickstoffdioxyd, so wird dieses einen Theil des Anilins in eine Diazoverbindung überführen, aus deren Zerfall Stickstoff und Phenol hervorgehen.

Schertel.

Ueber die Oxydation des Anilins (II), von E. J. Mills und G. Watson, jun. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 13, 238). Bei der Oxydation des Anilins mit Quecksilberoxyd entsteht als Hauptproduct ein brauner von den Verff. nicht näher untersuchter Körper. Die Ausbeute an demselben war bis zu einer gewissen Grenze proportional dem angewandten Quecksilberoxyde.

Schertel.

Ein Reductionsproduct des Orthosulfobenzoylchlorides, von W. Jones (*Americ. Chem. Journ.* 16, 366—369). Das Chlorid der Orthosulfobenzoesäure wird durch eine Lösung von Kaliumhydro-sulfid oder durch Wasserstoff im Entstehungszustande reducirt. Die neue Verbindung ist entsprechend der Formel  $C_7H_5SO_3$  zusammengesetzt. Sie ist krystallisch, schmilzt und zersetzt sich bei 287—289°.

ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Durch concentrirte kochende Salpetersäure wird sie zu Orthosulfobenzoësäure oxydirt. Mit Resorcin vereinigt sie sich zu einer Verbindung, deren alkalische Lösung Fluorescenz wie Eosin zeigt. Die Constitution der Verbindung entspricht vermuthlich der Formel  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ SO_2 \end{matrix} > O$ .

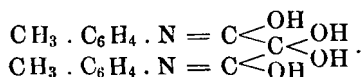
Schertel.

Ueber Stickstoff-Halogenverbindungen (III), von F. Lengfeld und J. Stieglitz (*Americ. Chem. Journ.* 16, 370—372). (Vergl. diese Berichte 26, Ref. 788 u. 935.) Wird eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol mit Paranitrobenzbromamid längere Zeit im Sieden erhalten, so scheiden sich nach Filtration beim Abkühlen gelbe, bei 176° schmelzende Krystalle von der Zusammensetzung  $C_8H_8N_2O_4$  aus. In der Lösung verbleibt Paranitranilin. Die Krystalle sind identisch mit dem Methyl ester der Paranitrophenylcarbaminsäure  $C_6H_4(NO_2)NH.CO_2CH_3$ , als dessen Zersetzungsproduct Paranitranilin auftritt. Es hat also bei der Ersetzung des Broms durch die Methoxylgruppe eine moleculare Umsetzung stattgefunden. Ebenso entsteht durch Einwirkung von Natriummethylat auf Acetobromamid der Methyl ester der Methylcarbaminsäure.

Schertel.

Ueber die Additionsproducte der aromatischen Isocyanide, von W. R. Smith (*Americ. Chem. Journ.* 16, 372—393). *p*-Tolylisocyanid, nach Hofmann's Verfahren dargestellt, siedet unter 32 mm Druck bei 99° und hat bei 24° das spec. Gew. 0.96. Durch Abkühlung wird es zum Erstarren gebracht und schmilzt dann bei 21°. Wird es mit der berechneten Menge Schwefel, welcher in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, in geschlossenem Rohre auf 120—140° erbitzt, so bildet sich das entsprechende Senföl  $C_8H_7NS$ , welches nach dem Verf. bei 242—243° siedet. Paratolylisocyanid hat grosse Neigung, Schwefel aus seinen Verbindungen mit Halogenen aufzunehmen und Senföl zu bilden; mit Monochlorschwefel und Schwefeldichlorid verläuft die Reaction sehr heftig. Auch eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wirkt auf *p*-Tolylisocyanid unter Bildung von Senföl. Mit Schwefelwasserstoff vereinigt sich das Isocyanid zu Thioform-*p*-toluid  $C_8H_9NS$ , welches fast farblose, flache Nadeln vom Schmp. 175—176° bildet. Aethylmercaptan wird von *p*-Tolylisocyanid unter Bildung von Paratolylimidothioformylester,  $CH_3.C_6H_4N = C < \begin{matrix} H \\ S \end{matrix} . C_2H_5$ , aufgenommen; derselbe bildet ein lichtgelbes Oel vom Sdp. 250—252°. — Paratolylimidoameisensäureester,  $CH_3.C_6H_4N = C < \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} . C_2H_5$ , erhält man durch Erhitzen von *p*-Tolylisocyanid mit Natriumäthylat. Er bildet ein angenehm riechendes, lichtgelbes Oel, welches bei 0° erstarrt und bei 231—232° siedet. Durch wässrige Salzsäure wird es in Di-*p*-tolylform-

amidinhydrochlorid verwandelt. — Nascirender Wasserstoff reducirt *p*-Tolylisocyanid zu Monomethyl-*p*-toluidin, Sdp. 208°. — Mit Aminen vereinigt sich *p*-Tolylisocyanid zu Formamidinen. Bessere Ausbeute gewinnt man, wenn man die Aminhydrochloride auf das Isocyanid einwirken lässt. Aus *p*-Toluidinchlorhydrat und *p*-Tolylisocyanid erhält man weisse Nadeln von Di-*p*-tolylformamidinhydrochlorid und daraus die in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 140° schmelzende Base. — Phosgen vereinigte sich mit *p*-Tolylisocyanid, welches in absolutem Aether gelöst und stark abgekühlt war, allmählich zu einer öligen Masse, welche in kaltem Wasser fest wird. Durch kochendes Wasser oder durch verdünnte Alkalien erhält man daraus feine Nadeln von Mesoxalparatoluidhydrat,



Durch langsames Erhitzen verliert es Wasser und geht in das

Mesoxalparatoluid über,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array}$ , welches

bei 187° schmilzt. Mit Benzoylchlorid bildet *p*-Tolylisocyanid Benzoylformoparatoluid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit Acetyl-

chlorid Brenztraubensäureparatoluid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{COCH}_3 \end{array}$ .

Letzteres stellt farblose, bei 108° schmelzende Schüppchen dar, welche durch verdünnte Natronlauge gelöst und polymerisirt werden. Die polymere Verbindung krystallisirt in farblosen Prismen, welche bei 193—194° schmelzen. Mit Phenylhydrazin bildet es ein bei 204° schmelzendes Phenylhydrazon. — *p*-Tolylisocyanid wird wie die anderen Isonitrile bei 210° in *p*-Tolylcyanid (Schmp. 27°, Sdp. 213—214°) verwandelt. Phenylimidochlorameisensäureester,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung

von Natriumäthylat auf Phenylimidocarbonylchlorid entstanden, ist ein farbloses Oel, welches nicht ohne Zersetzung siedet. Anilin wirkt auf dasselbe unter Bildung von Carbanilid und Aethylanilinchlorhydrat. — Lässt man eine Lösung von Phenylamidophosgen in wasserfreiem Alkohol und Aether langsam in eine alkoholische Lösung von 2 Mol. Natriumäthylat treten und die Temperatur auf 50° steigen, so erhält man Phenylimidocarbonsäurediäthylester,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , ein farbloses, bei 245° siedendes Oel,

welches gegen Wasser und Alkalien beständig ist, von Säuren aber in Anilin und Kohlensäureäther gespalten wird. Erhitzt man es in geschlossenem Rohre auf 300°, so zerfällt es vollständig in Anilin,



kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung bestätigte für sie die Formel  $C_5H_4O_3$ . Löst man die Säure in trockenem Benzol und fügt Natriumdraht hinzu, so fällt das neutrale Natriumsalz  $C_5H_3O_3Na$  als gelbliches Pulver aus, welches durch Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt wird und an der Luft sehr leicht zerfließt. Behandelt man es bei  $180^\circ$  unter Druck mit Kohlensäure, schwemmt das entstehende Product in Chloroform auf und behandelt es mit Salzsäuregas, so lässt sich aus den ungelöst bleibenden Antheilen Comensäure in Gestalt ihres Aethylesters (Schmp.  $126^\circ$ ) abscheiden; ihre Menge beträgt freilich nur 10 v. H. der angewandten Pyromeconsäure. Immerhin zeigt diese Synthese mit Sicherheit, dass die Comensäure eine Carbonsäure der Pyromeconsäure ist, ein von Ost schon vermutheter aber nicht sicher bewiesener Zusammenhang. Die Pyromeconsäure ihrerseits konnte dadurch mit grosser Wahrscheinlichkeit als ein Phenol des Pyrons erkannt werden, dass sie durch Sulfurylchlorid gleich den aromatischen Phenolen leicht chlorirt und in die aus Chloroform umzukrystallisirende und leicht sublimirende Chloropyromeconsäure  $C_5H_3O_3Cl$  übergeführt wurde; die Säure bildet flache Nadeln vom Schmp.  $181^\circ$ . Eine Dichlorpyromeconsäure konnte nicht erhalten werden; die Comensäure und die Meconsäure reagieren ebenso wie die aromatischen Oxysäuren nicht mit Sulfurylchlorid.

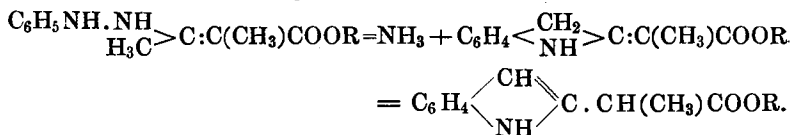
Foerster.

Ueber das Hydrochinolin von Königs und Lellmann, von V. Vincenzi (*Gazz. chim.* **24**, **2**, 97—100). Aus dem von Königs (*diese Berichte* **14**, 90) durch Reduction von Chinolin mit Zinkstaub und Ammoniak dargestellten Dihydrochinolin (Schmp. 161 bis  $162^\circ$ ), welches Lellmann (*diese Berichte* **22**, 1340) als ein Polymeres von  $C_9H_9N$  erkannte, hat Verf. mittels Alkohol zwei amorphe Körper abgeschieden, welche bei  $172$ — $174^\circ$  bzw.  $184$ — $187^\circ$  schmelzen und beide in Eisessig die Moleculargrösse  $(C_9H_9N)_2$ , in Benzol aber  $(C_9H_9N)_4$  besitzen; ob sie verschiedene Verbindungen sind, konnte zunächst nicht festgestellt werden.

Foerster.

Ueber das Tetrahydrocarbazol, von C. U. Zanetti und E. Levi (*Gazz. chim.* **24**, **2**, 111—118). Tetrahydrocarbazol (*diese Berichte* **26**, 2006) kann, ähnlich wie z. B. Indolverbindungen in Chinolinabkömmlinge übergeführt werden können, in Basen übergeführt werden, welche sich vom Acridin herleiten. Wird es mit Jodmethyl im Autoclaven auf  $120$ — $140^\circ$  erwärmt, so kann man aus dem alkalisch gemachten Reactionsproduct ein Oel übertreiben, welches zum grössten Theil in Salzsäure löslich ist. Diese Lösung scheidet unter dem Einfluss der salpetrigen Säure kleine Mengen des Nitrosamins einer secundären Base ab, deren nähere Untersuchung vorläufig unterblieben ist. Das Hauptproduct bei dem erwähnten Vorgange ist eine Base,

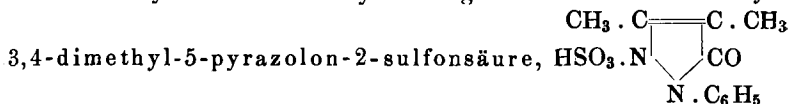
schwieriger mit Phenylhydrazin als irgend einer der substituirten Ester. Wird das entstandene Hydrazid mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so erhält man als Hauptproduct eine Pyrazolonsulfosäure (s. u.); in geringerer Menge entsteht  $\alpha$ -Indolpropionsäureester nach der Gleichung:



Er bildet weisse Krystalle, welche bei  $136^\circ$  schmelzen. Dieselben geben mit einem Spahne die Indolreaction. Wird das Phenylhydrazid des Aethylacetessigesters bei  $-12^\circ$  mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so tritt ein schwach aromatischer Geruch auf. Der ätherische Auszug enthält ein bei  $131^\circ$  schmelzendes Indolderivat  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ , welches mit dem aus Acetessigesterphenylhydrazid entstehenden identisch ist. In diesem Falle hat also Abspaltung von Aethylamin stattgefunden.

II. Pyrazolderivate. 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol. Das Condensationsproduct des Acetessigesters mit Phenylhydrazin muss als Hydrazid betrachtet werden, weil es mit Quecksilberoxyd Phenyl- $\beta$ -azocrotonsäureäther bildet. Acetylchlorid wirkt darauf entwässernd unter Bildung des genannten Aethoxypyrazols. Dasselbe krystallisirt aus Petroläther in gelben, sechsseitigen Prismen, welche bisweilen 2 cm lang sind. Aus Alkohol scheidet es sich in weissen Nadeln ab, welche bei  $68-68.5^\circ$  schmelzen. In Wasser ist es unlöslich. Es zeigt Knorr's Pyrazolinreaction. Durch alkoholisches Kali wird es quantitativ verseift zu 1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . Dasselbe ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich. Aus Benzol scheidet es sich zuerst in flachen Tafeln, dann in Nadeln aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in orangerothern Nadeln, welche bei  $196-198^\circ$  mit Zersetzung schmelzen. Die wässrige Lösung der Alkalisalze ist sehr beständig.

III. Pyrazolonderivate. Wie oben erwähnt, sind die Hauptproducte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Hydrazide der Methyl- und Benzylacetessigester Pyrazolonsulfonsäuren. Aus dem Hydrazid des Methylacetessigesters entsteht 1-Phenyl-

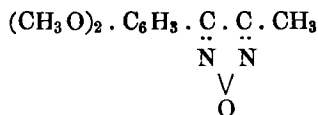


Sie scheidet sich als feste Substanz aus, wenn die Lösung in concentrirter Schwefelsäure in Eis gegossen wird. Durch Krystallisation aus Alkohol wird es von anhängendem Indol befreit. Es bildet weisse Nadeln, welche bei  $300^\circ$  noch nicht schmelzen und in allen Lösungs-

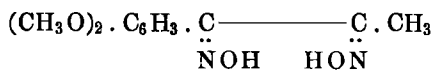
mitteln schwer löslich sind. Es zeigt Knorr's Pyrazolinreaction. — Aus dem Hydrazid des Benzylacetessigesters erhält man durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure neben wenig Indolderivat 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon-2-sulfonsäure,  $C_{17}H_{16}N_2SO_4$ , welche sich aus Alkohol in leichten, weissen Flocken abscheidet, bei  $300^\circ$  noch nicht schmilzt und beständige, aber nicht krystallisirende Salze bildet. Es gelang nicht, die Sulfongruppe abzuspalten, dagegen wurde dieselbe Sulfosäure aus dem bekannten Phenylmethylbenzylpyrazolon durch Synthese erhalten. — 1-Orthotolyl-3-methyl-5-pyrazolon bildet vierseitige Prismen oder weisse Nadeln vom Schmp. 143—144 $^\circ$ .

Schertel.

**Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isomethyleugenol.** von G. Malagnini (*Gazz. chim.* 24, 2, 1—20.) Das aus Isomethyleugenol durch salpetrige Säure entstehende Diisonitroisomethyleugenolperoxyd vom Schmp.  $118^\circ$  (vergl. Angeli, *diese Berichte* 24, 3996) giebt ganz die nämlichen Umsetzungen, wie die anderen unter dem Einfluss der salpetrigen Säure aus den eine Propenylgruppe enthaltenden Phenoläthern, Isosafrol, Isapiol und Anethol, erhaltenen Peroxyde (*diese Berichte*, 26, Ref. 195 u. 891.) Es giebt zunächst einen Monobrom- und einen Mononitroabkömmling, welche beide gut krystallisiren und bei  $189^\circ$  bzw.  $133^\circ$  schmelzen. Durch alkoholisches Kali wird ferner das Peroxyd in ein bei  $171$ — $172^\circ$  schmelzendes Isomeres verwandelt, welches sich durch Bildung eines Monoacetylderivates (Schmp.  $115^\circ$ ) gleich dem auf die gleiche Weise entstehenden Isomeren des Isosafrols als eine monohydroxylierte Verbindung zu erkennen giebt. Reducirt man das Peroxyd mit Zinn und Salzsäure, so entsteht der Furazanabkömmling



Schmp.  $75^\circ$ ; wendet man jedoch Zink und die genau berechnete Menge Essigsäure an, so entsteht das Dioxim



Schmp.  $112^\circ$ , welches mit 1 Mol.  $H_2O$  krystallisirt. In ihm sind die beiden Hydroxylgruppen einander zugekehrt, da sein Diacetylderivat (Schmp.  $98^\circ$ ) durch Verseifen mit Kali in die oben genannte Furazanverbindung übergeht. Wird dieses  $\alpha$ -Dioxim aber einige Zeit ein wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verwandelt es sich in ein raumisomeres  $\beta$ -Dioxim vom Schmp.  $196^\circ$ , in welchem die eine der

OH-Gruppen der anderen abgewendet ist; denn seine Diacetylverbindung (Schmp. 105<sup>o</sup>) geht beim Erwärmen mit Kali wieder in das  $\beta$ -Dioxim und nicht in die Furazanverbindung über. Beide Dioxime werden durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung wieder in das Peroxyd zurückverwandelt. Schliesslich wurde auch das Nitrosit des Isomethyleugenols  $C_{11}H_{14}O_2 \cdot N_2O_3$  dargestellt; es schmilzt bei 107<sup>o</sup> und geht schon bei längerem Kochen mit Alkohol unter Wasseraustritt in das Peroxyd über.

Foerster.

Ueber Furfurylnitrit und andere Alkoholnitrite, von G. Bertoni (*Gazz. chim.* 24, 2, 20—25.) Mit Hülfe von Glycerinnitrit (vergl. *diese Berichte* 19, Ref. 822) kann auch der gegen freie salpetrige Säure sehr empfindliche Furfurylalkohol in seinen Salpetrigsäureester übergeführt werden, wenn man die Einwirkung unter sorgfältiger Eiskühlung vor sich gehen lässt. Der in Wasser unlösliche Ester ist sehr unbeständig und zersetzt sich langsam schon bei 0<sup>o</sup>, bei 126—127<sup>o</sup> geräth er ins Sieden und zerfällt dabei vollständig; auch Mineralsäuren führen seine Verkohlung herbei. Mit Methylalkohol setzt er sich vollständig in Furfurylalkohol und Methylnitrit um. Ausser dem Furfurylnitrit wurden durch Glycerinnitrit noch die Salpetrigsäureester folgender Alkohole dargestellt; von  $\alpha$ -Butylenglycol, Acetyl glycol, Glycolchlorhydrin, Dichlorhydrin, Chloral und Cetylalkohol. Alle diese Nitrite sind leicht zersetzliche Flüssigkeiten, deren keine unverändert siedet.

Foerster.

Eine merkwürdige Bildungsweise des Epiäthylins und einige Bemerkungen über den Acetoläther, von A. Peratoner (*Gazz. chim.* 24, 2, 36—44.) Hydratisirt man Propargylsäureäthyläther mit Wasser und Quecksilberbromid, so entsteht in der Regel Acetoläther  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OC_2H_5$ . Bei einer Darstellung aber wurde, ohne dass der in der Beschaffenheit des angewandten Quecksilberbromids vermuthete Grund sich bestimmt nachweisen liess, das isomere

Epiäthylin  $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \cdot CH_2OC_2H_5 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$  erhalten, welches auch bei fast der

gleichen Temperatur (128<sup>o</sup>) siedet, wie Acetoläther (Sdp. 129<sup>o</sup>). Diese Bildung des Epiäthylins zeigt eine höchst eigenartige Form der Wasseranlagerung an Acetylenkohlenstoffatome. Zur Darstellung des Acetoläthers verfährt man am besten so, dass man den Propargylsäureäther in Mischcylindern mit viel Quecksilberchloridlösung schüttelt und von dem Salze hinzufügt, solange sich noch ein weisser Niederschlag bildet. Dieser hat die Zusammensetzung  $2C_5H_8O_4 \cdot 3(HgCl_2 \cdot HgO)$  und giebt beim Destilliren mit 5-procentiger Salzsäure eine wässrige Lösung, aus welcher Natriumcarbonat den reinen

Acetoläther abscheidet. Das spec. Gewicht des Aethers wurde bei  $0^{\circ}$  (99.97 $^{\circ}$ ) zu 0.9562 (0.8497) beobachtet, während für Epiäthylin 0.9625 (0.8287) gefunden wurde. Die Bisulfítverbindung des Acetoläthers erhält man, wenn man ihre wässrige Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt und sich selbst überlässt, in langen, prismatischen Nadeln. Das Oxim bildet eine farblose, dem Acetoxim ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 188 $^{\circ}$ . Foerster.

**Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminocampher**, von Angeli (*Gazz. chim.* 24, 2, 44—52.) Die Arbeit ist schon in *diesen Berichten* 27, Ref. 590 besprochen. Hier ist zu lesen Azocamphanon statt Azocamphenon. Foerster.

**Ueber die Verbindungen, welche die Ringe  $C_nN_2O_2$  enthalten**, von A. Angeli (*Gazz. chim.* 24, 2, 59—67 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1894, I. Sem, 590—596.) Die vom Verf. und seinen Mitarbeitern eingehend untersuchten Verbindungen, welche die Gruppe  $C_2N_2O_2$  enthalten (*diese Berichte* 25, 1956; 26, 527 und 593; vergleiche auch eine vorangehend referirte Arbeit von Malagnini), werden in Parallele mit solchen gestellt, in welchen die Gruppen  $C_3N_2O_2$  und  $C_4N_2O_2$  vorkommen. Als eine der ersteren erscheint der Diisonitrosoacetondicarbonsäureäther (*diese Berichte* 26, 997), zu den letzteren gehören die Peroxyde der Chinondioxime. Zwischen diesen Arten von Verbindungen, deren Entstehungsart im Wesentlichen die gleiche ist, lassen sich gewisse Analogieen aufstellen; stets bildet die Gruppe

$C_nN_2O_2$  einen Ring  $\begin{array}{c} C_n \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad N \\ | \quad | \\ O \quad O \end{array}$ , dessen Beständigkeit aber verschieden

und am grössten ist, wenn er zwei Kohlenstoffatome enthält. Foerster.

**Untersuchungen über die Pyrongruppe IV. Ueber eine Synthese der Comensäure und über eine Chlorpyromeconsäure**, von A. Peratoner und R. Leone (*Gazz. chim.* 24, 2, 75—85.) In Fortsetzung der früheren Untersuchungen über die Pyrongruppe (*diese Berichte* 23, Ref. 573 u. 574) haben sich Verff. mit der Pyromeconsäure beschäftigt. Diese wurde dargestellt, indem jedesmal 5 bis 10 g Meconsäure in einem Schenkel eines rechtwinklig gebogenen Verbrennungsrohres in einem Bleibade schnell auf 260 $^{\circ}$  erhitzt wurden, worauf man die Temperatur während einer Viertelstunde langsam auf 300—310 $^{\circ}$  steigerte, bis keine Krystalle mehr im kälteren Theile des Rohrs erschienen. Die übergegangene Substanz wurde mit Chloroform behandelt, welche die Pyromeconsäure löste, worauf heisses Wasser dem Rückstande die als Nebenproduct entstandene Comensäure entzog. Die reine Pyrocomensäure schmilzt bei 117 $^{\circ}$ ; eine

kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung bestätigte für sie die Formel  $C_5H_4O_3$ . Löst man die Säure in trockenem Benzol und fügt Natriumdraht hinzu, so fällt das neutrale Natriumsalz  $C_5H_3O_3Na$  als gelbliches Pulver aus, welches durch Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt wird und an der Luft sehr leicht zerfliesst. Behandelt man es bei  $180^\circ$  unter Druck mit Kohlensäure, schwemmt das entstehende Product in Chloroform auf und behandelt es mit Salzsäuregas, so lässt sich aus den ungelöst bleibenden Antheilen Comensäure in Gestalt ihres Aethylesters (Schmp.  $126^\circ$ ) abscheiden; ihre Menge beträgt freilich nur 10 v. H. der angewandten Pyromeconsäure. Immerhin zeigt diese Synthese mit Sicherheit, dass die Comensäure eine Carbonsäure der Pyromeconsäure ist, ein von Ost schon vermutheter aber nicht sicher bewiesener Zusammenhang. Die Pyromeconsäure ihrerseits konnte dadurch mit grosser Wahrscheinlichkeit als ein Phenol des Pyrons erkannt werden, dass sie durch Sulfurylchlorid gleich den aromatischen Phenolen leicht chlorirt und in die aus Chloroform umzukrystallisirende und leicht sublimirende Chloropyromeconsäure  $C_5H_3O_3Cl$  übergeführt wurde; die Säure bildet flache Nadeln vom Schmp.  $181^\circ$ . Eine Dichlorpyromeconsäure konnte nicht erhalten werden; die Comensäure und die Meconsäure reagieren ebenso wie die aromatischen Oxysäuren nicht mit Sulfurylchlorid.

Foerster.

Ueber das Hydrochinolin von Königs und Lellmann, von V. Vincenzi (*Gazz. chim.* 24, 2, 97—100). Aus dem von Königs (*diese Berichte* 14, 90) durch Reduction von Chinolin mit Zinkstaub und Ammoniak dargestellten Dihydrochinolin (Schmp. 161 bis  $162^\circ$ ), welches Lellmann (*diese Berichte* 22, 1340) als ein Polymeres von  $C_9H_9N$  erkannte, hat Verf. mittels Alkohol zwei amorphe Körper abgeschieden, welche bei  $172$ — $174^\circ$  bezw.  $184$ — $187^\circ$  schmelzen und beide in Eisessig die Moleculargrösse  $(C_9H_9N)_2$ , in Benzol aber  $(C_9H_9N)_4$  besitzen; ob sie verschiedene Verbindungen sind, konnte zunächst nicht festgestellt werden.

Foerster.

Ueber das Tetrahydrocarbazol, von C. U. Zanetti und E. Levi (*Gazz. chim.* 24, 2, 111—118). Tetrahydrocarbazol (*diese Berichte* 26, 2006) kann, ähnlich wie z. B. Indolverbindungen in Chinolinabkömmlinge übergeführt werden können, in Basen übergeführt werden, welche sich vom Acridin herleiten. Wird es mit Jodmethyl im Autoclaven auf  $120$ — $140^\circ$  erwärmt, so kann man aus dem alkalisch gemachten Reactionsproduct ein Oel übertreiben, welches zum grössten Theil in Salzsäure löslich ist. Diese Lösung scheidet unter dem Einfluss der salpetrigen Säure kleine Mengen des Nitrosamins einer secundären Base ab, deren nähere Untersuchung vorläufig unterblieben ist. Das Hauptproduct bei dem erwähnten Vorgange ist eine Base,

welche von salpetriger Säure nicht verändert wird und ein unter 14 mm Quecksilberdruck bei 160—165° siedendes Oel von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{17}N$  bildet. Ihr Platinsalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadelchen und schmilzt bei 204—208°. Während diese Verbindung sehr wahrscheinlich ein am Stickstoff methylyirtes Hexahydroacridin ist, entsteht ein chlorirtes Acridin, wenn man Tetrahydrocarbazol, anfangs vorsichtig bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei Siedehitze, mit Chloroform behandelt. Man nimmt das nach dem Verjagen des Chloroforms zurückbleibende Reactionsproduct wiederholt mit starker Salzsäure auf, fällt mit Alkali und krystallisirt aus Aether und dann aus Alkohol um. Man erhält weisse Blätter oder trichterartig angeordnete Würfel vom Schmp. 158 bis 159° und der Zusammensetzung  $C_{13}H_{13}NCl_2$ ; die Verbindung besitzt gleich der vorangehenden nur schwach basische Eigenschaften und löst sich daher nur in concentrirter, nicht in verdünnter Salzsäure auf, ihrer Constitution nach ist sie vermuthlich



Foerster.

Ueber das Diisosafrol und das Cubebin, von A. Angeli und P. Mole (*Gazz. chim.* 24, 2, 127—130). Wird Isosafrol mit der gleichen Raummengung gesättigter alkoholischer Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 160° erwärmt und die entstandene Masse mit Aether aufgenommen, so erhält man aus dieser Lösung dünne, aus Alkohol umzukrystallisirende Nadeln des bei 145° schmelzenden Diisosafrols,  $(C_{10}H_{10}O_2)_2$ . Verff. hoffen Beziehungen desselben zum Cubebin,  $(C_{10}H_{10}O_3)_2$ , aufzufinden, welches sich der Bruttoformel nach vom Diisosafrol nur durch einen Mehrgehalt von zwei Hydroxylen unterscheidet, und haben daher zunächst Cubebin in Chloroformlösung bromirt. Dadurch erhielten sie weisse, bei 229° schmelzende Krystalle der Dibromverbindung  $C_{10}H_8Br_2O_2$ , in welcher also ein Hydroxyl durch Brom ersetzt ist, und welche mit den aus dem Diisosafrol entstehenden Bromirungsproducten verglichen werden soll. Foerster.

Ueber die Configuration einiger Glyoxime, von A. Angeli und G. Malagnini (*Gazz. chim.* 24, 2, 131—145; *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, II. Sem., 37—43). Beckmann und Köster (*diese Berichte* 26, Ref. 311) haben auf Grund der Umwandlungen, welche  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Benzildioxim mit Phosphorpentachlorid bzw. Phosphoroxychlorid geben, die von Hantzsch und Werner diesen Verbindungen gegebenen Configurationsformeln mit einander vertauscht.





bei den Benzildioximen nicht für beweiskräftig zur Feststellung ihrer Configuration, da es dabei leicht möglich ist, dass Umlagerungen im Molekül der Oxime zu Anfang des Vorganges eintreten.

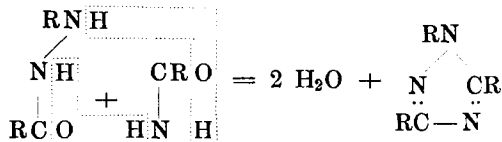
Foerster.

Ueber die Selenetine, eine neue Reihe von Selenverbindungen, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 24, 2, 173—179 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1894, II. Sem., 32—37). Bisher sind die

den Tetinen entsprechenden Selenetine  $\begin{matrix} R \\ > \\ R \end{matrix} \text{Se} \begin{matrix} \text{OH} \\ < \\ \text{CH}_2 \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  noch nicht dargestellt worden, obgleich sie leicht zugänglich sind. Gleiche Moleküle Aethylselenid und geschmolzene Bromessigsäure reagieren bei gelindem Erwärmen mit einander, und es entsteht Diäthylselenetinbromid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \cdot (\text{Br})\text{CH}_2\text{COOH}$ , welches durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt, in zerfliesslichen, prismatischen Krystallen vom Schmp.  $74^\circ$  auftritt. Behandelt man diese zunächst bis zum vollständigen Ersatz des Broms durch Chlor mit Chlorsilber und fällt dann die eingedampfte Lösung mit alkoholisch-ätherischem Platinchlorid, so erhält man das krystallisirte Platinsalz des Diäthylselenetins vom Schmp.  $150-151^\circ$ . Durch Silberoxyd wird das Bromid in das zerfliessliche Diäthylselenetinhydrat verwandelt, welches auf Lakmus sauer reagirt. Versuche zur Herstellung einer Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se} \begin{matrix} \text{H} \\ < \\ \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{H}_3 \end{matrix}$  wurden in der Weise vorgenommen, dass moleculare Mengen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$  und Silberacetat in wässriger Lösung auf einander wirken gelassen wurden; es entstand jedoch dabei nur Triäthylseleninbromid, vermuthlich nach der Gleichung:  $3\text{Br}_2\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HBr} + 2\text{BrSe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{SeO}_2$ .

Foerster.

**Eine neue Synthese des Triazols und seiner Abkömmlinge,** [I. Mitthlg.], von G. Pellizzari (*Gazz. chim.* 24, 2, 222—229; *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendct.* 1894, II. Sem., 67—72). Eine sehr einfache Synthese des Triazols und seiner Abkömmlinge beruht auf der Einwirkung von Hydraziden auf Amide; der Vorgang verläuft allgemein im Sinne der Gleichung:



Werden äquimoleculare Mengen von Formylhydrazid (*diese Berichte* 26, 404) und Formamid langsam bis auf  $100^\circ$  erwärmt, so

entweicht Wasser und Ammoniak; nach einer halben Stunde steigert man die Temperatur und bei 260° destillirt fast reines Triazol über, welches zur völligen Reinigung nur noch einmal umsublimirt zu werden braucht. Seine Menge ist etwa die Hälfte der von der Theorie verlangten; der Verlust wird durch Nebenreactionen herbeigeführt, welche die Ammoniakentwicklung veranlassen. Statt vom Formylhydrazin auszugehen, kann man auch zur Gewinnung von Triazol auf Hydrazinchlorhydrat 2 Mol. Formamid oder auch einfach 2 Mol. Ammoniumformiat einwirken lassen, doch spielen hierbei die Nebenreactionen eine beträchtlichere Rolle als bei dem erstgenannten Darstellungsverfahren. — Phenyltriazol wurde erhalten, als gleiche Theile Formylphenylhydrazid (aus Ameisensäureäther und Phenylhydrazin, Schmp. 145°) und Formamid eine Zeit lang auf nicht über 100° mit einander erwärmt wurden, darauf das Ganze destillirt und das Destillat mit Wasser und Aether geschüttelt wurde. Der letztere nimmt das Phenyltriazol nebst etwas Anilin auf, welche leicht durch Destillation von einander getrennt werden. Man erhält so 70 v. H. der theoretischen Menge an Phenyltriazol vom Schmp. 47° und Sdp. 266°. Das Chloroplatinat der Base krystallisirte mit 2 Mol. Wasser in Nadelchen, welche beim Erhitzen auf 170° ausser dem Wasser auch 2 Mol. Salzsäure verloren. Das vorbeschriebene synthetische Verfahren soll zur Darstellung weiterer Triazolabkömmlinge benutzt werden.

Foerster.

## Physiologische Chemie.

**Systematische Untersuchung der Wirkung verwandter chemischer Verbindungen auf den Thierkörper**, von Wolcott Gibbs und E. T. Reichert (*Americ. Chem. Journ.* 16, 443—449; siehe auch *diese Berichte* 24, Ref. 674 u. 779). Pyrocatechin wirkt weit stärker auf den Thierkörper als Phenol und zwar besonders auf das Rückenmark, Resorcin und Hydrochinon wirken etwas schwächer, aber in demselben Sinne. Pyrogallol ist nach Intensität der Wirkung dem Hydrochinon gleich, Phloroglucin ist schwächer. Die drei Kresole paralysiren die sensorischen und motorischen Nerven. Ortho- und Parakresol schwächen die Herzthätigkeit, Metakresol nicht; dagegen eignet diesem eine mächtigere Wirkung auf das vasomotorische System. Untersucht wurden ferner die Nitrophenole, Nitrobenzole und Nitroaniline.

Schertel.