

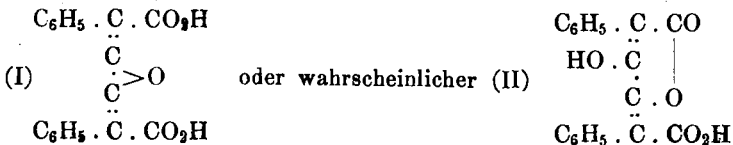
Zur Kenntniss des colloidalen Silbers, von E. A. Schneider (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 339—340). Zur Lösung des colloidalen Silbers in Aethylalkohol wurden eine Anzahl organischer Lösungsmittel gesetzt; die meisten bewirkten sofort Coagulation, andere, wie Phenol, Propylalkohol, tertiärer Butylalkohol, erst nach mehrwöchentlicher bezw. mehrmonatlicher Einwirkung. Foerster.

Ueber Lösungen von metallischem Silber, von M. Carey Lea (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 341—342). Die vom Verf. früher beschriebenen colloidalen Silberlösungen lassen unter keinen Umständen eine Trübung erkennen und behalten auch ihre Klarheit sehr lange bei. Eine solche Lösung, welche nach drei Jahren besonders an hell belichteten Stellen etwas weisses metallisches Silber abgeschieden hatte, im Uebrigen aber klar geblieben war, wurde in den Dialysator gebracht; nach 2 Wochen war keine Spur Silber herausdiffundirt. Diese Beobachtungen führen zu den Anschauungen, dass die in Rede stehenden Silberlösungen in der That colloidal sind. Foerster.

Ueber Thoriummetaoxyd und dessen Hydrate, von J. Locke (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7, 345—350). Das durch Glühen von Thoriumoxalat erhaltene, sogenannte Thoriummetaoxyd, welches, mit Säuren zur Trockne verdampft, bei nachheriger Behandlung mit Wasser eine opalisirende Flüssigkeit giebt, ist ein Reductionsproduct der Thorerde und hat allem Anschein nach die Zusammensetzung  $\text{Th}_3\text{O}_5$ . Die Einwirkung von Säuren auf dasselbe ist wesentlich ein Hydratisationsvorgang; aus der opalisirenden Lösung der dabei entstehenden Substanz wird von Ammoniak ein flockiger Niederschlag gefällt, welcher in Berührung mit Säuren schleimig wird, ohne sich zu lösen; er hat die Zusammensetzung  $\text{Th}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und dasselbe Hydrat wird durch Säuren aus der opalisirenden Lösung abgeschieden. Foerster.

## Organische Chemie.

Synthese und Constitution der Vulpinsäure, von J. Volhard (*Lieb. Ann.* 282, 1—21). Nach Spiegel (*diese Berichte* 15, 1546; *Lieb. Ann.* 219, 1) ist Vulpinsäure  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$  der saure Methylester der Pulvinsäure, welche die Constitution



besitzt; letztere wird durch Alkali unter gewissen Umständen in Oxatolylsäure = Dibenzylglycolsäure  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 C(OH) \cdot CO_2H$  verwandelt, und die Entstehung dieser Säure setzt voraus, dass die Pulvinsäure zunächst in die Diketonsäure (= Diphenylketipinsäure  $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5$ ) übergeht, deren Umwandlung in Di-



benzylglycolsäure sodann — abgesehen von der Kohlensäureabspaltung — dem Uebergang des Benzils in Benzilsäure entsprechen würde, während die Umwandlung der Pulvinsäure  $C_{18}H_{12}O_5$  in jene Diketonsäure  $C_{18}H_{14}O_6$  lediglich in einer Aufnahme von  $H_2O$  besteht. — Verf. hat nun auf synthetischem Wege das Natriumsalz des Dinitrils jener Diphenylketipinsäure (= Oxalylbisbenzylcyanürs)  $C_6H_5C(CN):C(ONa) \cdot C(ONa) \cdot C(CN)C_6H_5$  durch Condensation von 1 Mol. Oxalester und 2 Mol. Benzylcyanid mittels Natriumäthylats bereitet; das freie Dinitril  $C_{18}H_{12}N_2O_2$  scheidet sich aus Amylalkohol in olivengrünen glänzenden Schüppchen, aus Nitrobenzol als gelbbraunes Pulver ab, beginnt bei  $250^\circ$  zu dunkeln und wird bei  $270^\circ$  unter Gasentwicklung flüssig; es liefert beim Verseifen mittels heisser Salzsäure oder Schwefelsäure zwar nicht die (offenbar nicht existenzfähige) Diketonsäure, wohl aber deren Anhydride: Pulvinsäure und deren Dilacton  $C_{18}H_{10}O_4$ ; diese konnten in eine mit der natürlichen Vulpinsäure identische Methyläthersäure übergeführt und in eine Anzahl von Derivaten verwandelt werden, welche die von Spiegel angegebenen Eigenschaften zeigten. Eine Entscheidung zwischen den oben aufgeführten Formeln I und II der Pulvinsäure ist durch diese Synthese nicht herbeigeführt; Verf. giebt im Hinblick auf das Gesamtverhalten der Säure ebenfalls der letzteren Formel den Vorzug. Aus dem experimentellen Theile sei noch angeführt, dass die Pulvinsäure rhombisch krystallisirt, die Salze  $C_{18}H_{10}O_5Ba + 4H_2O$  (hochgelbe Nadeln) und  $C_{18}H_{10}O_5Ca + H_2O$  (gelbe Nadeln) liefert und eine Brompulvinsäure (gelbe Täfelchen) ergibt, welche bei  $208-209^\circ$  unter Gasentwicklung schmilzt, mit 1 Mol. Alkohol in Nadeln krystallisirt und ein Ba-Salz  $C_{18}H_9BrO_5Ba + 2H_2O$  bildet. — Unter den Producten der Verseifung des Dinitrils (s. oben) tritt Dibenzyl-oxalylmonocarbonsäurelacton  $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)CO \cdot O$  in kuglig vereinigten, schwach gelben Nadeln vom Schmp.  $231-233^\circ$  auf. Vergl. auch die beiden folgenden Referate. Gabriel.

Ueber Pulvinaminsäuren und Pulvinsäureester, von R. Schenck (*Lieb. Ann.* 282, 21—44). Die Hoffnung des Verf., aus dem Verfolg der Reaction zwischen Pulvinsäuredilacton und Aminen sichere Anhaltspunkte bezüglich der Constitution der Pulvinsäure zu gewinnen, hat sich nicht erfüllt, dagegen hat die Untersuchung der neutralen Pulvinsäureester und deren Verhalten gegen secundäre Amine

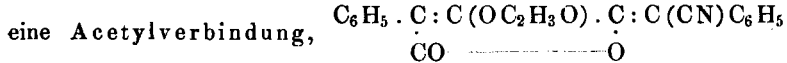
einige für die Constitution der Säure wichtige Ergebnisse geliefert. Pulvinaminsäure erhält man auch ohne Zusatz von Aceton (den Spiegel vorschreibt) aus Ammoniak und Dilacton; sie schmilzt bei  $226^{\circ}$  und bildet die Salze  $C_{18}H_{12}O_4NK$ ,  $5H_2O$ ,  $(C_{18}H_{12}O_4N)_2Zn$ ,  $C_{18}H_{12}O_4Na_2$ ,  $H_2O$ . Pulvinmethylaminsäure  $C_{19}H_{15}O_4N$ , quadratische Blättchen vom Schmp.  $237^{\circ}$  ( $C_{19}H_{15}O_4N \cdot NH_2CH_3 + H_2O$  Schmp.  $214^{\circ}$ ). Pulvinanilinsäure  $C_{24}H_{17}O_4N$  vom Schmp.  $187-188^{\circ}$  (Salze: A.  $NH_4$ , A. K + 2aq,  $A_2Zn$ ). Pulvin- $\alpha$ -[resp. - $\beta$ -]naphthylaminsäure  $C_{28}H_{19}O_4N$  vom Schmp.  $211-212^{\circ}$  [resp.  $192^{\circ}$ ], Salze: A.  $NH_4$ ,  $A_2Ba$ . Pulvindimethylaminsäure  $C_{20}H_{17}O_4N$  vom Schmp.  $211^{\circ}$  (A.  $NH_2(CH_3)_2$  Schmp.  $212^{\circ}$ ). Pulvinpiperidinsäure ist leicht zersetzlich; Salze:  $C_{23}H_{21}O_4N \cdot NHC_5H_{10}$  Schmp.  $199-220^{\circ}$ ,  $C_{23}H_{20}O_4NK$ ,  $2H_2O$ ,  $(C_{23}H_{20}O_6N)_2Ca$ . Pulvinhydroxamsäure  $C_{18}H_{13}O_5N$  schmilzt bei  $194^{\circ}$  unter Kohlensäureabgabe; Anilinsalz Schmp.  $163-164^{\circ}$ . Pulvinphenylhydrazinsäure  $C_{24}H_{18}O_4N_2$  hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $201-202^{\circ}$ ; Salze:  $C_{24}H_{18}O_4N_2 \cdot N_2H_3C_6H_5$  (Schmp.  $170^{\circ}$  u. Zerf.),  $C_{24}H_{18}O_4N_2 \cdot NH_3$  (Schmp.  $187-188^{\circ}$ ),  $(C_{24}H_{17}O_4N_2)_2Ca$ . — Isomere Ester der Pulvinsäure. Die Pulvinsäure bildet neutrale Ester und Estersäuren: letztere entstehen aus dem Dilacton, Kali und dem betr. Alkohol resp. Natriumalkoholat: so gewinnt man mittels Methylalkohols etc. methylpulvinsaures = vulpinsaures Salz und mittels Aethylalkohols etc. äthylpulvinsaures Salz; die Silbersalze dieser Aethersäuren geben mit Aethyljodid bezw. Methyljodid die gleich zusammengesetzten Ester: methylpulvinsaures Aethyl und äthylpulvinsaures Methyl; wäre die Pulvinsäure symmetrisch gebaut (Formel I im vorangeh. Ref.), so müssten beide Ester identisch sein; sie sind aber durch ihr Aussehen, Schmelzpunkt und Schmelzpunkt ihrer Piperidinverbindungen (s. u.) von einander verschieden, was zu Gunsten der Formel II (vorangeh. Ref.) spricht. Die verschiedenen Schmelzpunkte der Isomeren folgen nachstehend

	Schmp.	Schmp. d. Piperidinvgd
Vulpins. Aethyl . . . . .	138—139 $^{\circ}$	152—153 $^{\circ}$
Aethylpulvins. Methyl . . . . .	150—151 $^{\circ}$	131 $^{\circ}$
Vulpinsaures Propyl . . . . .	95—96 $^{\circ}$	149 $^{\circ}$
Propylpulvins. Methyl . . . . .	121—122 $^{\circ}$	126 $^{\circ}$

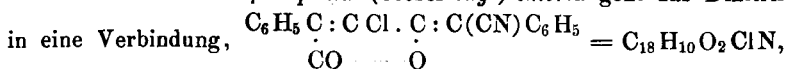
Die erwähnten Piperidinverbindungen bestehen aus je 1 Mol. Ester + 1 Mol. Wasser + 1 Mol. Piperidin. — Durch alkoholisches Ammoniak wird der neutrale Pulvinsäuredimethyl- (oder äthyl-) ester nach der Gleichung  $C_{18}H_{10}O_3(OCH_3)_2 + 2NH_3 = 2CH_4O + C_6H_5CH_2CO_2H + C_{10}H_8N_2O_2$  gespalten. Letzteres  $C_{10}H_8N_2O_2$  bildet goldbronzefarbene Blättchen vom Schmp.  $247.5^{\circ}$  und ist mit dem im folg. Ref. beschriebenen gelben Amid identisch. Gabriel.

**Ueber die Derivate des Diphenylketipinsäuredinitrils oder Oxalylbisbenzocyanürs**, von J. Volhard und F. Henke (*Lieb.*

*Ann.* 282, 45—84). Die *Verseifung* des genannten Dinitrils (vergl. die vorangeh. Abhdlg. von Volhard) lässt sich schrittweise verfolgen: zuerst wird nur ein CN in  $\text{CONH}_2$  verwandelt, dann entsteht eine Amidocarbonsäure resp. ein Amidolacton und schliesslich Pulvinsäure und ihr Dilacton. — Diphenyketipinsäureamidnitril erhält man aus dem Dinitril durch Erwärmen mit Vitriolöl und Verdünnen der Lösung mit viel Wasser; es krystallisirt mit 1 Mol. Alkohol in gelben Nadeln,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , welche bei  $199—200^\circ$  unter Zerfall schmelzen; durch längere Einwirkung der Schwefelsäure bildet sich die Sulfosäure des Amidnitrils,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , in schwerlöslichen, feinen, gelben Nadeln, welche bei  $270^\circ$  dunkler werden und die krystallisirten Salze  $\text{ANa}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{A}_2\text{Ba}$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  liefern. Das Amidnitril geht durch Kochen mit Salzsäure in Pulvinaminsäure über, deren Methyläther bei  $216—217^\circ$  schmilzt. — *Salze des Dinitrils*:  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{K}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , farblose Blättchen. Eine Chlorwasserstoffverbindung des Dinitrils ist sehr unbeständig. Mittels reinen Essigsäureanhydrids erhält man wesentlich das Diacetat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ , während bei gleichzeitiger Anwesenheit von Essigsäure wesentlich das Monoacetat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ , entsteht; das Diacetat bildet graugrüne Nadeln vom Schmp.  $177—179^\circ$  und giebt, mit Alkohol 6 Stunden lang gekocht, farblose Nadeln von  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ; das Monoacetat (gelbrothe Nadeln vom Schmp.  $208—209.5^\circ$ ) liefert mit Soda ein Natriumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CN}) : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{C}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ , in rothen Nadeln, ein rothes Silbersalz,  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}$ , und einen Methyläther,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ , in gelben Nadeln vom Schmp.  $229—231^\circ$ , und wird durch wässriges Ammoniak bei  $100^\circ$  im Rohr zerlegt nach der Gleichung:  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . — Durch anhaltendes Kochen mit *Acetylchlorid* wird das Dinitril theilweise verwandelt in eine Acetylverbindung,



(gelbe Nadeln vom Schmp.  $141—142^\circ$ ); die analog erhaltliche Benzoylverbindung,  $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$  (gelbe Nadeln), schmilzt bei 168 bis  $168.5$ . — Durch *Phosphorpena-* (besser *oxy-*) *chlorid* geht das Dinitril



in eine Verbindung, graugrüne Nadeln vom Schmp.  $161—162^\circ$ , über, welche von fixem (nicht kohlenurem) Alkali gelöst und aus dieser Lösung durch Säure zunächst ölig gefällt wird, dann aber bald krystallisirt. Durch verdünntes alkoholisches *Ammoniak* wird bei  $100^\circ$  das Dinitril zum kleineren Theil ( $\frac{1}{6}—\frac{1}{5}$ ) in Oxamid und Benzylcyanid, und zur Hälfte nach der Gleichung  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN} + \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ , in Isocyanphenylbrenztraubensäureamid, gespalten. Letzteres besitzt, im Hinblick auf seine Umsetzungen, sehr

wahrscheinlich die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{NH}$ , krystallisirt  
 $\text{CO} \text{-----} \text{NH}$

in prachtvoll rothen, noch nicht bei  $280^\circ$  schmelzenden Nadeln, löst sich in Soda sowie in fixem Alkali, giebt rothe Salze mit Natrium resp. Baryum  $[(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , wird durch Amylnitrit in einen Nitrokörper,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$  (gelbe Nadeln vom Schmp.  $246^\circ$  unter Zerf.), verwandelt, und durch verdünnte heisse Salzsäure in Phenylhydroxymaleïnimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}$  übergeführt. Dieses  
 $\text{CO} \text{-----} \text{NH}$

Imid bildet gelbe Schuppen vom Schmp.  $216 - 218^\circ$ , giebt die leuchtend rothen Salze  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Pb} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , einen grüngelben Aethyläther,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ , vom Schmp.  $128$  bis  $130^\circ$ , und bildet sich auch, wenn man den Erlenmeyer'schen farbsosen Cyanphenylbrenztraubensäureester (welcher mit dem grüngelben Aether nur isomer ist) verseift. Phenylhydroxymaleïnimid liefert ein Monacetyl- resp. Monobenzoylderivat vom Schmp.  $134$  bis  $135^\circ$  resp.  $105 - 106^\circ$ . Der grüngelbe Aether,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , wird durch Ammoniak nicht wieder in das rothe Amid, sondern in ein mit diesem isomeres gelbes Amid,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  (Schmp.  $248 - 249^\circ$ ) verwandelt, welches sich ferner durch verdünntes Ammoniak sowohl aus dem Körper  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$  (s. oben), wie aus Pulvinsäuredimethylester (s. vorig. Ref.) bereiten lässt. Der grüngelbe Aether zerfällt beim Erwärmen mit Soda unter Bildung von Phenyläthoxymaleïnsäure, welche sich, wenn man sie aus ihren Salzen  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{R}'_2\text{O}_5$  freimacht, als Anhydrid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}$  (Prismen vom  
 $\text{CO} \text{-----} \text{O}$

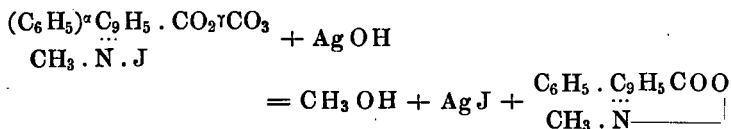
Schmp.  $97 - 98^\circ$ ) abscheidet; dieses wird durch Jodwasserstoff zu Phenylbernsteinsäure (Schmp.  $160 - 161$ ; nach Spiegel  $167^\circ$ ) reducirt.  
 Gabriel.

**Ueber Alkylderivate substituirtir Cinchoninsäuren. III. Abhandlung**<sup>1)</sup>: *p*-Methoxy- $\alpha$ -phenyleinchoninsäure, *p*-Oxycinchoninsäure und *p*-Oxyphenyleinchoninsäure, von Ad. Claus und G. Brandt (*Lieb. Ann.* 282, 85—107). *p*-Methoxy- $\alpha$ -phenyleinchoninsäure vom Schmp.  $236^\circ$ , aus *p*-Anisidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd nach Döbner bereitet, bildet einen Methyl- resp. Aethylester vom Schmp.  $111^\circ$  resp.  $105^\circ$ , ein orangerothes Jodmethylat,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO}_2\text{H})\text{NCH}_3\text{J}$ , vom Schmp.  $216^\circ$ , ein gelblichweisses Chlormethylat (Schmp.  $195^\circ$ ), ein gelbes Methylbetaïn,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}_3 \cdot \text{COO} + \text{H}_2\text{O}$  (Schmp.  $218^\circ$ )

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, Ref. 778; 26, Ref. 722.

und die Salze  $C_{17}H_{12}NO_3Na + 6H_2O$ ,  $(C_{17}H_{12}NO_3)_2Cu + 2H_2O$ ,  $C_{17}H_{13}NO_3 \cdot 3HCl$ . *p*-Oxycinchoninsäure (Skraup's Xanthochinsäure) giebt ein orangerothes Jodmethylat (Schmp. 302°), ein grünlichgelbes Chlormethylat vom Schmp. 295° (welches nicht bloß aus dem Jodmethylat und Chlorsilber, sondern auch durch Entmethyliren des Chininsäurechlormethylats mit Salzsäure bei 230° bereitet werden kann), und ein hellgrünlich-gelbes Methylbetaïn,  $C_{10}H_6NO_3 \cdot CH_3 + H_2O$ , welches bei 100° wasserfrei wird und bei 304° unter Zerfall schmilzt. *p*-Oxy- $\alpha$ -phenyleinchoninsäure,  $C_{16}H_{11}NO_3$ , nach Döbner's Verfahren aus *p*-Oxyanilin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd, zerfällt bei 300°, ohne zu schmelzen, liefert die Salze  $A_2Cu$ ,  $A \cdot Cu \cdot OH$  und  $AAg$ , ein grüngelbes Chlormethylat vom Schmp. 248° (welches man zweckmässig durch Entmethylirung des oben erwähnten Chlormethylates der Methoxyphenylcinchoninsäure durch Salzsäure bei 230° bereitet), ein Methylbetaïn,  $C_{16}H_{13}O_3N \cdot CH_3$ , vom Schmp. 243°, und einen Methylester vom Schmp. 148°. Alle drei genannten Betaïne zeigen im Gegensatz zum Chininsäure- (d. i. *p*-Methoxycinchoninsäure-) betaïn keine Neigung zur Oxinsäurebildung (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 722). Gabriel.

**Alkylderivate der Chinaldin- $\beta$ -carbonsäure**, von A. Claus und J. Steinitz (*Lieb. Ann.* 282, 107—130). Die Esteralkylate, d. h. die aus Cinchoninsäurebetaïnen durch Anlagerung von Jodmethyl erhältlichen Producte (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 722f.) zerfallen durch Kali oder Silberoxyd gemäss der Gleichung



in das ursprüngliche Betaïn. — In Sinne dieser Formulirung liess sich zeigen, dass aus dem Methylbetaïn und aus dem Methylester der  $\alpha$ -Phenyleinchoninsäure (d. i. einer  $\gamma$ -Carbonsäure) durch Anlagerung von  $CH_3J$  dasselbe Product entsteht. Verff. haben nun die entsprechenden Derivate der  $\beta$ -Carbonsäuren des Chinolins untersucht und deren abweichendes Verhalten interpretirt. — Chinaldin- $\beta$ -carbonsäureäthylätherjodmethylat, goldgelbe Krystalle vom Schmp. 203—208° (unter Zerf.), (vergl. Hantzsch, *diese Berichte* 19, 37), liefert mit  $AgCl$  ein farbloses Chlormethylat (Schmp. 158°) und mit Kali oder Silberoxyd eine ätherlösliche Methylenchinoliniumbase, welche sich aber bald aus dem Aether als gelbes amorphes Pulver vom Schmp. 235°, offenbar ein Polymeres  $(C_{13}H_{13}O_2N:CH_2)_x$ , abscheidet. — Aus dem entsprechenden Jodäthylat  $(CH_3)_\alpha(CO_2C_2H_5)_\beta C_9H_5NJ C_2H_5$  (orangegelbe Nadeln vom Schmp. 236 unter Zerf.; das entspr. Chloräthylat schmilzt bei 146°), gewinnt man auf analogem

Wege Aethylidenchinaldinium- $\beta$ -carbonsäureäthylester,  $(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_9\text{H}_5\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , welcher sich nicht polymerisirt, sondern in Aether dauernd gelöst bleibt, beim Verdunsten dieser (gelben) Lösung verharzt und durch Ausschütteln derselben mit Salzsäure in obiges Chloräthylat vom Schmp.  $146^\circ$  übergeht. — Chinaldin- $\beta$ -carbonsäuremethylester vom Schmp.  $72^\circ$  liefert ein Jodmethylat,  $(\text{CH}_3)^\alpha\text{C}_9\text{H}_5(\text{CO}_2\text{CH}_3)^\beta\text{NJCH}_3$ , in gelben Nadeln vom Schmp.  $200^\circ$  (unter Zerf.), welches in das entspr. Chlormethylat (Schmp.  $157^\circ$ ) überführbar ist und durch Alkalien oder Silberoxyd in Methylenchinaldinium- $\beta$ -carbonsäuremethylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}:\text{CH}_2$ , übergeht; letzterer ist zunächst ätherlöslich und verwandelt sich dann in die ätherunlösliche Form (gelbes Pulver vom Schmp.  $182^\circ$  unter Zerf.); beide Formen geben mit Salzsäure obiges Chlormethylat vom Schmp.  $157^\circ$ . — Chinaldin- $\beta$ -carbonsäuremethylesterjodäthylat (citronengelb, schmilzt bei  $210^\circ$  unter Zerf., das farblose Chloräthylat bei  $150^\circ$  unter Zerf.). Die Chinaldin- $\beta$ -carbonsäure liefert ferner einen Propylester (Schmp.  $51^\circ$ ), ein Propylesterjodmethylat (goldgelb, Schmp.  $186^\circ$  unter Zerf.), einen Benzylester (Schmp.  $82^\circ$ ) und ein Benzylesterjodmethylat (goldgelb, Schmp.  $172^\circ$  unter Zerf.). — Es gelingt nicht, an den Stickstoff der Chinaldin- $\beta$ -carbonsäure — so wie das meistens die  $\gamma$ -Carbonsäuren der Chinolinreihe gestatten — lediglich Halogenalkyl zu addiren, ohne dass gleichzeitig Veresterung des  $\beta$ -Carboxyls eintritt: man kann jedoch aus den erhaltenen Ester-Alkylhalogeniden die gewünschten Verbindungen bereiten, indem man erstere mit starker Salzsäure erhitzt, wobei lediglich das Alkyl der Estergruppe eliminirt wird: so erhält man aus dem zugehörigen Methyl- oder Aethylester das Chinaldin- $\beta$ -carbonsäurechlormethylat in Säulen, welche gegen  $175^\circ$  sich bräunen, gegen  $200^\circ$  sich zersetzen, bei  $230^\circ$  schmelzen und mit Silberoxyd das Chinaldin- $\beta$ -carbonsäuremethylbetaïn,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ergeben; letzteres bildet dicke Platten und Säulen, wird bei  $100^\circ$  wasserfrei, gegen  $130^\circ$  schwarz, schmilzt bei  $144^\circ$  unter Zerf. und addirt Jodalkyl, wobei natürlich das hinzutretende Alkyl den Ester bildet.

Gabriel.

Ueber Ester und Betaïne der Chinolinsulfosäuren, von A. Claus und J. Steinitz (*Lieb. Ann.* 282, 130—138). Bei der Fortführung der von Claus und Happ resp. Steglitz (*diese Berichte* 18, 366, 19, 921) begonnenen Untersuchungen, denen zufolge durch Halogenalkyl aus *p*- resp. *a*-chinolinsulfosaurem Silber nur Betaïn, dagegen aus dem *o*-Sulfosäuresalz die Ester (neben freier Säure) entstehen, haben Verf. gefunden, dass in der That keine Sulfosäure des Chinolins zugleich Ester und Betaïn liefert, oder ein Esteralkylat (vgl. das vorangehende Referat) bildet; dagegen zerlegen sich die Sulfosäureester bei bestimmter Temperatur glatt und zuweilen leicht

in Sulfonsäurehydrat und einen terpenartig riechenden Kohlenwasserstoff, der wohl ein Polymerisationsproduct des abgespaltenen Alkylrestes darstellt. Chinolin-*o*-sulfonsäure-Methylester (Schmp. 96°) resp. -Aethylester (Schmp. 73°) resp. -Benzylester (Schmp. 84°); letzterer giebt bei 200° neben freier Säure einen öligen Körper, C<sub>8</sub> H<sub>7</sub> (resp. C<sub>14</sub> H<sub>13</sub>). — Chinolin-*α*-sulfosäure-Methylbetaïn (Krystalle) bleibt bei 360° unverändert, addirt ebensowenig wie das Chinolin-*p*-sulfosäure-Methylbetaïn Jodmethyl. Gabriel.

Ueber die stereoisomeren *p*-Phenylhexahydrobenzoësäuren, von B. Rassow (*Lieb. Ann.* 282, 139—153). Zur Gewinnung der genannten Säuren wird *p*-Phenylbenzoësäure entweder durch Natriumamalgam in ein halbfestes Gemisch von Tetrahydrosäuren verwandelt, dieses durch Bromwasserstoff in das Hydrobromid übergeführt und alsdann wieder mit Natriumamalgam behandelt, oder man reducirt die *p*-Phenylbenzoësäure in Amylalkohol mittels Natriums. Die eine Modification der Hexahydrosäure vom Schmp. 202° ist leicht zu reinigen, die andere (Isosäure) schmilzt bei 111—113°, ist leichter löslich als jene, bleibt in den schmierigen Antheilen der rohen Säure und lässt sich durch Erhitzen der bei 202° schmelzenden mit starker Salzsäure auf 180° bereiten, wobei ein Gemenge von etwa 10 pCt. der Isosäure und 90 pCt. der bei 202° schmelzenden entsteht. Beide werden zu Benzoësäure oxydirt. Gabriel.

Ueber die Einführung von Acylen in den Benzoylessigäther, von A. Bernhard (*Lieb. Ann.* 282, 153—191). Im Anschluss an die Untersuchungen von Nef, Claisen, v. Pechmann und Michael über Acetessigester hat Verf. auf Nef's Veranlassung das Verhalten des Benzoylessigesters gegen Benzoë- und Essigsäureanhydrid sowie das Verhalten der Metallverbindungen des Esters gegen Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Chlorameisenester geprüft; hierbei hat sich ergeben: 1) der genannte Ester ist dem Acetessigester in seinem Gesamtverhalten völlig analog; 2) die Einwirkung der Säureanhydride auf die  $\beta$ -Ketonsäureester ist derjenigen der Acylchloride auf die Metallverbindungen der Ester analog; 3) die diacylirten Derivate der  $\beta$ -Ketonsäureester und der 1.3-Diketone entsprechen der Formel

$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{COR} \\ \text{R}'\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{COR} \end{array} \quad \left( \begin{array}{l} \text{R} = \text{Alkyl} \\ \text{R}' = \text{Alkyl oder Oxalkyl} \end{array} \right),$$

während die dialkylirten Derivate die Formel

$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \\ \text{RO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CR}_2 \end{array}$$

aufweisen.

Auszug aus dem experimentellen Theil: Benzoylchlorid und Kupfer- (oder Natrium-) benzoylessigester liefern bei der Umsetzung 4 Producte:  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -oxyzimmtester, Benzoylessigester,  $\beta$ -Benzoyloxyisozimmtester und  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzoyloxyzimmtester welche man nach dem beim Acetessigester (*diese Berichte* 26, Ref. 720,



25, Ref. 18) benutzten Verfahren trennt: Dibenzoylessigester =  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -oxyzimmtester,  $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(COC_6H_5)CO_2C_2H_5$ , schmilzt bei  $112^{\circ}$ ;  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzoyloxyzimmtester,  $C_6H_5 \cdot C(OCO C_6H_5) : C(CO C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ , amorphes Pulver vom Schmp.  $98^{\circ}$ , liefert mit Brom  $\alpha$ -Bromdibenzoylessigester,  $C_{18}H_{15}O_4Br$ , vom Schmp.  $109-110^{\circ}$ . Aus *Acetylchlorid* und Kupferbenzoylessigester entstanden 1) Benzoylessigester, 2)  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -oxycrotonester (= Benzoylacetessigester),  $CH_3 \cdot C(OH) : C(COC_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$ , und 3) als Hauptproduct Acetoxylisozimmtester,  $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5O) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ , welcher bei  $27-28^{\circ}$  schmilzt und bei  $176^{\circ}$  [13 mm] unter geringem Zerfall siedet. *Chlorkohlensäureäther* und Kupfer- (resp. Natrium-) benzoylessigester setzen sich um unter Bildung von 1) Benzoylessigester, 2) Benzoylmalonester,  $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CO_2C_2H_5)_2$ , vom Sdp.  $192-193^{\circ}$  [13 mm] (Kupfersalz: Schmp.  $180^{\circ}$ ) und 3)  $\beta$ -Carbäthoxyisozimmtester,  $C_6H_5 \cdot C(OCO_2C_2H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ , vom Sdp.  $200-202^{\circ}$  [15 mm]. Aus *Essigsäureanhydrid* und Benzoylessigester bilden sich u. A. Benzoylacetessigester,  $\beta$ -Acetoxylisozimmtester und  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetoxycrotonester, welcher letzterer auch aus Essigsäureanhydrid und  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -oxycrotonester sowie aus Kupfer- $\alpha$ -benzoyl- $\beta$ -oxycrotonester und Acetylchlorid erhältlich ist. Aus *Benzoësäureanhydrid* und Benzoylessigester entstehen u. A. Dibenzoylessigester, etwas Tribenzoylmethan etc. Aus *Essigsäureanhydrid* und Benzoylacetessigester bildet sich u. A.  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetoxycrotonester, und aus *Essigsäureanhydrid* und Oxalessigester entsteht  $\beta$ -Acetoxylfumarester; in allen Fällen verläuft die Einwirkung der Säureanhydride auf  $\beta$ -Ketonsäureester — wenn man von Nebenproducten absieht — ähnlich wie die Reaction zwischen ihren Metallverbindungen und Acylchloriden, insofern in beiden Fällen sowohl am Kohlenstoff acylirte als auch am Sauerstoff acylirte Körper auftreten. — Käme dem diacylirten Benzoylessigester die Constitution  $(C_6H_5CO)(RCO)_2C \cdot CO_2C_2H_5$  zu, so sollte 1) durch Acetyllirung des Dibenzoylessigesters und 2) durch Benzoyllirung des Benzoylessigesters derselbe Körper, d. h.  $(C_6H_5CO)_2(CH_3CO)CCO_2C_2H_5$  entstehen: dies ist nicht der Fall; man erhält vielmehr im ersten Fall  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetoxylisozimmtester,  $C_6H_5 \cdot C \cdot OCOCH_3$  (I), ein Oel, welches durch Natriumäthylat  $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot \ddot{C} \cdot CO C_6H_5$  in Essigester und Natrium- $\alpha$ -benzoyl- $\beta$ -oxyzimmtester zerlegt wird, und nach der zweiten Reaction entsteht  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzoyloxycrotonester,  $CH_3 \cdot C \cdot OCO C_6H_5$  (II), (= Nef's Dibenzoylacetessigester),  $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot \ddot{C} \cdot CO C_6H_5$  (II), welcher durch Natriumäthylat in Benzoëster und Benzoylacetessigester zerfällt. Ebenso wird durch Phenylhydrazin resp. durch Brom aus (I) Acetyl und aus (II) Benzoyl eliminiert; dem-

nach hat diacylirter Benzoylessigester die Constitution  $R \cdot C(OCOR) : C(COR) \cdot CO_2 C_2 H_5$ . — Da der benzoylirte Benzoylacetessigester mit dem dibenzoylirten Acetessigester identisch ist, hat das Product die

Formel (II)  $\left( \text{nicht } \begin{array}{c} C_6 H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot OCO C_6 H_5 \\ C_2 H_5 \cdot CO_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CO CH_3 \end{array} \right)$ , mithin sind die

Metallsalze des Benzoylacetessigesters  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot Om \\ C_2 H_5 \cdot CO_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CO C_6 H_5 \end{array}$

$\left( \text{nicht } \begin{array}{c} C_2 H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot Om \\ C_2 H_5 \cdot CO_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CO CH_3 \end{array} \right)$  und endlich der freie Benzoylacetessigester  $CH_3 \cdot C(OH) : C(CO C_6 H_5) CO_2 C_2 H_5$  (nicht  $C_6 H_5 \cdot C(OH) : C(CO CH_3) \cdot CO_2 C_2 H_5$ ) zu formuliren.

Gabriel.

**Zur Kenntniss der in der echten Cotorinde enthaltenen krystallisirbaren Stoffe**, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 282, 191—207). Zur vorliegenden Untersuchung diene ebenso wie zu den früheren von Jobst und Hesse »echte« Cotorinde aus Bolivia. Das daraus gewonnene Cotoïn,  $C_{14} H_{12} O_4$ , ist mit dem Merck'schen Cotoïn (aus Amazonas-Coto?) identisch und liefert ein Mono- resp. Dibenzoylcotoïn vom Schmp. 110—112° resp. 134—135°. — Dicotoïn, eines der älteren als Dicotoïn bezeichneten Präparate erwies sich als ein Gemenge von Dicotoïn mit Cotoïn. Das Dicotoïn hat die Formel  $C_{25} H_{20} O_6$  (nicht  $C_{44} H_{34} O_{11}$ ), zeigt aber bei kryoskopischer Bestimmung in Eisessig die Moleculargrösse 214 statt 416, besteht also aus 2 Körpern, die im Eisessig jeder für sich wirken: der eine ist Cotoïn, der andere ist eine bei 60—61° schmelzende Substanz  $C_{11} H_8 O_2$ , welche ein Hydrazinderivat  $C_{23} H_{22} N_4 O$  vom Schmp. 194° liefert und vielleicht mit dem Phenylcumalin von Ciamician und Silber (Schmp. 68°) identisch ist. — Pseudodicotoïn,  $C_{25} H_{20} O_7$ , blassgelbe, atlasglänzende Blättchen, wurde neben Oxyphenylcumalin,  $C_{11} H_8 O_3$ , (Blätter vom Schmp. 61°) und Cotoïn aus einem von Tod dargestellten, gelben Dicotoïn isolirt. Das Oxyphenylcumalin bildet ein Monacetylderivat in Nadeln vom Schmp. 65° und ein Hydrazid,  $C_{23} H_{22} N_4 O_2$ , in Nadelchen vom Schmp. 193° und wird durch Erhitzen mit Wasser und Kali in  $\beta$ -Phenylcumalinsäure,  $C_{11} H_{10} O_3$ , (krystallinisch) verwandelt, welche ein Salz  $C_{11} H_9 O_3 K$  bildet und beim Erhitzen gegen 200° ein Lacton,  $C_{11} H_8 O_2$ , ( $\beta$ -Phenylcumalin) als Sublimat liefert. Dieses schmilzt bei 207° (eventuell auch erst bei ca. 220°) und ist mit dem angeblichen Oxymethylphenylcumarin,  $C_{16} H_{12} O_4$ , (*diese Berichte* 27, 1186) identisch. — Paracotoïn vom Schmp. 149° entsprach der von Ciamician und Silber gegebenen Formel.

Gabriel.

**Beitrag zur Kenntniss der Opiumalkaloïde**, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 282, 208—214). Verf. hat jetzt in Uebereinstimmung mit Goldschmiedt (*diese Berichte* 25, Ref. 907) reines Laudanin

(Schmp. 166°) optisch inactiv gefunden. Bindet man die rohe Base an Salzsäure, so scheidet sich salzsaures Laudanin ab (dessen Abscheidung durch Kochsalz befördert wird); in der Mutterlauge verbleibt eine Base, Laudanidin, welches dem Laudanin im Verhalten und in der Zusammensetzung völlig gleicht, dagegen bei 177° schmilzt und activ ist, nämlich in Chloroform  $[\alpha]_D = -87.8^\circ$  bei  $p = 5$  und  $t = 15^\circ$  zeigt. Das Laudanidin bildet die Salze  $C_{20}H_{25}NO_4 \cdot HJ$  (krystallinisch),  $R_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$  (bräunlichgelb, amorph) und  $R_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$  (Nadelchen), liefert mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylproduct,  $C_{20}H_{24}(C_2H_3O)NO_4 + H_2O$ , in Krystallen, welche gegen 98° unter Abgabe des Krystallwassers schmelzen, mit Eisenchlorid sich in alkoholischer Lösung dunkelgrün färben und in verdünntem Alkali sich lösen (Anwesenheit eines Phenolhydroxyls). Ferner enthält das Laudanidin 3 Methoxyle, welche durch Jodwasserstoff abgespalten werden; somit hat es gleich dem Laudanin die Formel  $C_{17}H_{15}N(OH)(OCH_3)_3$ . — Durch Methoxylbestimmungen hat sich ferner Codamin als  $C_{18}H_{18}NO(OH)(OCH_3)_2$  und Laudanosin als  $C_{17}H_{15}N(OCH_3)_4$  erwiesen.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Ueberwallungsharze [II. Abhdlg.], von M. Bamberger (*Monatsh. f. Chem.* 15, 505—518. (I. Abhdlg.: *diese Berichte* 24, Ref. 901). Das genannte Harz lässt sich zerlegen durch Aether in 80 pCt.  $\alpha$ -Harz (ätherlöslich) und 20 pCt.  $\beta$ -Harz (ätherunlöslich). Das  $\alpha$ -Harz ist ein röthlich-weisses, amorphes Pulver, löslich in verdünnter Kalilauge, Benzol und Toluol und mit rother Farbe in Vitriolöl; es hat die Methylzahl 33. Das  $\beta$ -Harz ist röthlich-weiss, pulvrig, löslich in verdünnter Kalilauge, nicht in Benzol und Toluol, und hat die Methylzahl 62. Aus einer alkoholischen Lösung des  $\alpha$ -Harzes (oder Rohharzes) wird durch Zusatz von festem Kali eine krystallinische farblose Kaliumverbindung gefällt; die wässrige gekühlte Lösung der letzteren giebt mit Salzsäure Pinoresinol,  $C_{18}H_{18}O_6$ , als Pulver, welches aus Alkohol allmählich in Drusen vom Schmp. 80—90° anschießt, zwei Methoxyle enthält, 2J addirt, die Salze  $C_{18}H_{16}O_6K_2 + 4H_2O$  (krystallinisch) und  $C_{18}H_{16}O_6Ca$  (Fällung), ein Diacetylproduct in Nadeln vom Schmp. 164°, ein Dibenzoylderivat (Prismen vom Schmp. 160°) liefert und über die Kaliumverbindung durch Jodmethyl in Dimethylpinoresinol,  $C_{18}H_{16}O_6(CH_3)_2$ , (Blättchen vom Schmp. 94°) verwandelt wird. Hiernach ist  $C_{16}H_{10}O_2(OH)_2(OCH_3)_2$  die Formel des Pinoresinols; es scheint, ebenso wie die früher (l. c.) gefundene Kaffee- und Ferulasäure ungebunden im Ueberwallungsharze vorhanden zu sein.

Gabriel.

Nitrosalicylsäure Salze des Wismuths, von H. Causse (*Compt. rend.* 119, 690—693).  $p$ -nitrosalicylsaures Wismuth,  $[C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2]_3Bi + 2H_2O$ , scheidet sich in feinen, farblosen Nadeln ab, wenn man 20 g Salicylsäure in 100 ccm Essigsäure löst,

150 ccm Wasser und 15 g neutrales, in 50 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung gelöstes Wismuthnitrat hinzusetzt und das Ganze nach vollendeter Reaction stehen lässt. Ein basisches gelbes Salz,  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot [\text{CO}_2]\text{O})\text{BiOH} + \text{H}_2\text{O}$ , entsteht, wenn man 20 g Salicylsäure in 100 g Essigsäure mit einer Lösung von 30 g Wismuthnitrat in 300 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung versetzt, auf 40—45° erwärmt und dann erkalten lässt; die von den gelben Nadeln abfiltrirte Mutterlauge lässt nach fast völligem Abstumpfen der freien Säure mit Soda orangerothe Nadeln von  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot [\text{OH}]\text{CO}_2)_2\text{Bi}_2\text{O}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ausfallen. Die diesen Salzen zu Grunde liegende Säure ist  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})(\text{OH})(\text{NO}_2)$  (= 1:2:5) vom Schmp. 227.5° und färbt sich mit Eisenchlorid blutroth. — Die angeblich durch Eisen verursachte Rothfärbung des salicylsauren Wismuths, welche beim Einengen einer Mischung von Wismuthsubnitrat und Natriumsalicylat eintritt, ist durch ein nitrosalicylsaures Salz bedingt.

Gabriel.

**Ueber die Gase, welche aus Holzkohle bei hoher Temperatur unter Luftabschluss entstehen**, von Dosmond (*Compt. rend.* 119, 733—735). Verf. erhielt aus 1 kg Kohle ca. 170 L eines Gemisches von 9.14 Kohlensäure, 0.26 Sauerstoff, 18.08 Kohlenoxyd, 49.11 Wasserstoff, 16.04 Grubengas und 7.37 Stickstoff.

Gabriel.

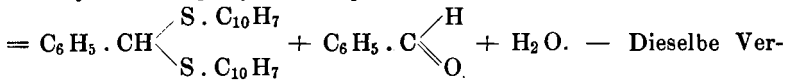
**Ueber finnländisches Terpentinöl**, von O. Aschan und Edv. Hjelt (*Chem.-Ztg.* 18, 1566). Ein durch Destillation von Tannenzurzeln in Theeröfen gewonnenes Oel ergab durch mehrfache Fractionirung 7.1 pCt. eines bei 155—160° siedenden Productes, welches grösstentheils aus Pinen (Sdp. 154.7—155.7°) bestand. Die höher siedenden Antheile bestanden vorzugsweise aus Silvestren (Sdp. 170—172°) und Dipenten. Ein aus Nordfinland stammendes Oel, welches theils bei der Destillation von Kieferstämmen, theils als Nebenproduct bei der Pechbereitung aus Holztheer erhalten war, gab nur unbedeutende Mengen Destillat unter 170°. Dasselbe enthielt viel Pinen. In den höher siedenden Antheilen waren nur ganz geringe Mengen Silvestren; den Hauptbestandtheil machte Dipenten aus. Der hohen Temperatur bei der Darstellung ist dieses Verhältniss zuzuschreiben. Ein durch Destillation von harzreichem Holz mit Wasserdampf gewonnenes Oel lieferte 50 pCt. eines bei 150—160° übergehenden, an Pinen reichen Destillats. In den höheren Fractionen war Silvestren, aber kein Dipenten zu finden. Letzteres ist also kein Naturproduct, sondern entsteht durch Ueberhitzen von Pinen.

Schertel.

**Ueber einige Thioacetale des Naphtalins**, von Em. Colson (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 27, 594—605). Oxybenzyl- $\alpha$ -naphtalinsulfür.  $\alpha$ -Thionaphtol und Benzaldehyd vereinigen sich direct. Die Mischung, dem oxydirenden Einflusse der Luft entzogen, bildet allmählich eine feste Kruste; aus der ätherischen Lösung scheiden sich Büscheln weisser Nadeln ab, welche bei 48—49° schmelzen und

im Zustande der Ueberschmelzung verharren. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{S} \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$ . Durch einen Strom trocknen

Chlorwasserstoffgases wird der Körper in ein Oel verwandelt, aus welchem sich ein weisser fester Körper abscheidet, das Benzaldehyd- $\alpha$ -Naphthylmercaptopal,  $2 C_6H_7 \cdot CH \cdot OH \cdot S \cdot C_{10}H_7$



bindung entsteht (neben einem gelblichen Oele), wenn man 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol.  $\alpha$ -Thionaphтол in Ligroin löst und einen gleichmässigen Strom trocknen Chlorwasserstoffs durchleitet. Das Mercaptopal schmilzt bei  $136-137^\circ$  und krystallisirt aus Aether in prachtvollen langen, seideglänzenden Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind. — Das Sulfür des Oxybenzyl- $\beta$ -naphthalins krystallisirt aus Aether in sternförmig vereinigten Krystallen, welche bei  $49^\circ$  schmelzen. Es vermag nicht im Zustande der Ueberschmelzung zu verharren. Seine Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist geringer als diejenige des  $\alpha$ -Productes. Benzaldehyd- $\beta$ -naphthylmercaptopal wird wie das oben beschriebene isomere Mercaptopal, jedoch ohne Nebenproduct erhalten; nur erfolgt die Vereinigung langsamer. Es bildet zugespitzte Blättchen, welche zu Sternen vereinigt sind. Schmp.  $137^\circ$ . Es ist in Alkohol fast unlöslich, in Aether schwieriger löslich als das  $\alpha$ -Product, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Schertel.

**Ueber Quecksilberformamid**, von B. Fischer und B. Grützner (*Arch. d. Pharm.* 232, 329—333). Giesst man eine concentrirte Lösung von Quecksilberoxyd in wässrigem Formamid in starken Alkohol ein, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, welcher die Zusammensetzung eines basischen Quecksilberformamids,  $HCONH \cdot Hg \cdot OH$ , besitzt. Diese Verbindung giebt bei Behandlung mit starker Salzsäure eine Lösung, aus der sich Krystallnadeln abscheiden. Die Analyse derselben weist auf ein Salz von der Formel  $(HCONH \cdot Hg \cdot Cl)_2 \cdot 3HCl$  hin. Eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung von der Formel  $HCONH \cdot Hg \cdot Cl + HCl$  scheidet sich aus, wenn man eine concentrirte Quecksilberformamidlösung in Salzsäure eintropft. Freund.

**Ueber neue Derivate des Digitogenins**, von H. Kiliani und M. Bazlen (*Arch. d. Pharm.* 232, 334—345). Im Anschluss an frühere Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 686) wird zunächst ein verbessertes Verfahren für die Darstellung der Digitogensäure angegeben. Letztere liefert ein aus Alkohol krystallisirendes Oxim vom Schmp.  $175^\circ$ , von welchem bei der Analyse keine scharfen Zahlen erhalten werden konnten. Durch Auflösen des Oxims in der berechneten Menge Kalilauge und Zusatz von Magnesiumnitrat gewinnt man ein krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung  $(C_{14}H_{20}O_3N)_2Mg$

und in analoger Weise lässt sich die Verbindung  $(C_{14}H_{20}O_3N)_2Ba + 6H_2O$  erhalten. Das Oxim entsteht demzufolge aus der Digitogensäure unter Abspaltung von zwei Mol. Wasser:  $C_{14}H_{22}O_4 + NH_2.OH = C_{14}H_{21}O_3N + 2H_2O$ . — Von der früher beschriebenen Digitosäure,  $C_{13}H_{20}O_3$ , wurde ein krystallisirter Aethylester,  $C_{15}H_{24}O_3$ , gewonnen, welcher bei  $120^\circ$  zu sintern anfängt, aber erst gegen  $160^\circ$  völlig geschmolzen ist. — Aus den Mutterlaugen von der Bereitung der Digitsäure war früher durch Oxydation eine zweibasische Säure,  $C_9H_{14}O_4$ , erhalten worden. Wird die Oxydation in etwas anderer Weise geleitet, so entsteht an Stelle der erwähnten Verbindung eine einbasische, amorphe Säure,  $C_8H_{12}O_3$ , — Digsäure genannt —, deren Calciumsalz,  $(C_8H_{11}O_3)_2Ca + 6H_2O$ , gut krystallisirt ist. — Beim Behandeln der Digitsäure mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig findet unter Wasserabspaltung die Bildung einer krystallisirten, bei  $245^\circ$  schmelzenden Verbindung statt, welche die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_4$  besitzt und  $\alpha$ -Anhydrodigitsäure benannt worden ist. Wird letztere mit Eisessig und Essigsäureanhydrid übergossen und unter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet, so entsteht eine Substanz, die von den Verf. als Acetylderivat einer mit der Muttersubstanz isomeren Säure, der  $\beta$ -Anhydrodigitsäure, aufgefasst und  $C_{10}H_{13}O_3(C_2H_5O) + H_2O$  formulirt wird. Sie bildet Krystalle, welche gegen  $140^\circ$  erweichen, aber erst bei  $170^\circ$  schmelzen. Durch Verseifen lässt sich die  $\beta$ -Anhydrodigitsäure herstellen, deren Schmelzpunkt bei  $262$ — $263^\circ$  liegt.

Freund.

**Ueber Harnstoffabkömmlinge der Tribrombrenztraubensäure**, von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 232, 346—349). Tribrombrenztraubensaurer Harnstoff bildet grosse Krystalle vom Schmp.  $125^\circ$ . Tribrombrenztraubensäurediureid,  $C_5H_7Br_3N_4O_4$ , fängt bei  $182^\circ$  an sich zu bräunen und schmilzt bei  $198$ — $199^\circ$ . Beide Körper entstehen neben einander, wenn man Harnstoff und Tribrombrenztraubensäure zusammenbringt.

Freund.

**Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfuvinursäure**, von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 232, 349). Durch Zusammenreiben von Tribrombrenztraubensäure mit Sulfoharnstoff erhielt Verf. Sulfuvinursäure (Amidothiazolcarbonsäure) vom Schmp.  $244$ — $245^\circ$ .

Freund.

**Ueber wasserlösliche Kresolpräparate**, von C. Engler und E. Dieckhoff (*Arch. d. Pharm.* 232, 351—365; vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 244). Verf. theilen die Resultate mit, welche sie bei der Analyse einiger Kresolpräparate, wie Lysol, Solveol, Solutol, erhalten haben.

Freund.

**Ueber das Scopolamin** [II. Mittheilung], von E. Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 232, 409—437; vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 574). Verf. hält, Ladenburg gegenüber, seine früher gemachten Angaben

aufrecht. Bei Verarbeitung von Hyoscyamussamen konnte eine Base von den Eigenschaften des »Hyoscine« nicht aufgefunden werden, dagegen liess sich Scopolamin neben viel Hyoscyamin und wenig Atropin isoliren. Das Scopolaminpikrat,  $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$ , bildet Nadeln vom Schmp. 187—188°, das Jodmethylat,  $C_{16}H_{21}NO_4 \cdot CH_3J$ , schmilzt bei 215°; das Goldsalz,  $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot CH_3Cl + AuCl_3$ , besteht aus Blättchen, Schmp. 145—146°. Das Scopolaminäthyljodid,  $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J$ , schmilzt bei 185—186°, das Goldsalz,  $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$ , bei 102—103°. Benzoylchlorid wirkt auf das Alkaloïd unter Bildung eines Benzoylscopolamins ein, dessen amorphe Goldverbindung, Schmp. 161°, die Zusammensetzung  $C_{17}H_{20}(C_7H_5O)NO_4 \cdot HCl + AuCl_3$  hat, während das Platinsalz,  $(C_{17}H_{20}(C_7H_5O)NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , bei 199—200° schmilzt. Atropin und Hyoscyamin liefern ebenfalls benzoylirte Derivate, während Acetylchlorid diese Alkaloïde unverändert lässt. Monobenzoylatropingoldchlorid,  $C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , ist blättrig-krySTALLINISCH, sintert bei 125° und schmilzt bei 135°. Die isomere Hyoscyamin-goldverbindung ist amorph und schmilzt schon bei 70°. Monobenzoylatropinplatinchlorid,  $(C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , schmilzt bei 215°, das Hyoscyaminsalz bei 164—170°. Kocht man Atropin oder Hyoscyamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht in beiden Fällen unter Wasserabspaltung Apotropin,  $C_{17}H_{21}NO_2$ . — Durch Zersetzen des Scopolaminhydrobromids mit Silberoxyd hat Verf. Scopolamin in Rhomboëdern vom Schmp. 55—56° erhalten. Da das so bereitete Präparat im Gegensatz zu dem gewöhnlichen, stark linksdrehenden Scopolamin inactiv ist, so wird es als *i*-Scopolamin bezeichnet. Die Goldsalze beider Modificationen zeigen keine wesentliche Differenz. Dagegen ist das Bromhydrat der *i*-Verbindung nur sehr schwer zur Krystallisation zu bringen; es enthält kein Krystallwasser und ist nahezu inactiv.

Freund.

**Ueber Gaultherin, ein neues Glycosid aus *Betula lenta* L.,** von A. Schneegans und J. E. Gerock (*Arch. d. Pharm.* 232, 437—444). Die Rinde von *Betula lenta* L. enthält ein Glycosid von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$ , dessen Isolirung grosse Schwierigkeit darbietet, weil ein mit demselben vorkommendes Ferment, auch wenn beim Extrahiren der Rinde Alkohol angewandt wurde, Spaltung hervorrief. Dagegen liess sich jenes Ferment dadurch unwirksam machen, dass die Extraction mit einer Lösung von Bleiacetat in Alkohol vorgenommen wurde. Das Extract wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat zum Syrup concentrirt, letzterer in absolutem Alkohol aufgenommen und die helle Lösung mit ihrem mehrfachen Volumen Aether versetzt. Dabei scheidet sich eine klebrige Masse aus, welche wieder in Alkohol gelöst wird. Bei freiwilliger Verdunstung krystallisirt das Gaultherin dann in prismati-

schen Krystallen, welche in Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind, von Aether, Chloroform, Aceton und Benzol dagegen fast garnicht aufgenommen werden. Die Substanz zersetzt sich gegen  $120^{\circ}$ , ohne dass ein bestimmter Schmelzpunkt wahrzunehmen wäre. Durch Speichel und Emulsin wird sie nicht gespalten, während verdünnte Mineralsäuren schnell Abscheidung von Gaultheriaöl bewirken. Das Gaultherin ist linksdrehend; das Molekül Krystallwasser wird nur unter partieller Zersetzung der Substanz abgegeben. Freund.

**Ueber die Identität von Sophorin und Cytisin**, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 232, 444—460). Die Identität von Sophorin und Cytisin, welche Verf. bereits früher (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 970) vermuthet hat, ist durch die vorliegende Untersuchung mit Sicherheit festgestellt worden. Die Samen von *Sophora tomentosa* L., welche der Titration zufolge gegen 2 pCt. Alkaloïd enthalten, wurden mit 60procentigem Alkohol erschöpft, die nach Verdunsten des Alkohols verbleibende Lösung durch auf einander folgendes Präcipitiren mit neutralem und basischem Bleiacetat, dann mit Ammoniak gereinigt. Das Filtrat wurde schliesslich entbleit, zum Syrup verdampft, mit Chloroform geschüttelt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand aus diesem letzten Chloroformauszug gab, als seine alkoholische Lösung mit Salpetersäure versetzt wurde, Sophorinnitrat, von welchem die Ausbeute aus 10 kg Samen 50 g betrug. Das reine Sophorin schmilzt ebenso wie Cytisin bei  $152$ — $153^{\circ}$  und hat wie dieses die Zusammensetzung  $C_{11}H_{14}N_2O$ . Beide Basen geben dieselben Reactionen und verhalten sich gleich in Bezug auf Sublimirbarkeit, Löslichkeit und Drehungsvermögen ihrer Nitate. Zur Vergleichung wurden die Platinsalze des Sophorins und seine Goldverbindung, ferner Methylsophorinjodhydrat, Methylsophorinplatinchlorid und -Goldchlorid hergestellt und mit den entsprechenden Derivaten des Cytisins identisch befunden. Verf. hat schliesslich die Samen von *Sophora japonica*, *Sophora japonica pendula* und *Sophora affinis* untersucht, darin aber kein Alkaloïd aufgefunden.

Freund.

**Zur Kenntniss der Wismuthsalze** [II. Mittheilung], von B. Fischer und B. Grützner (*Arch. d. Pharm.* 232, 460—466). Ebenso wie Salicylsäure und Gallussäure (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 23) bilden auch Para- und Metakresotinsäure mit frisch gefälltem Wismuthhydroxyd wohl charakterisirte Salze,  $C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2BiO$ , während bei Anwendung der Orthoverbindung kein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten war. Ebenso wenig gelang es, mit Anissäure, Benzoësäure und Zimmtsäure definirte Salze zu gewinnen. Mit Hilfe von Weinsäure wurde ein amorphes Product gebildet, welches einheitlich zu sein schien und dessen Wismuthgehalt auf die Zusammensetzung  $C_4H_4O_6 \cdot 2Bi(OH)_2$  hinweist. Versuche,



durch Einwirkung berechneter Mengen von Salpetersäure auf Wismuthhydroxyd zu einem Wismuthsubnitrat von constanter Zusammensetzung zu gelangen, führten zu keinem Ergebniss. Freund.

Beiträge zur Kenntniss des Emetins [II. Mittheilung], von H. Kunz-Krause (*Arch. d. Pharm.* 232, 466—481). Im Anschluss an seine früheren Versuche (*diese Berichte* 20, Ref. 574) hat Verf. aus Methylemetoniumjodid nochmals die freie Ammoniumbase hergestellt und letztere nach mehrfacher Reinigung als amorphes, goldgelbes Pulver erhalten. Auch das daraus bereitete Sulfat ist amorph. Jodäthyl reagirt weniger energisch wie Jodmethyl auf Emetin; das beim Erhitzen der Componenten auf 150—180° gebildete Product bestand aus in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche nicht weiter untersucht wurden. Das Emetin enthält vier an Sauerstoff gebundene Methylgruppen, welche durch Jodwasserstoff abspaltbar sind, ferner glaubt Verf. durch das Verhalten der Base gegen Säureanhydride auf das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe schliessen zu können, so dass dem Emetin vorläufig die Formel  $C_{26}H_{27}N(OCH_3)_4(OH)N$  zu ertheilen wäre. Freund.

Nochmals über das Scammoniumharz, von H. Spirgatis (*Arch. d. Pharm.* 232, 482—486; vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 511). Verf. hält auch den neueren Ausführungen Poleck's gegenüber seine früheren Angaben aufrecht. Freund.

Zur Frage der Identität von Cytisin und Ulexin, von A. Partheil (*Arch. d. Pharm.* 232, 486—487). Reclamation in Bezug auf die Priorität der Entdeckung, dass Cytisin und Ulexin identisch seien, gegenüber den Angaben von Plugge, welcher diese Feststellung für v. d. Moer in Anspruch nimmt. Freund.

Ueber das zweite Methylglucosid, von W. A. van Ekenstein (*Rec. trav. chim.* 13, 183—186). Bei der durch E. Fischer aufgefundenen Verwandlung der Glucose in Methylglucose (*diese Berichte* 26, 2400) wird das der Aldehydgruppe angehörige Kohlenstoffatom asymmetrisch, so dass die Theorie zwei stereoisomere Methylglucosen vorhersehen lässt. Verf. hat nun beobachtet, dass, wenn man mit etwa 28procentiger, methylalkoholischer Salzsäure operirt, beide Isomere nebeneinander entstehen. Sobald das Reactionsproduct nicht mehr Fehling'sche Lösung reducirt, wird Bleicarbonat hinzugegeben, das Filtrat mit Silbersulfat behandelt und wieder filtrirt. Bei langsamer Krystallisation scheidet sich das neue Isomere ( $\beta$ ) zuerst aus; es enthält einhalb Molekül Wasser, schmilzt wasserfrei bei 104° und wird schon in der Kälte durch concentrirte, methylalkoholische Salzsäure in Fischer's ( $\alpha$ ) Verbindung umgelagert. Für eine achtprocentige Lösung ist  $(\alpha)_D = -31.85^\circ$ . Freund.

Ueber die Producte der hydrolytischen Spaltung und die Zusammensetzung des Convolvulins, von H. J. Taverne (*Rec.*

*trav. chim.* 13, 187—217). Die Herstellung des Convolvulins erfolgte durch Extraction der Jalapwurzeln mittels Alkohol, Entfärbung des Extracts mit Thierkohle und Ausfällung der concentrirten Lösung mit Aether. Durch mehrfache Wiederholung der letzten Operation wurde ein gelblich-weisses, bei 158° schmelzendes Pulver erhalten, dessen alkoholische Lösung sich linksdrehend erwies. Die bei der Analyse erhaltenen Werthe entsprechen am besten der Formel  $C_{32}H_{62}O_{16}$ . Das Convolvulin wurde nun in Barytwasser kalt gelöst, Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat mit so viel Schwefelsäure behandelt, dass die Lösung, nach Abscheidung des Baryumsulfates, einhalb Procent Säure enthielt. Bei längerem Kochen, unter Durchleiten von Wasserdampf, wurde eine flüchtige Säure, ferner eine nicht flüchtige, krystallisirende Säure und endlich ein Zucker erhalten. Die mit den Wasserdämpfen überdestillirte flüchtige Säure wurde mit Soda neutralisirt, zur Trockne gebracht und mit Schwefelsäure abgeschieden. Sie siedet bei 177° und erwies sich, bis auf die optische Activität ( $\alpha_D = +170\ 30'$ ) völlig identisch mit der synthetischen Methyläthyllessigsäure. Zum weiteren Vergleich wurde noch das Silber- und das Calciumsalz herangezogen. Von der Methyläthyllessigsäure haben bereits verschiedene Forscher drehende Gemische in Händen gehabt, während in der hier isolirten Säure die Rechtsäure zum ersten Male in reinem Zustande vorzuliegen scheint. Durch weitere Versuche wurde festgestellt, dass diese Säure, wenn auch nur in geringer Menge, schon durch Einwirkung von kaltem Barytwasser auf Convolvulin gebildet wird, ohne dass dabei Zucker austräte. Die im Kolben verbliebene, nichtflüchtige Säure wurde vergeblich durch Verwandlung in ihre Salze zu reinigen gesucht. Dagegen gelang es, durch Lösen derselben in Methylalkohol und Einleiten von Salzsäure den Methylester in reinem Zustande zu erhalten. Letzterer destillirte unter 15 mm Druck bei 206—208° und erstarrte zu Krystallen vom Schmp. 33.5°. Er hat die Zusammensetzung  $C_{16}H_{32}O_3$  und liefert beim Verseifen eine Säure, die nach der Krystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt 50.5 zeigt und die Formel  $C_{15}H_{30}O_3$  besitzt. Die Substanz ist eine Oxyptadecylsäure. Durch Reduction derselben mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor geht sie in eine Pentadecylsäure über, welche unter 14 mm Druck bei 206° übergeht und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei ungefähr 48° schmilzt, ohne dass sich dieser Schmelzpunkt noch erhöhen liesse. Da die normale Pentadecylsäure bei 51° schmilzt, so hält Verf. beide Säuren für verschieden. Bestätigt wird diese Auffassung durch den Umstand, dass die Oxyptadecylsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure in Methyläthyllessigsäure und eine zweibasische, mit der Sebacin säure isomere Verbindung  $C_{10}H_{18}O_4$  zerfällt. Letztere destillirt bei 235—236° unter 12 mm Druck und schmilzt bei 116°. Der

Oxypentadecylsäure kommt demnach möglicherweise die Formel  $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_{18} \cdot CO_2H$  zu. Der bei der Spaltung des Convolvulins entstehende Zucker konnte nicht krystallisiert erhalten werden; auf Grund seines optischen Verhaltens und des Schmelzpunktes seines Osazons ( $205^\circ$ ) glaubt Verf. ihn als Glucose ansprechen zu dürfen. Was die älteren Arbeiten über das Convolvulin anbelangt, so hält Verf. die Existenz der Convolvulinsäure, welche durch Behandeln mit Alkalien entstehen soll, für nicht möglich, weil bei dieser Operation selbst in der Kälte schon Methyläthyllessigsäure gebildet wird. Der unter dem Namen Convolvulinol beschriebene Körper scheint nichts anderes wie sehr unreine, die Convolvulinolsäure nicht ganz reine Oxypentadecylsäure gewesen zu sein.

Freund.

Ueber die Maltose und ihr Anhydrid, von C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent (*Rec. trav. chim.* 13, 220—222). Die Maltose giebt ihr Krystallwasser erst bei  $100^\circ$  im Vacuum ab und verwandelt sich dabei in eine amorphe, gelbliche Substanz, für welche bei sofortiger Polarisation einer 10 procentigen Lösung  $\alpha_D = 140.7^\circ$ , nach 24 stündigem Stehen  $\alpha_D = 137.7^\circ$  beobachtet wurde. Dieses Anhydrid lässt sich auch durch Erhitzen der Maltose auf  $130—135^\circ$  oder durch Kochen derselben mit Alkohol darstellen. Es ist sehr hygroskopisch und verwandelt sich beim Stehen wieder in krystallisierte Maltose.

Freund.

Ueber Uroxonsäure und Oxonsäure, von E. E. Sundvik (*Ofvers. Finska Vet. Soc. förhandl.* 37). Die Uroxonsäure, welche das erste Oxydationsproduct der Harnsäure darstellt, ist bisher nur durch längere Einwirkung von Luft auf eine alkalische Harnsäurelösung erhalten worden. Es ist Verf. gelungen, diese gelinde Oxydation durch Kaliumpermanganat durchzuführen. Zu einer schwach alkalischen Lösung von Harnsäure (100 g in 2 L) wird in der Kälte die berechnete Menge Kaliumpermanganat nach und nach zugesetzt (2 Mol.  $KMnO_4$  auf 3 Mol. Harnsäure), wobei die Lösung sich schnell entfärbt. Die abfiltrirte Lösung wird zu  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens eingedampft. Beim Abkühlen scheiden sich reichlich Krystalle von Alkaliuroxanat aus. Aus der Mutterlauge werden nach Abdampfen neue Mengen des Salzes erhalten. Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der angewandten Harnsäure. Die Uroxonsäure zeigt alle die von Strecker und Medicus angegebenen Eigenschaften. — Verf. hat einige Salze der Säure untersucht. Das Silbersalz hat die Zusammensetzung  $C_5H_6Ag_2N_4O_6$ , das Natriumsalz enthält 8 Mol.  $H_2O$ , das Kaliumsalz 4, das Calciumsalz 4 und das Baryumsalz 3 Mol.  $H_2O$  (nicht 5 wie Strecker angiebt). — Bei der erwähnten Darstellung der Uroxonsäure entsteht keine oder nur minimale Mengen von Oxonsäure. Wohl bildet sich diese, wenn die Lösung der erst-

genannten Säure mit Alkali gekocht wird; doch darf das Kochen nicht zu lange fortgesetzt werden, denn dann wird auch die entstandene Oxonsäure zersetzt. Die Reaction findet statt nach der Gleichung:  $C_5H_8N_4O_6 = C_4H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$ . Wenn die Lösung mit Essigsäure sauer gemacht wird und dann mit Natronlauge neutralisirt, fällt bei Zusatz von Alkohol neutrales Natriumoxonat aus.

Hjelt.

Beiträge zur Kenntniss der Sulfonglycine, von L. Fr. Rosengren (*Dissert. Lund 1894*). Im Anschluss an die Untersuchungen von Ihrfelt (*diese Berichte* 22, Ref. 692), Hedin (*diese Berichte* 23, 3196) und Wallin über Einwirkung von aromatischen Sulfonchloriden auf Amidosäuren, hat Verf. einige neue Sulfonglycine dargestellt. Namentlich das Pseudocumolglycin ist eingehend untersucht worden. Diese Verbindung,  $C_6H_2(CH_3)_3SO_2NH \cdot CH_2CO_2H$ , entsteht, wenn Pseudocumolsulfonchlorid auf eine Lösung von Glycocoll in Natriumhydrat einwirkt. Sie schmilzt bei  $125^\circ$ , ist schwer löslich in Wasser und sehr beständig gegen Säuren und Alkalien. Es wurden verschiedene Salze, sowie der Aethylester (Schmp.  $77^\circ$ ) und Amid (Schmp.  $167^\circ$ ) dargestellt. Bei Einwirkung von Brom in Gegenwart von Wasser entsteht Brompseudocumolsulfonglycin (Schmp.  $170^\circ$ ) und dieses ist identisch mit der aus dem bromirten Sulfonchlorid und Glycocoll erhaltenen Verbindung und ist somit im Kern substituiert. Analog wirkt Chlor ein, wobei jedoch neben Chlorpseudocumolsulfonglycin (Schmp.  $150^\circ$ ) als Zersetzungsproduct Chlorpseudocumolsulfonamid (Schmp.  $182^\circ$ ) entsteht. Das Nitroderivat schmilzt bei  $155^\circ$ , das Nitrosoderivat, welches entsteht, wenn eine Lösung von Sulfonglycin in Aether mit salpetriger Säure gesättigt wird, schmilzt bei  $180^\circ$ . Weiter wurden dargestellt Brompseudocumolsulfonnitrosylglycin, sowie das Acetylderivat des unsubstituirten Sulfonglycins, welches bei Einwirkung von Acetanhydrid entsteht und bei  $158^\circ$  schmilzt. Bei der Synthese des Sulfonglycins entsteht in geringer Menge als Nebenproduct Pseudocumolsulfonglycinglycin,  $C_6H_2(CH_3)_3SO_2NH \cdot CH_2CO \cdot NH \cdot CH_2CO_2H$ , welches als in Aether unlöslich, leicht von Sulfonglycin getrennt werden kann. Mit salpetriger Säure giebt die Verbindung ein Nitrosoderivat. — Die Disulfonchloride reagiren mit Glycocoll wie Monosulfonchloride. Verf. hat Metabenzoldisulfonglycin,  $C_6H_4(SO_2NH \cdot CH_2CO_2H)_2$  und Toluoldisulfondiglycin,  $C_6H_3(CH_3)(SO_2NH \cdot CH_2CO_2H)_2$ , dargestellt. Die Reaction geht indessen hier sehr langsam. Die genannten Verbindungen sind in Wasser leicht löslich, die erste schmilzt bei  $188^\circ$ , die zweite bei  $185^\circ$ .

Hjelt.

Ueber fünf isomere Xyldisulfonsäuren, von E. Pfannenstill (*Dissert. Lund 1894*). Früher (*diese Berichte* 25, Ref. 790) hat

Verf. vier Xyloldisulfonsäuren, nämlich zwei aus Meta-, eine aus Ortho- und eine aus Paraxylo, dargestellt. Die Angaben über diese werden jetzt ergänzt, sowie eine neue *m*-Xyloldisulfonsäure (1:3:4:6) beschrieben. Sie wird erhalten aus rohem Xylidin durch Sulfonirung, Diazotirung, Ueberführung der Diazoverbindung in Thioxylenolsulfonsäure und Oxydation derselben. Das Chlorid der neuen Säure schmilzt bei 131°.

Hjelt.

**Ueber das Isoundecylamin**, von G. Ponzio (*Gazz. chim.* 24, 2, 277—288). Wird Methylonylketoxim (Schmp. 45°) unter Zusatz von etwas Wasser in Eisessig gelöst und mit Natriumamalgam reducirt, so entsteht Isoundecylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_9\text{H}_{19}$ , welches aus der alkalisch gemachten Reactionsflüssigkeit durch Wasserdampf abgeblasen und dem Destillat durch Aether entzogen wird. Es ist eine unter 741 mm Druck bei 230—231° siedende Base, welche begierig Wasser und Kohlensäure anzieht; ihr Chlorhydrat krystallisirt aus Petroleumäther in flachen Nadeln vom Schmp. 83—84°; das Platinsalz krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und wird durch kochendes Wasser zersetzt. In ätherischer Lösung lässt sich die Base schon bei gewöhnlicher Temperatur acetylire; Acetylisoundecylamin schmilzt bei 58°; auch Benzoylisoundecylamin entsteht leicht und bildet feine Nadelchen vom Schmp. 84°. Das unter dem Einfluss des Benzaldehyds auf die ätherische Lösung der Base bei gewöhnlicher Temperatur entstehende Benzylidenundecylamin ist flüssig, Sdp. 197—198° unter 17 mm Quecksilberdruck. Bleibt die ätherische Lösung des Isoundecylamins 12 Stunden mit Schwefelkohlenstoff in Berührung, so entsteht isoundecyldithiocarbaminsaures Isoundecylamin (Schmp. 66°), welches beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr Diisoundecylschwefelharnstoff giebt, glänzende Blättchen vom Schmp. 50—51°; wird dieser in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd entschweifelt, so entsteht Diisoundecylharnstoff, flache Nadeln vom Schmp. 94—95°. Setzt man zu der aus 10 g Isoundecylamin gewonnenen alkoholischen Lösung des isoundecyldithiocarbaminsauren Isoundecylamins eine ebensolche Lösung von 7.9 g Quecksilberchlorid, fügt Wasser hinzu und destillirt das Ganze im Dampfstrom, so geht Isoundecylsenföl in einer Ausbeute von 90 v. H. der theoretischen über, während eine kleine Menge Isoundecylharnstoff im Rückstande bleibt. Das Isoundecylsenföl besitzt schwach senföartigen Geruch und siedet unter 17 mm Druck bei 163—164°. Mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° erhitzt, giebt es Monoisoundecylschwefelharnstoff, Tafeln vom Schmp. 95°, welche durch Quecksilberoxyd in Monoisoundecylharnstoff, Blättchen vom Schmp. 127°, übergehen. Durch Phenylhydrazin wird das Senföl in zwei raumisomere Thiosemicarbazide

übergeführt, welche nur schwer durch Krystallisation sich von einander trennen lassen; kocht man die alkoholische Lösung beider Verbindungen mit etwas Salzsäure, so erhält man alsbald die bei 109° schmelzende, beständigere  $\beta$ -Verbindung in reinem Zustande.

Foerster.

**Ueber die Constitution der Oxybehensäure (Ketobehensäure),** von M. Fileti und G. Baldracco (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 378 bis 379; *Gazz. chim.* 24, 2, 289—290). Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorbrassidinsäure entstehende Oxybehensäure (*diese Berichte* 26, Ref. 811) kann entweder eine innere Anhydrosäure oder eine Ketonsäure sein. Im ersteren Falle muss aus Chlorerukasäure durch Schwefelsäure sich eine neue, mit jener raumisomere Säure bilden, während im letzteren Falle dieselbe Oxybehensäure wie aus Chlorbrassidinsäure erhalten werden muss. Der Versuch hat gezeigt, dass Chlorbrassidinsäure und Chlorerukasäure durch Schwefelsäure in dieselbe Oxybehensäure übergeführt werden, welche somit als Ketonsäure zu betrachten ist, eine Auffassung, zu welcher auch Baruch (*diese Berichte* 27, 176) kürzlich gelangte.

Foerster.

**Ueber das 2.3-Undekadion,** von M. Fileti und G. Ponzio (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 370—378; *Gazz. chim.* 24, 2, 290—299). Werden 5 g Methylonylketon (Sdp. 230—234°) mit 20 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, und wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen und im Dampfstrom destillirt, so geht ein Oel über, in welchem ausser unverändertem Methylonylketon Nonylsäure, Dinitrononan und 2.3-Undekadion als Reactionsproducte enthalten sind. Um diese zu trennen, wird das Oel mit Aether und wässriger Kaliumcarbonatlösung geschüttelt, in die alkalische Lösung geht die Nonylsäure über; das Kaliumsalz des Dinitrononans bleibt in Aether aufgeschwemmt und wird abfiltrirt, und im Aether sind die beiden Ketone gelöst. Diese führt man in ihr Oxim bezw. Dioxim über, entzieht dem Gemenge das erstere durch kaltes Ligroin und krystallisirt das zurückbleibende Dioxim aus verdünntem Alkohol um. Aus 100 g Methylonylketon wurden 11 g Kaliumdinitrononan, 22 g Dioxim, 25 g Monoxim und 20 g nonylsaurer Calcium gewonnen. Das reine 2.3-Undekandioxim,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{C} \cdot \text{NOH})_2 (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_3$  bildet Blättchen vom Schmp. 162° und giebt mit 15-procentiger Schwefelsäure gekocht ein Monoxim vom Schmp. 58°. Dass dies die Formel  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_3$  besitzt, folgt daraus, dass es auch aus dem Methylonylketon durch Einwirkung von rauchender Salzsäure und Amylnitrit nach Claisen und Manasse (*diese Berichte* 22, 526) darzustellen ist, und der Umstand, dass es durch Zerlegung mit Schwefelsäure im Rohr bei 200—210° in Nonylsäure, Essigsäure und Ammoniak zerfällt, zeigt, dass hier in der That das Oxim eines Di-

ketons und nicht, wie von vornherein nicht ausgeschlossen wäre, eines Aldehydketons vorliegt. Versetzt man die alkoholische Lösung des Monoxims mit der nöthigen Menge Phenylhydrazin, lässt stehen und fällt mit Wasser und Essigsäure, so erhält man das aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 91—92° krystallisirende, ziemlich unbeständige 2.3-Undekadionhydrazoxim. Kocht man dieses mit Alkohol und rauchender Salzsäure, so entsteht das sehr beständige 2.3-Undekadionhydrazon, gelbe Nadeln vom Schmp. 91—92°, in welchem seiner Entstehungsweise nach die Hydrazogruppe an der 2-Stelle vorhanden ist. Das diesen Verbindungen zu Grunde liegende 2.3-Undekadion wurde aus dem Monoxim durch Einwirkung von  $1\frac{1}{2}$  Mol. Amylnitrit bei 100° dargestellt und ist eine gelbe Flüssigkeit, deren Dampf auch gelb ist. In reinem Zustande wurde es nicht erhalten; der Umstand, dass ihm saure Eigenschaften mangeln, zeigt hinlänglich, dass es in der That ein  $\alpha$ -Diketon ist, wie es ja auch bei der Aufstellung der für die oben genannten Verbindungen mitgetheilten Formeln zum Ausdruck gelangt ist.

Foerster.

**Ueber die Constitution der Hydrochinoline; Betrachtungen und Versuche betreffend die Structur der stickstoffhaltigen Kerne**, von G. Ciamician und G. Boeris (*Gazz. chim.* 24, 2, 299—310; *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rend.* 1894, II. Sem. 89—93). Dass das Trimethyldihydrochinolin noch Indoleigenschaften besitzt, geht unter Anderem auch daraus hervor, dass seine Acetylverbindung (*diese Berichte* 27, Ref. 404) beim Behandeln mit Benzaldehyd und Kalilauge Cinnamyldihydrotrimethylchinolin (Schmp. 152—153°) giebt. Die nahe Beziehung des Trimethyldihydrochinolins zum Indol zeigte sich ferner darin, dass sein Jodhydrat beim Erhitzen im Kohlensäurestrom Jodmethyl abspaltet und in das von Degen (*diese Berichte* 19, Ref. 829) beschriebene Trimethylindol, Sdp. 278—279°, übergeht. Dieser Vorgang ist die Umkehrung desjenigen, durch welchen das Trimethyldihydrochinolin entstand; er tritt nicht ein, wenn man durch Erhitzen des Jodhydrates dieser Base das Jodmethyl am Entweichen verhindert, und andererseits kann das in der genannten Weise entstandene Trimethylindol durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° wieder in jodwasserstoffsäures Trimethyldihydrochinolin verwandelt werden, welches sich als vollkommen identisch mit dem Ausgangsmaterial erwies. Wir haben also nach diesen That-sachen das Dihydrotrimethylchinolin als ein Homologes im Kern vom Trimethylindol zu betrachten. Seine an diese That-sachen anknüpfenden Betrachtungen über die Structur stickstoffhaltiger Ringe hat Ciamician selbst in *diesen Berichten* (27, 3077) mitgetheilt. Foerster.

**Ueber die Bildung der Oxime**, von U. Prati (*Gazz. chim.* 24, 2, 310—316). Die Bildung der Oxime, welche nach der Gleichung  $R_2 \cdot CO + NH_2 \cdot OH \cdot HCl = R_2C : NOH + HCl + H_2O$  verläuft,

ist ein umkehrbarer Vorgang, insofern die Oxime durch Säuren wieder in Ketone verwandelt werden. Es wurde demnach der Vorgang zwischen Aceton und Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung quantitativ verfolgt, indem moleculare Mengen beider Stoffe angewandt und die freigewordenen Salzsäuremengen zu verschiedenen Zeiten nach Beginn des Vorganges bestimmt wurden. Es zeigte sich dabei, dass ein Gleichgewichtszustand eintrat, wenn etwa der dritte Theil des Acetons in Oxim verwandelt war. Als dann der Vorgang in Anwesenheit einer zur Neutralisation aller freiwerdenden Salzsäure ausreichenden Menge von Barytwasser vorgenommen wurde, damit er in einer Richtung verlief und seine Geschwindigkeit gemessen werden konnte, ergab sich, dass diese anfangs schnell abnahm und erst nach längerer Zeit nahezu constant wurde; die Erklärung hierfür wird im Auftreten von Nebenreactionen gesucht. Da aus Acetylaceton unter dem Einfluss des Hydroxylamins Dimethylisoxazol entsteht, welches durch Salzsäure keine Rückspaltung erfährt, so sollte dieser Vorgang vollständig verlaufen; er thut es jedoch nicht, und daraus folgt, dass in der Lösung ein Oxim vorhanden ist, welches erst bei seiner Abscheidung aus der Lösung in das Isoxazol übergeht. Foerster.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Aminocampher [2. Mittheilung], von A. Angeli (*Gazz. chim.* 24, 2, 317—325). Der hauptsächlichste Inhalt der vorliegenden Arbeit ist in diesen Berichten (27, Ref. 590) schon mitgetheilt. Zu ergänzen ist, dass das Azocamphanon ein Hydrazon vom Schmp. 216° giebt, und dass es beim Erwärmen mit mässig concentrirter Schwefelsäure in Hydrazinsulfat und Camphadion (vergl. Claisen und Manasse *diese Berichte* 22, 531) gespalten wird. Foerster.

Untersuchungen über das Sordidin, von E. Paternò und F. Crosa (*Gazz. chim.* 24, 2, 325—335). Aus 900 g des ätherischen Auszuges von *Zeora sulphurea* wurden dadurch, dass man zunächst aus Benzol krystallisiren liess, dann die dabei erhaltenen Krystalle mit kochendem Alkohol auszog und den aus diesem gewonnenen Rückstand durch Schwefelkohlenstoff von der Verbindung  $C_{27}H_{30}O_9$  (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 399) befreite und endlich aus Alkohol umkrystallisirte, 25 g des schon früher von Paternò aus *Zeora sordida* dargestellten Sordidins (*Gazz. chim.* 17, 281) erhalten. Die für diese Verbindung früher gefundene Formel  $C_{13}H_{10}O_8$  wurde bestätigt; der Körper krystallisirt monoklin, schmilzt bei 210°, ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich und lässt sich am besten aus Alkohol umkrystallisiren. Nach dem Zeisel'schen Verfahren ergab sich, dass das Sordidin eine Oxymethylgruppe enthält. Durch Essigsäureanhydrid bildet es ein in Alkohol sehr schwer lösliches Polymeres  $(C_{13}H_{10}O_8)_3$ , vom Schmp. 236—237°; behandelt man Sordidin mit Benzoylchlorid oder Acetylchlorid, so entsteht eine



Benzoyl- bzw. eine Acetylverbindung, welche aber von dem genannten Polymeren nicht vollständig getrennt werden konnten; ihre Entstehung weist jedoch auf das Vorhandensein einer OH-Gruppe im Sordidin hin. In Eisessig wird letzteres durch Natriumamalgam in eine Verbindung  $C_{15}H_{12}O_9$  umgewandelt, welche aus Alkohol oder Benzol auf Zusatz von der geeigneten Menge Ligroin in weissen Nadeln vom Schmp.  $180-181^\circ$  krystallisiert und beim Kochen mit Acetylchlorid in einen Monoacetylabbkömmling (Blättchen vom Schmp.  $149-150^\circ$ ) übergeht. In starker alkoholischer Lösung von Natriumäthylat löst sich Sordidin auf; aus der Lösung wird aber durch Säure eine neue aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $182-183^\circ$  krystallisierende Verbindung von der Formel  $(C_{13}H_{14}O_8)_2$  abgeschieden, welche ausgesprochen saure Eigenschaften besitzt; doch gelang es nicht, ein gut gekennzeichnetes Salz oder einen Ester von ihr zu erhalten.

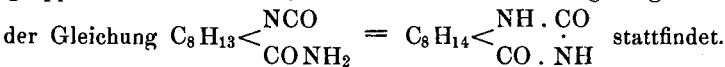
Foerster.

**Untersuchungen in der Camphergruppe V. Einwirkung des Hydroxylamins auf das Camphersäureanhydrid**, von G. Érrera (*Gazz. chim.* 24, 2, 336—348). Wird zu einer kochenden alkoholischen Lösung von 3 Mol. Camphersäureanhydrid und 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat eine alkoholische Lösung von 5 Atomen Natrium hinzugegossen und die vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirte Flüssigkeit stark eingeeengt, so scheiden sich seidenglänzende Nadeln der Verbindung  $C_{30}H_{44}N_2O_{10}Na_2$  aus, welche durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden. Der Körper ist das Natriumsalz einer Säure; seine wässrige Lösung giebt mit Bleiacetat ein pulveriges Bleisalz  $C_{30}H_{42}N_2O_{10}Pb_2$ ; der Umstand, dass dieses Bleisalz die Säure als vierbasisch kennzeichnet, führt dazu, sie als nach der Formel  $COOH \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NOH \cdot CO \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NOH \cdot CO \cdot C_8H_{14} \cdot COOH$  constituirt aufzufassen. In freiem Zustande ist diese Säure nicht beständig, sondern sie zerfällt, in Freiheit gesetzt, in Camphersäure und Camphorylhydroxylamin, welche gemeinsam beim Eindampfen der wässrigen Lösung auskrystallisiren und durch Lösen in Benzol und fractionirte Fällung mit Petrolenmäther getrennt werden. Das Camphorylhydroxylamin bildet farblose trimetrische Krystalle vom Schmp.  $225-226^\circ$ ; es ist eine einbasische Säure, da es mit Natriumalkoholat leicht ein Natriumsalz  $C_{10}H_{14}NO_3Na$  giebt, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert. Hierin unterscheidet sich das Camphorylhydroxylamin vom Phtalylhydroxylamin, dessen Natriumsalz tiefroth ist; da dieses mit Rücksicht auf seine Entstehung aus Phtalylechlorid wohl unsymmetrisch constituirt ist, nimmt Verf. zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens beider Verbindungen für das Camphorylhydroxylamin die Formel  $C_8H_{14} \begin{matrix} CO \\ < \\ CO \end{matrix} C : NOH$  an. In wässriger Lösung scheint die Verbindung schnell in die entsprechende Hydroxam-

säure überzugehen, welche die diese wässrige Lösung kennzeichnende Violetfärbung mit Eisenchlorid hervorbringt. Das Dinatriumsalz dieser Säure dürfte in dem syrupartigen Rückstande zu suchen sein, welcher nach längerem Kochen des Camphorylhydroxylamins mit einer alkoholischen Lösung der nöthigen Menge Natrium und darauf folgendes Verjagen des Alkohols hinterbleibt. Die Reindarstellung der Hydroxamsäure gelang nicht.

Foerster.

**Untersuchungen in der Camphergruppe. VI. Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Camphersäureamid**, von G. Érrera (*Gazz. chim.* 24, 2, 348—350). Gemäss den Angaben von Winzer wurde Camphersäureamid aus Camphorylmalonsäureäther dargestellt, indem dieser mit gesättigtem alkoholischen Ammoniak übergossen, der Alkohol verjagt und dem Rückstand durch Wasser das entstandene Amid entzogen wurde. Setzt man zu letzterem Brom in geeigneter Menge und fügt dann bis zum Verschwinden des freien Broms Kalilauge hinzu, so krystallisirt ein Körper vom Schmp. 235° und der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  aus. Seine Entstehung ist so zu denken, dass durch das Brom und Alkali in bekannter Weise eine der  $CO.NH_2$ -Gruppen des Camphersäureamids in die Isonitrilgruppe verwandelt wird, und alsdann eine Umlagerung im Sinne



Foerster.

**Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminouracil und auf Aminoaceton**, von A. Angeli (*Gazz. chim.* 24, 2, 366—371; *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, II. Sem. 72—76). Wie Verf. kürzlich (*diese Berichte* 26, 1719) dargethan hat, ist für die Amidogruppe die Nachbarschaft einer negativen Gruppe wichtig, wenn sie sich diazotiren lassen soll; als in dieser Hinsicht geeignet erwies sich die Gruppierung  $\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2$ , wodurch Aminomethyluracil und Aminouracilcarbonsäure ihre Fähigkeit erhalten, Diazoverbindungen zu geben. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht es, dass Aminouracil selbst leicht diazotirt werden kann, wobei es in das aus Diazouracilcarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung entstehende Diazouracil übergeht. Ebenso giebt Aminoaceton eine Diazoverbindung; wenn diese auch bisher noch nicht völlig rein dargestellt ist, so macht es doch das ganze chemische Verhalten des aus salzsaurem Aminoaceton und Natriumnitrit erhaltenen Oeles sehr wahrscheinlich, dass in ihm ein Diazoacetylmethan  $CH_3COCHN_2$  vorliegt. Im Diaminoaceton hingegen hebt die eine  $NH_2$ -Gruppe die negativen Eigenschaften der  $CO$ -Gruppe auf und verhält sich daher beim Diazotiren wie ein Amin mit positivem Rest, giebt also unter dem Einfluss der salpetrigen Säure alsbald eine lebhafte Stickstoffentwicklung.

Foerster.

**Synthesen von Benzolhydrazinen mittels Hydrazinhydrat**, von Th. Curtius und G. M. Dedichen (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 241—274). Der grösste Theil der Untersuchung der Verff. ist etwa gleichzeitig und unabhängig von ihnen auch von A. Purgotti ausgeführt worden, welcher in allen wesentlichen Punkten zu den gleichen Ergebnissen gelangte, wie Verff. Da hierüber schon in *diesen Berichten*, 27, Ref. 397 und 586, eine Mittheilung enthalten ist, seien nur die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen mit ihren Schmelzpunkten aufgezählt, weil in dieser Hinsicht mehrfache Abweichungen in den Angaben beider Veröffentlichungen bestehen: 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin, Schmp. 198°; Dinitrophenylhydrazinchlorhydrat und -nitrat, Schmp. 158—160°; 1, 2, 4-Dinitrophenylacetylhydrazin, Schmp. 197—198°; Dinitrophenylnitrosohydrazin bildet grosse Prismen vom Schmp. 72° und zerfällt im Exsiccator freiwillig in 1, 2, 4-Dinitrodiazobenzolimid, Schmp. 56°; Benzal-1, 2, 4-dinitrophenylhydrazin, Schmp. 235°; *o*-Oxybenzal-1, 2, 4-dinitrophenylhydrazin, Schmp. 248°; Aceton-1, 2, 4-dinitrophenylhydrazin, Schmp. 128°; Acetessigester-1, 2, 4-dinitrophenylhydrazin, Schmp. 96°. Das durch diese Abkömmlinge gekennzeichnete 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin aus 1, 2, 4-Bromdinitrobenzol und Hydrazinhydrat konnte auch aus 1, 2, 4-Dinitranilin gewonnen werden, indem dieses diazotirt und das Diazonitrat, in eiskalter Salzsäure gelöst, mit der nöthigen Menge Zinnchlorür reducirt wurde. Zur Abscheidung des Hydrazins wurde die erhaltene Lösung mit Aceton versetzt, in viel Wasser gegossen und das ausgeschiedene Acetondinitrophenylhydrazin durch Eindampfen mit Salzsäure gespalten. Durch die Uebereinstimmung der durch beide Synthesen erhaltenen Verbindungen hat erst der Schluss, dass das Phenylhydrazin der Phenylabkömmling des Diamids ist, seine volle Sicherheit erlangt. — 1, 2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazin, Schmp. 186°; Trinitrophenylacetylhydrazin, Schmp. 223°; Benzaltrinitrophenylhydrazin, Schmp. 267°, und Acetontrinitrophenylhydrazin, Schmp. 125°, wurden auch von Purgotti dargestellt. So leicht halogenirtes Di- und Trinitrobenzol mit Hydrazinhydrat reagiren, so gelingt es unter dessen Einwirkung nicht, in mononitriren Halogenbenzolen das Halogen durch den Hydrazinrest zu ersetzen. Etwas anders verhalten sich die Benzolazoimide gegen Hydrazin. *p*-Nitrodiazobenzolimid wird dadurch unter lebhafter Wärmeentwicklung gleichzeitig im Sinne der Gleichungen angegriffen:  $3 \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N}_3 + 3 \text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O} = 3 \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NH}_2 + 5 \text{N}_2 + 2 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N}_3 + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 + 2 \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Bei Anwendung von Diazobenzolimid verläuft der Vorgang weniger heftig und fast ausschliesslich im Sinne der ersten Gleichung. Benzazid dagegen verhält sich gegen Hydrazinhydrat wie ein Säurechlorid

und giebt Benzhydrazid und Stickstoffdiammonium. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile lieferte einige interessante Verbindungen. Hydrazinhydrat erwärmt sich schwach beim Einleiten von Cyangas, indem es dieses addirt; der entstehende Körper  $C_2H_8N_6$  krystallisirt aus verdünntem Alkohol in flachen, weissen, leicht zersetzlichen Nadeln; er wird als Carbohydrazimin



angesehen; mit Benzaldehyd condensirt er sich leicht zu Benzalcarbohydrazimin, hellbroncefarbene Blättchen vom Schmp. 218°. Anders als Cyan verhalten sich Acetonitril und Benzonitril gegen Hydrazinhydrat; sie reagiren damit erst bei 5- bis 10-stündigem Erhitzen im Rohr auf 150°, wobei sich vermuthlich zunächst Hydrazin an sie anlagert; alsbald aber vereinigen sich zwei der so entstandenen Molekeln  $RC(NH)NH.NH_2$  unter Austritt von Hydrazin zu Körpern  $R.C(NH)NH.NH.C(NH)R$ , welche als Hydrazicarbimine bezeichnet werden. Methylhydrazicarbimin bildet würfelförmige Krystalle vom Schmp. 197—198°; Phenylhydrazicarbimin krystallisirt in weissen Blättchen vom Schmp. 250°.

Foerster.

**razide und Azide organischer Säuren** [I. Abhandlung], von Th. Curtius (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 275—294). Verf. hat gemeinsam mit einer Anzahl seiner Schüler eine Reihe von Hydraziden ( $R.CONHNH_2$ ) und von Aziden ( $RCON_3$ ) organischer Säuren untersucht (vergl. *diese Berichte* 26, 403) und giebt in der vorliegenden Arbeit eine Zusammenstellung der dabei aufgefundenen, zum Theil schon früher mitgetheilten allgemeineren Thatsachen. Die Säurehydrazide entstehen durch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ester, Chloride, Amide oder Azide von Säuren und zwar meist sehr leicht und glatt; auch Sulfonsäuren verhalten sich in dieser Hinsicht wie Carbonsäuren. Bei der Ausführung der Reaction geht man am zweckmässigsten von Säureestern aus und lässt diese zu dem in geringem Ueberschuss anzuwendenden Hydrazinhydrat hinzufließen. Ist der Ester im Ueberschuss, so entstehen alsbald symmetrische Bisacidylhydrazide,  $RCONH.NHCOR$ . Die primären Säurehydrazide sind gut krystallisirte, farblose Substanzen, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Aether, Benzol, Chloroform aber meist unlöslich sind. Sie reduciren Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und werden von verdünnten Säuren und Alkalien im Allgemeinen nicht zersetzt; nur fette Säurehydrazide unterliegen dem Angriff von starker Salzsäure oder von Alkalien. Die Hydrazide haben basische Eigenschaften und geben gut krystallisirte, ziemlich beständige Salze. Andererseits kann ein Wasserstoffatom ihres Hydrazinrestes durch Alkalimetalle oder Silber vertreten werden. Die Alkalimetallsalze der Hydrazide, von denen man

die Natriumsalze durch Einwirkung von Natrium auf die in Xylol gelösten Hydrazide oder durch Natriumalkoholat aus ihrer alkoholischen Lösung darstellt, sind mehr oder weniger hygroskopische, krystallinische Körper. Durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid werden die Säurehydrazide leicht acetylirt, und die entstehenden Verbindungen sind vermuthlich symmetrische secundäre Säureazide. Alle primären Säureazide vereinigen sich mit Aldehyden oder Ketonverbindungen zu gut krystallisirenden, in Wasser meist unlöslichen Körpern, welche, zumal die mit Nitrobenzaldehyden sich bildenden, oft besonders vortheilhaft zur Auffindung und Abscheidung von Aldehyden dienen können. Diese Verbindungen entstehen aus den Aldehyden und Monoketonen der Fettreihe schon in der Kälte, aus den aromatischen Ketonen, den Diketonen und den  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ketonensäureestern erst beim Erwärmen. Alle diese Condensationsproducte,  $\text{RCONHN}:\text{C}(\text{R}_1)\text{R}_2$ , werden durch Säuren oder Alkalien in der Wärme wieder zu Hydraziden und Aldehyden bezw. Ketonen verseift. In saurer Lösung werden die aus Aldehyden entstehenden Verbindungen in das betreffende Amid und das Amin des Aldehydradicals gespalten; z. B.:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NNHCO}\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{.NH}_2$ ; durch alkalische Reductionsmittel werden sie aber nicht angegriffen. Von den primären Säurehydraziden können nur einige durch schnelles Sieden zum Theil unzersetzt überdestillirt werden; erhitzt man sie dauernd über ihren Schmelzpunkt, so spalten sie Hydrazin ab und gehen in symmetrische secundäre Säurehydrazide über.  $2\text{RCONHNH}_2 = \text{RCONHNHCOR} + \text{N}_2\text{H}_4$ . Das Hydrazin zerfällt dabei grösstentheils in Ammoniak und Stickstoff. Die genannten Hydrazide können ferner, und zwar am besten, durch Einwirkung von Jod auf primäre Hydrazide dargestellt werden:  $2\text{RCONH.NH}_2 + 2\text{J}_2 = \text{RCONH.NHCOR} + 4\text{HJ} + \text{N}_2$ . Eine dritte Bildungsweise aus primären Hydraziden und Säureestern wurde oben schon erwähnt. Die primären Hydrazide zweibasischer Säuren spalten unter verschiedenen Bedingungen Hydrazin ab und geben secundäre Hydrazine, wobei wahrscheinlich der Vorgang beispielsweise im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Die secundären, symmetrischen Hydrazide sind farblose, unansehnlich krystallisirende, sehr hoch schmelzende Körper, welche keine beständigen Salze mit Säuren und auch nur schwierig Alkalisalze geben und sich nicht acetyliren lassen. In Wasser und Alkohol sind sie schwer löslich und werden am besten aus Eisessig umkrystallisirt; gegen Säuren und Alkalien zeigen sie grosse Beständigkeit.

Durch Einwirkung von Salpetersäure werden die Säurehydrazide in Azide verwandelt. Diese bilden sich aber vornehmlich unter dem Einfluss der salpetrigen Säure, indem die zunächst entstehenden Säurenitrosoacide alsbald in Wasser und Azide zerfallen. Die Darstellung geschieht, 1) indem man das Hydrazid in Eiswasser löst und 1 Mol.  $\text{NaNO}_2$  und alsdann Essigsäure hinzufügt, wodurch das Azid ausfällt, oder 2) indem man das Hydrazid in wässriger Lösung mit Diazobenzolsulfat behandelt, z. B.:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{SO}_4\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ; vergl. hierzu auch *diese Berichte* 26, 1263. Die Azide der Benzoësäure und der substituirten Benzoësäuren sind giftige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol lösliche, niedrig schmelzende Verbindungen, deren stechender Geruch zu Thränen reizt; beträchtlich über ihren Schmelzpunkt erhitzt, verpuffen sie. Durch saure Reductionsmittel geben die Azide, Amide und Stickstoff, ganz wie Diazobenzolimid dadurch in Anilin und Stickstoff bezw. Ammoniak übergeführt wird. Reducirt man jedoch energisch in alkalischer Lösung, so entstehen secundäre symmetrische Hydrazide; z. B.  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3 + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHCOC}_6\text{H}_5\text{N}_2$ ; auf die gleiche Weise entsteht aus Diazobenzolimid unter Stickstoffentwicklung Hydrazobenzol. Ueber die Umwandlungen der Azide durch Alkohol, Wasser und Brom vergl. *diese Berichte* 27, 778. Gegen Säuren und Alkalien verhalten sie sich neutral. Beim Erwärmen damit werden sie in Stickstoffwasserstoff und die betreffende Säure verseift, vergl. auch *diese Berichte* 24, 3342. Den Alkalien ähnlich wirken Ammoniak, substituirte Ammoniake (*diese Berichte* 27, 779) und Hydrazine; ein Beispiel für einen Vorgang der letzteren Art ist der durch folgende Gleichung wiedergegebene:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CON}_3 + \text{NH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONHNHCOC}_6\text{H}_5 + \text{N}_3\text{H}$ . Werden aber Säureazide mit Säurehydraziden in Acetonlösung gekocht, so findet stets Umlagerung unter Stickstoffentwicklung statt, z. B.:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHNHCOC}_6\text{H}_5 + \text{N}_2$ . Dass hierbei in der That das angegebene Benzoylphenylsemicarbazid entsteht, folgt daraus, dass es mit Säuren in Anilin, Kohlensäure, Hydrazin und Benzoësäure zerfällt. Die früher (*diese Berichte* 24, 3344) ausgesprochene Vermuthung, durch Einwirkung von Hydrazinen auf Azine zu einer aus 3 Stickstoffatomen gebildeten Kette gelangen zu können, hat sich somit nicht erfüllt. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Hydrazide zweibasischer Säuren liefert im Allgemeinen keine greifbaren Azide; wahrscheinlich entstehen statt ihrer secundäre, symmetrische Hydrazide, z. B. das oben erwähnte vom Oxalhydrazid sich ableitende. Eine Ausnahme bilden das Fumarhydrazid, welches das furchtbar explosive Fumarazid

$C_2H_2(CON_3)_2$  giebt und das Carbohydrazid, welches in Carbazid  $CON_6$  übergeht (vergl. *diese Berichte* 27, 2684). Foerster.

**Hydrazide und Azide organischer Säuren. III. Abhandlung.**  
**Ueber Benzhydrazid**, von G. Struve (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 295—310). Benzhydrazid (*diese Berichte* 23, 3023) wurde dargestellt, indem man zu  $1\frac{1}{2}$  Mol. Hydrazinhydrat ganz allmählich unter Erhitzen auf dem Wasserbade 1 Mol. Benzoësäureester hinzufließen lässt; nachdem dieser sich völlig gelöst hat, setzt man das Erwärmen am Rückflusskühler noch einige Zeit fort, lässt erkalten, wäscht das zerkleinerte Reactionsproduct mit Alkohol und Aether, dampft die Filtrate ein, erhitzt den Rückstand wiederum am Rückflusskühler und wiederholt dies 3—4 Mal. So gewinnt man 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Benzhydrazid, welches man aus siedendem Wasser in silberglänzenden Tafeln vom Schmp.  $112.5^{\circ}$  krystallisirt erhält. Schneller erfolgt die Einwirkung von Benzamid oder Benzoylchlorid auf Hydrazinhydrat. Salzsäures Benzhydrazid ist in Aether unlöslich und bildet Täfelchen vom Schmp.  $185^{\circ}$ . Natriumbenzhydrazid wurde nach den im vorangehenden Referat beschriebenen Verfahren in luftbeständigen Täfelchen erhalten. Ferner wurde in den dort angegebenen Weisen dargestellt: Acetylbenzoylhydrazin, Blätter vom Schmp.  $170^{\circ}$ ; symmetrisches Dibenzoylhydrazin, kleine Nadelchen vom Schmp. 233, welche aus alkoholischer Lösung durch Wasser in Gestalt eigenthümlicher, schwammiger Massen abgeschieden werden; Benzalbenzoylhydrazin, Nadeln, Schmp.  $202^{\circ}$ ; *o*-Oxybenzalbenzoylhydrazin, Nadeln, Schmp.  $182^{\circ}$ ; *m*-Nitrobenzalbenzoylhydrazin, Prismen, Schmp.  $192^{\circ}$ ; *p*-Oxybenzalbenzoylhydrazin, Nadeln, Schmp.  $233^{\circ}$ ; Cinnamylidenbenzoylhydrazin, Nadelchen vom Schmp.  $193^{\circ}$ ; Propylidenbenzoylhydrazin, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht lösliche Prismen vom Schmp.  $117^{\circ}$ ; Acetonbenzoylhydrazin, Nadelchen vom Schmp.  $142^{\circ}$ ; Benzylidenacetonbenzoylhydrazin, Schmp.  $157^{\circ}$ ; Acetophenonbenzoylhydrazin, Schmp.  $153^{\circ}$ ; Isatinbenzoylhydrazin, goldgelbe Blättchen, Schmp.  $279^{\circ}$ ; Benzil und Benzhydrazid vereinigen sich erst im Rohr bei  $120^{\circ}$  durch 12ständiges Erwärmen zu einer in Nadeln vom Schmp.  $206^{\circ}$  krystallisirenden Verbindung. Brenztraubensäureester und Benzhydrazid wirken unter starker Wärmeentwicklung auf einander ein und geben einen bei  $155^{\circ}$  schmelzenden Körper; aus Acetessigeste und Lävulin säureester wurden mit Benzhydrazid krystallisirte Producte erhalten, welche aber vermuthlich nicht einheitlich waren. Foerster.

**Ueber das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen nascirendes Brom**, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 347—351). Es wird untersucht, in wie weit die vom Verf. (*diese*

*Berichte* 26, Ref. 795, 810; 27, Ref. 573) aufgefundenen Regel, dass die Amidogruppe bezw. die monoalkylierte Amidogruppe die Aufnahme von nascirendem Brom in die Ortho- und Parastellungen, die dialkylierte Amidogruppe aber nur in die Para- und eine Orthostellung veranlasst, bei der Einwirkung von nascirendem Brom auf Triphenylmethanfarbstoffe ihre Gültigkeit behält. Dies ist nun in der That bei Tetramethyldiamidotriphenylmethan und Malachitgrün, welche zwei Atome Brom aufnehmen, und ferner bei Leukanilin und Krystallviolet der Fall, von denen jenes eine Penta-, dieses eine Tribromverbindung giebt. Das aus dem Krystallviolet durch Anlagerung von 1 Mol. Chlormethyl entstehende Methylgrün nimmt nur 2 Atome Brom auf, es scheint daher, dass die Anlagerung des Chlormethyls an die eine dimethylierte Amidogruppe deren Wirksamkeit auf den Eintritt von Brom aufhebt. Anders als die genannten Triphenylmethanabkömmlinge verhalten sich Parafuchsin und Fuchsin, welche statt der von obiger Regel verlangten 6 Atome Brom nur deren 5 aufnehmen. Der Amidogruppe ähnlich verhält sich die Hydroxylgruppe; dementsprechend treten in das Aurin ev. das Phenolphthalein je 4 Atome Brom ein. Da diese Bromirungen glatt verlaufen, können sie zur Gehaltsbestimmung der genannten Farbstoffe dienen, indem man mit Kaliumbromat die bromwasserstoffsäure Lösung der Verbindungen bromirt, bis freies Brom dauernd auftritt.

Foerster.

**Beitrag zur Kenntniss der Triphenylmethanfarbstoffe**, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 351—361). Die Thatsache, dass Fuchsin und Parafuchsin statt der erwarteten sechs nur fünf Atome Brom aufnehmen (vergl. das vorangehende Referat), spricht dafür, dass in ihnen eine Amidogruppe hinsichtlich ihres Einflusses auf den Eintritt von Brom abgeschwächt ist, mithin eine besondere Art der Bindung erfahren hat. Dies lässt sich mit der Rosenstiehl'schen Fuchsinformel nicht vereinigen (vergl. *diese Berichte* 26, 1788 und 2221), wohl aber sehr gut mit der von E. und O. Fischer dem Fuchsin gegebenen, welche auch, wie an einer Zeichnung erläutert wird, auf Grund der Ansichten des Verf. über die Configuration des Benzols zu einer den Thatsachen entsprechenden Annahme über den räumlichen Aufbau des Fuchsinmoleküls führt. Diese sowie weitere Ausführungen über den Zusammenhang der Farbe der Triphenylmethanabkömmlinge mit der Zahl und Natur der in ihnen enthaltenen Amidogruppen müssen in der Arbeit selbst nachgesehen werden.

Foerster.

**Der Benzolkern. III.**, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 362—366).

**Ueber das Verhalten einiger stickstoffhaltiger Kerne gegen nascirendes Brom**, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 367—369). Die meist speculativen Darlegungen des Verf. lassen sich



