

ziehen sich auf eine grosse Reihe ammoniakalischer Platin-, Kobalt- und Chromverbindungen und zeigen unter Anderem deutlich, dass die wässrige Lösung des Dichrokobaltchlorids, deren Verhalten Jörgensen (*diese Berichte* 27, Ref. 5—7) als der Werner'schen Theorie zuwiderlaufend erklärte, gar kein Dichrochlorid sondern Triaminroseokobaltchlorid enthält (vergl. hierzu auch *diese Berichte* 27, Ref. 842 und 864—868).

Foerster.

Ueber die Correctionen bei thermochemischen Messungen, von A. Bartoli und E. Stracciati (*Gazz. Chim.* 24, 2, 432—437). Es werden die Werthe für die mittlere spezifische Wärme des Wassers innerhalb zweier beliebigen zwischen  $+ 8^{\circ}$  und  $+ 28^{\circ}$  liegenden Temperaturen in einer Uebersicht zusammengestellt und weiter wird auf die Wichtigkeit der verschiedenen Thermometercorrectionen und besonders auf die Correction für die Abkühlung bei genauen calorimetrischen Versuchen hingewiesen.

Foerster.

---

### Organische Chemie.

Untersuchungen über das Velloxin, ein Alkaloid aus der Pereirorinde, von M. Freund und Ch. Fauvet (*Lieb. Ann.* 282, 247—267). Verff. theilen die bereits in *diesen Berichten* 26, 1084, kurz skizzirte Untersuchung nunmehr ausführlich mit. Zur Ergänzung der vorläufigen Publication diene Folgendes: Das Geissospermin »Trommsdorff«,  $C_{23}H_{28}N_2O_4$ , wird jetzt Velloxin und die daraus durch Wasserabspaltung erhaltliche Base  $C_{46}H_{64}N_4O_7$  Apovelloxin genannt. Das Velloxin krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch, zeigt  $\alpha_D = + 22.8^{\circ}$  (in Chloroform), enthält 2 Methoxyle, liefert die Salze  $RHCl + H_2O$  (Schmp.  $180^{\circ}$ ),  $RHBr + H_2O$  (Schmp.  $194-195^{\circ}$ ),  $RHJ + H_2O$  (Schmp.  $217-218^{\circ}$ ),  $RH_2SO_4 + H_2O$  (Schmp.  $210^{\circ}$ ),  $RH \cdot NO_3 + H_2O$  (wird bei  $180^{\circ}$  weich, bei  $200^{\circ}$  gelb, zersetzt sich bis  $225^{\circ}$ ),  $RCH_3J$  (Schmp.  $264^{\circ}$ ). — Apovelloxin enthält 4 Methoxyle, giebt die Verbindungen  $R \cdot 4HJ + 4H_2O$  (Schmp.  $253-254^{\circ}$  u. Zerf.),  $R \cdot 4HBr$  (Schmp.  $210^{\circ}$  u. Schäumen),  $R \cdot 2CH_3J$  (Schmp.  $265^{\circ}$ ). Velloxin wird durch längeres Erhitzen mit Bromwasserstoff gespalten nach der Gleichung:  $2C_{23}H_{28}N_2O_4 + 8HBr = H_2O + 4CH_3Br + C_{46}H_{64}N_4O_7 \cdot 4HBr$  (Apovelloxolbromhydrat); letzteres kry-

<sup>1)</sup> Zuweilen wird die Masse wieder halb fest und zersetzt sich erst gegen  $240^{\circ}$ .

stallisirt mit  $5\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt bei  $245^\circ$ , giebt mit Eisenchlorid ein Carmoisinroth, welches durch Soda erst violet wird und dann verschwindet, und liefert mit Jodkalium das Jodhydrat  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{HJ} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Apovelloisin wird durch Kalischmelze in Apovelloosidin,  $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_6$  (Nadeln vom Schmp.  $154^\circ$ ), übergeführt, welches die Verbindungen  $\text{R} \cdot 3\text{HBr} + 6\text{H}_2\text{O}$  (Blättchen vom Schmp.  $235^\circ$ ),  $\text{R} \cdot 4\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$  (braunrothe Nadeln vom Schmp.  $203^\circ$  unter Zerf.) und  $\text{R} \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$  (Nadeln vom Schmp.  $262^\circ$ ) giebt.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung reducirender Mittel auf Metallcyanide und einige Metallsalze mit organischen Basen, von F. Reitzenstein (*Lieb. Ann.* 282, 267—280). Kaliumnickelcyanidlösung nimmt beim Erwärmen mit alkalischer Hydroxylaminlösung eine tief dunkelrothe Färbung an; der die Färbung verursachende Körper geht beim Ausschütteln mit viel Pyridin in dieses über. Wird die Pyridinlösung auf ein kleines Volumen eingeeengt und mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein ultramarinblauer Körper aus, der sich nicht in Alkohol und Wasser, dagegen in verdünnter Natronlauge löst und beim Aufbewahren verblasst. Diese Beobachtung veranlasste Verf., Kobalt- und Nickelsalze auf ihr Verhalten gegen Pyridin zu untersuchen: bekannt sind bereits die Verbindungen  $\text{Co}_2\text{Cl}_4 + 8$  bis  $10\text{Pyr.}$  und  $\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{Pyr.}$  Verf. hat versucht, Verbindungen von Kobaltchlorür mit verschiedenen Mengen Pyridin zu bereiten, aber stets — bei Anwendung von wasserhaltigem Chlorür — nur Dipyridinkobaltchlorür,  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , in blauvioletten Nadeln vom Schmp.  $192^\circ$  erhalten. Aus entwässertem Chlorür gewann er dagegen Tetrapyridinkobaltchlorür,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , in pflirsichblüthrothen Krystallen, welche an der Luft erst blau, dann weiss werden, von  $70^\circ$  an sich allmählich blau färben, bei  $124^\circ$  theilweise und bei  $192$ — $195^\circ$  völlig zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmelzen. Ferner wurden dargestellt: Dipyridinnickelchlorür,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (aus wasserhaltigem Chlorür), in gelblichen Nadeln, Dichinolinkobaltchlorür,  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  (aus wasserhaltigem Chlorür), in blauen Krystallen, bei  $150^\circ$  sinternd, bei  $192$ — $200^\circ$  schmelzend, und endlich aus wasserfreiem Chlorür und Chinolin ein rothes und ein blaues Salz; das rothe ist  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , färbt sich von  $125^\circ$  an blau und schmilzt bei  $155$ — $158^\circ$ ; das blaue ist  $2\text{CoCl}_2 \cdot 5(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt bei  $178^\circ$  und löst sich in Wasser mit rother Farbe.

Gabriel.

Eine neue Synthese ungesättigter Dicarbonsäuren aus Ketonen und Bernsteinsäureestern, von H. Stobbe (*Lieb. Ann.* 282, 280—319). Im Anschluss an die in diesen Berichten 26, 2312 bereits mitgetheilte Synthese der Teraconsäure ( $\gamma$ -Dimethylitamalsäure)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  aus Aceton und Bernsteinsäureester mittels Natriumäthylates hat Verf. nunmehr auf analogem Wege folgende Säuren dargestellt: 1. Aus Acetophenon und Bernsteinsäure-

ester die bei 161—163° unter Zerfall schmelzende  $\gamma$ -Methylphenylitaconsäure  $C_6H_5(CH_3)C:C(CO_2H)CH_2CO_2H$  und eine bei 142—143° schmelzende isomere Säure, wahrscheinlich  $\gamma$ -Methylphenylitaconsäure; 2. aus Methyläthylketon und Bernsteinsäureester die  $\gamma$ -Methyläthylitaconsäure  $C_2H_5(CH_3)C:C(CO_2H)CH_2CO_2H$  vom Schmp. 141—142° und eine Isomere vom Schmp. 165—167° ( $\gamma$ -Aethylmethylitaconsäure?); 3. aus Benzophenon etc. den Diphenylitaconsäuremonoäthylester vom Schmp. 124°5—125°5. Ueber die Abkömmlinge dieser Körper sei Folgendes angeführt:  $\gamma$ -Methylphenylitaconsäure wird durch rauchende Bromwasserstoffsäure ziemlich glatt in  $\gamma$ -Methylphenylparaconsäure  $C_6H_5(CH_3)C.CH(CO_2H)CH_2.COO$ , aus Benzol in Prismen vom Schmp.

123—124°, verwandelt und durch Brom in  $\gamma$ -Methylphenyl- $\beta$ -Bromparaconsäure  $C_6H_5(CH_3)C.CBr(CO_2H)CH_2COO$  (aus Benzol in

Nadeln vom Schmp. 152—153° unter Zerfall) übergeführt, welche durch kochendes Wasser in HBr und  $\gamma$ -Methylphenylitaconsäure  $C_6H_5(CH_3)C.C(CO_2H):CH.CO.O$  (aus Wasser in Prismen vom Schmp.

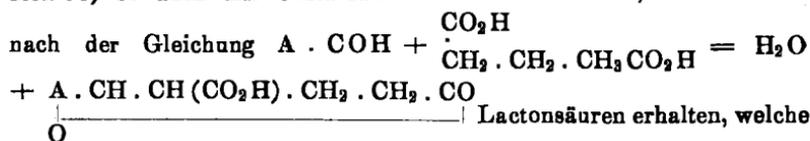
178—179°) zerlegt. Aus der vermuthlichen Methylphenylitaconsäure (s. o.) erhält man eine gebromte Säure  $C_{12}H_{11}O_4Br$  als Krystallmehl vom Schmp. 175° (unter Zers.). *Methyl-Aethylitaconsäure* liefert die Salze  $C_8H_{10}O_4Ba + 3H_2O$ ,  $C_8H_{10}O_4Ca$ ;  $C_8H_{10}O_4Ag_2$ , wird durch Schwefelsäure in  $\gamma$ -Methyläthylparaconsäure (aus Benzol in Prismen vom Schmp. 125—126°) und durch Brom in  $\gamma$ -Methyläthylbromparaconsäure (aus Chloroform in monosymmetrischen Prismen vom Schmp. 160—161°) verwandelt.

Gabriel.

Ueber Magnesium-Diphenyl, von F. Waga (*Lieb. Ann.* 282, 320—333). Die Bildung dieses Körpers durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl und Magnesium auf 200—210° (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 718) bleibt sehr oft aus, vollzieht sich dagegen zuverlässig, wenn man das Reaktionsgemisch mit wenigen Tropfen Essigester durchfeuchtet und dann mehrere Stunden auf 180—185° erhitzt, das Product wird von unverändert gebliebenem Quecksilberdiphenyl durch wiederholte Behandlung mit Benzol befreit; dann drückt man das Benzol durch einen Stickstoffstrom ab und fügt ein Aether-Benzolgemisch hinzu, wobei sich das Magnesiumdiphenyl löst und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Stickstoffstrom als leichtes, weisslichgelbes, voluminöses Pulver hinterbleibt. Das Magnesium-Diphenyl wird umgewandelt: 1. durch Benzoyl- (Acetyl-)chlorid in Benzoyl- (Aceto-)phenon; 2. durch Sulfurylchlorid nach der Gleichung  $Mg(C_6H_5)_2 + SO_2Cl_2 = (C_6H_5)_2 + MgCl_2 + SO_2$ ; 3. durch Benzolsulfochlorid in Sulfbenzid; 4. durch Arsenrichlorid in Monophenylarsenchlorür; 5. durch Zinntetrachlorid in  $SnCl_4(C_6H_5)_2$ , welches durch Ueberführung

in  $\text{SnCl}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  nachgewiesen wurde; 6. durch Chloroform in Triphenylmethan; 7. durch Tetrachlorkohlenstoff in ein dunkles Harz (triphenylmethanhaltig) resp. in eine amorphe, gelbliche Substanz; 8. durch Benzotrichlorid in einen Farbstoff (Benzaurin?) resp. — bei überschüssigem Magnesium-Diphenyl — in alkohollösliche, weisse, chlorhaltige Plättchen (vom Schmp. 240—241°). Gabriel.

**Condensationen von Aldehyden mit der Glutarsäure**, von R. Fittig (*Lieb. Ann.* 282, 334—362). Wenn sich Aldehyde ähnlich wie mit Bernsteinsäure und Brenzweinsäure (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 90) so auch mit Glutarsäure condensiren liessen, so sollte man



bei der trockenen Destillation vermuthlich  $\gamma\delta$ -ungesättigte Säuren liefern würden. Verf. hat deshalb die Einwirkung von Benzaldehyd resp. Iso-Valeraldehyd auf Glutarsäure studiren lassen (vergl. die beiden folgenden Ref.), wobei sich jedoch ergab, dass nicht Lactonsäure, sondern die isomeren ungesättigten zweibasischen Säuren  $\text{ACH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  ( $\text{A} = \text{C}_6\text{H}_5$  resp.  $\text{C}_4\text{H}_9$ ) entstehen und zwar in nur geringer Ausbeute (nicht über 2—2½ pCt. des angewandten Aldehyds; diese Säuren werden Benzal- resp. Iso-Valeralglutarsäure genannt. Letztere liess sich auch nach Claisen's Methode mittels Natriumäthylates oder metallischen Natriums aus Valeraldehyd und Glutarsäureester in etwas besserer Ausbeute gewinnen; bei diesen Versuchen trat regelmässig und unter gewissen Bedingungen sogar als Hauptproduct der aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Ester gebildete Diisovaleralglutarsäureester  $[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot ]_2\text{CH}_2$  auf.

*I. Benzaldehyd und Glutarsäure*, von S. Roedel, S. 338—344. Benzalglutarsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$  wird durch das schwerlösliche Kalksalz gereinigt, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 175°, liefert die Salze  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , (beide erst bei 180° wasserfrei),  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}_2$ , wird in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam zu Benzylglutarsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (flüssig; Salze:  $\text{ACa} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ABa} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AAg}_2$ ) reducirt und vereinigt sich mit Brom resp. Bromwasserstoff zu Dibrombenzylglutarsäure, welche aus Aceton krystallisirt und bei 191 bis 192° ohne vorangehende Schmelzung sich zersetzt, resp. zu Monobrombenzylglutarsäure, (Schmp. 158—159° unter Zerfall).

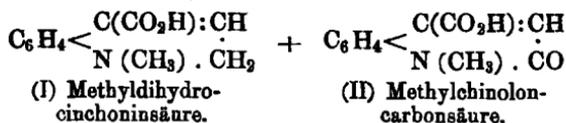
*II. Isovaleraldehyd und Glutarsäure*, von E. Bronnert; S. 344 bis 362. Isovalerylglutarsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  krystallisirt aus Wasser resp. Ligroin in Blättchen resp. Nadeln vom Schmp. 75°,

giebt die Salze  $A Ca + H_2O$ ,  $A Ba + H_2O$  (beide erst bei  $175-180^\circ$  wasserfrei),  $A Ag_2$ , wird durch Natriumamalgam nicht reducirt und giebt mit Brom resp. Bromwasserstoff die Di- resp. Mono-Bromisamylglutarsäure vom Schmp.  $148^\circ$  resp.  $109^\circ$ . Die letztere wird durch Kochen mit Wasser theilweise in  $HBr$  und eine mit Dampf nicht flüchtige Säure  $C_{10}H_{16}O_4$  (wohl  $C_4H_9 \cdot CH \cdot CH(CO_2H)CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO$ ) vom Schmp.  $117.5^\circ$ , grossentheils

in  $HBr + CO_2 + C_4H_9 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  (Isononensäure, Isovaleralbuttersäure) gespalten, welche sich mit Wasserdampf verflüchtigt, ölig ist, die Salze  $A_2Ca + 9H_2O$ ,  $A_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ ,  $A Ag$  giebt und sich mit Brom zu Dibromisononylsäure (aus Ligroin in asymmetrischen Säulen vom Schmp.  $66^\circ$ ) vereinigt. Bei der trocknen Destillation geht die Isovaleralglutarsäure grossentheils unverändert, theilweise als Anhydrid  $C_{10}H_{14}O_3$  (Oel) über. Diisovaleralglutarsäure,  $C_{15}H_{24}O_4$  lässt sich durch ihr fast unlösliches Baryum- oder Calciumsalz isoliren, krystallisirt aus Alkohol resp. Aceton in monosymmetrischen Nadeln resp. Tafeln vom Schmp.  $220^\circ$  und liefert ein Dibromid  $C_{15}H_{24}Br_2O_4$  (Schmp.  $185-186^\circ$  unter Zerf.), ein Tetrabromid vom Schmp.  $172^\circ$  und ein Dihydrobromid  $C_{15}H_{26}Br_2O_4$  vom Schmp.  $174^\circ$ .

Gabriel.

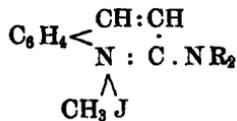
Zur Constitution der Chinolinammoniumbase, II, von W. Roser (*Lieb. Ann.* 282, 363—373.) Verf. theilt in vorliegender Abhandlung die Beobachtungen mit, welche zu den früher (*diese Berichte* 26, Ref. 45) veröffentlichten Speculationen über die Umwandlungsproducte der Chinolinammoniumbasen Veranlassung gaben. 1. Die Einwirkung von Alkali auf Cinchoninsäuremethylchlorid verläuft gemäss der Gleichung:  $2C_{11}H_{10}NO_2Cl + H_2O = 2HCl =$



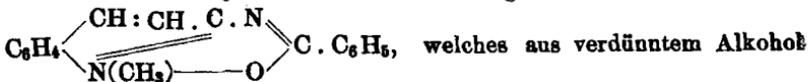
Löst man nämlich das Chlorid in starker Natronlauge, neutralisirt die rothe Lösung, Erwärmung vermeidend, nahezu mit Salzsäure und tröpfelt dann Essigsäure hinzu, so fällt die leicht veränderliche Säure I in gelben Nadelchen aus (50 pCt. der Theorie); das Filtrat giebt mit Salzsäure in nahezu theoretischer Ausbeute die Säure II, welche farblose Nadeln vom Schmp.  $246^\circ$  darstellt, die Salze  $A Ag$ , und  $A_2Ba$  liefert und nach Roser's Ansicht mit der sogen. Methylcinchoninsäure (*diese Berichte* 25, Ref. 778) identisch ist. 2) Chinonsäuremethylchlorid und Alkali bilden eine gelbrothe Lösung, aus der durch Salzsäure *p*-Methoxymethylchinoloncarbonsäure,  $C_{13}H_{11}NO_4$  (gelbe Nadeln vom Schmp. über  $290^\circ$ ; Salze:  $A_2Ba$ ,  $A Ag$ ) fällt, während das Filtrat mit Natriumacetat branngelbe

Flocken (wohl das Analogon der Methylhydrocinchoninsäure) ergibt. Bemerkungen über den Reactionsverlauf der Einwirkung von Alkali auf Chinolinammoniumsalze und ähnliche Verbindungen bilden den Schluss der Mittheilung. (Vergl. auch d. folg. Abhdlg.)

Zur Constitution der Chinolinammoniumbasen III, von W. Roser (*Lieb. Ann.* 282, 373—385.) Um für seine Ansicht, dass die Umwandlungsproducte der Chinolinammoniumbasen unter Umständen keinen Pyridinring mehr enthalten, einen Beweis zu finden, hat Verf. gemeinsam mit R. Oppenheim  $\alpha$ -Chlorchinolin zunächst in das Jodmethylat überzuführen versucht, und letzteres sollte durch Umsetzung mit Aminen in



und dieses durch Alkali übergehen in das voraussichtlich beständige Amid  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH:CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N R}_2 \\ \text{NH CH}_3 \end{array} \right.$ . Der Versuch ergab jedoch wirkliche Ammoniumbasen, welche sich durch schwächere Basicität, geringere Wasserlöslichkeit und durch Aetherlöslichkeit von den einfacheren aliphatischen Ammoniumbasen, und durch ihre Beständigkeit von den bisher bekannten Chinolinammoniumbasen unterscheiden. An Einzelheiten sei Folgendes angeführt:  $\alpha$ -Chlorchinolin (Schmp. 37—38%, Sdp. 275° [751 mm]) wird durch Methyljodid bei 100° umgesetzt zu Chlormethyl und  $\alpha$ -Jodchinolinmethyljodid (Dijodid)  $\text{C}_9\text{H}_6\text{JN} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , welches aus Wasser in gelben Nadelchen vom Schmp. 211—212° anschießt, durch Natronlauge in Methylchinolon vom Schmp. 71.5°, durch Alkohol in den Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NJ}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9(\text{O C}_2\text{H}_5)\text{NJ}$  (braune, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 80—82°), durch Anilin, Phenylhydrazin, Dimethylamin und Ammoniak zu  $\alpha$ -Phenylamido-,  $\alpha$ -Phenylhydrazido-,  $\alpha$ -Dimethylamido- und  $\alpha$ -Amido-Chinolinmethyljodid vom Schmp. 118—119°, 230° 197° und 247° übergeht; diese werden durch Chlorsilber in  $\alpha$ -Phenylamidochinolinmethylchlorid (Schmp. 99°; + 2 H<sub>2</sub>O),  $\alpha$ -Phenylhydrazidochinolinmethylchlorid (bei 150° dunkel werdend),  $\alpha$ -Amidochinolinmethylchlorid (Schmp. 268°; + H<sub>2</sub>O) und  $\alpha$ -Dimethylamidochinolinmethylchlorid übergeführt und durch kochende Natronlauge in die eingeführte Base und Methylchinolon gespalten. Amidochinolinmethyljodid wird durch Essigsäureanhydrid zu  $\alpha$ -Acetylamidochinolinmethyljodid (Schmp. 213°). Aus Amidochinolinmethylchlorid erhält man mittels Benzoylchlorid und Natronlauge ein Benzenylamidoxim



in gelblichen Nadeln vom Schmp. 134—135° anschießt und die Salze  $C_{17}H_{14}N_2O \cdot HCl$  (Schmp. 198°),  $C_{17}H_{14}N_2O \cdot H_2SO_4$  (Schmp. 230°) ( $C_{17}H_{14}N_2O$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> liefert. Aus Amidochinolinmethylhydroxyd und Jodmethyl bildet sich  $\alpha$ -Methylamidochinolinmethyljodid in gelblichen Nadeln vom Schmp. 160°, welches aus Wasser mit 1H<sub>2</sub>O krystallisirt.

Gabriel.

**Ueber Calciumäthylat**, von de Forcrand (*Compt. rend.* 119, 1266—1268). Wird Acetylencalcium mit Alkohol auf 180° erhitzt, so entsteht eine weisse Verbindung,  $(CaO)_3 \cdot 4C_2H_6O$ , welche nach wochenlangem Verweilen in die Verbindung  $CaO \cdot C_2H_6O$  übergeht. Daneben tritt ein Kohlenwasserstoffgemisch auf, welches Acetylen und mindestens noch Methan und ein Olefin enthält.

Gabriel.

**Ueber  $\beta$ -Oxycinchonin**, von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 119, 1268—1270). Aus dem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxycinchonin (vergl. diese Berichte 21, Ref. 89) wird die  $\alpha$ -Verbindung als schwer lösliches Chlorhydrat und die  $\beta$ -Verbindung als schwerlösliches, basisches, bernsteinsaures Salz abgeschieden und letztere durch die in Aether kaum lösliche Diacetylverbindung gereinigt. Die Base krystallisirt in Nadelchen, schmilzt bei 273°, zeigt in alkoholischer Lösung,  $(\alpha)_D = +188.8^\circ$  [ $t = 17^\circ$ ], in salzsaurer Lösung  $(\alpha)_D = +228^\circ$  resp.  $228.33^\circ$  ( $t = 15^\circ$ ), ist fast unlöslich in Wasser, fällt aber aus der Lösung ihrer Salze durch Alkali erst nach einigen Stunden aus, hat die Formel,  $C_{19}H_{22}N_2O_2$ , und liefert folgende Salze:  $RHCl + H_2O$  (Schmp. 255° unter Zerf.),  $R \cdot 2HCl + 3H_2O$ ,  $RHBr + H_2O$  (Schmp. 248.6°),  $R \cdot 2HBr$  (Schmp. 259.7°),  $RHJ$  (Schmp. 258° unter Zersetzung),  $RHNO_3$ ,  $R_2H_2SO_4 + 4H_2O$ ,  $RH_2PtCl_6$ ,  $RH_2CdCl_4 + 2H_2O$ ,  $R_2C_2H_2O_4 + H_2O$ ,  $R_2C_4H_6O_4$  (Succinat) +  $3H_2O$ ,  $R_2C_4H_6O_8 + H_2O$  (Tartrat),  $RC_4H_6O_8 + 3H_2O$  (Tartrat).

Gabriel.

**Einwirkung des Chlors auf secundäre Alkohole**, von A. Brochet (*Compt. rend.* 119, 1270—1272). Isopropylalkohol wird durch Chlor in unsymmetrisches Tetrachloraceton  $CH_2Cl \cdot CO \cdot CCl_2$  (Schmp. 183°,  $d_4^{15^\circ} = 1.624$ ) übergeführt, welches durch Alkali theils in Chloroform und Chloressigsäure, theils in Chlormethyl und Trichloressigsäure zerfällt. Aus secundärem Octylalkohol (Methylhexylcarbinol) erhält man analog ein Pentachlorderivat (Sdp. 174° bei 15 mm Druck,  $d_4^{15^\circ} = 1.401$ ,  $n_D = 1.506$  bei 21°) von brennendem Geschmack und unangenehmem, anhaftendem Geruch, welches mit Alkali Chloroform liefert und wohl die Formel  $C_8H_{11} \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2$  besitzt.

Gabriel.

**Ueber den Fichtentheer**, von A. Renard (*Compt. rend.* 119, 1276—1277). In den oberhalb 300° siedenden Antheilen des Fichtentheers (vergl. diese Berichte 27, Ref. 789) sind wenig Biterebentyl

$C_{30}H_{30}$  (Sdp. 332—338°) und viel Biterebentylen  $C_{20}H_{28}$  (Sdp. 340—345°) enthalten; sie werden durch Schwefelsäure getrennt, welche ersteres in ein Sulfonderivat verwandelt, während letzteres unverändert bleibt. Im höchsten Antheil (380—400°) ist, wie bereits Ekstrand gefunden, Reten enthalten. Die Phenole des Fichtentheers gingen nach der Reinigung zu 66 pCt. bei 290—220°, dem Siedepunkte des Kreosots, über; der Antheil 200—210° enthielt 40 pCt. Monophenole, 20.3 pCt. Guyacol, und 37.5 Kresol und Homologe; im Antheil 210—220° war kein Guyacol enthalten. — Das Fichtenkreosot steht also, was den Guayacolgehalt angeht, zwischen Buchen- und Eichenkreosot.

Gabriel.

**Einwirkung von Methylenchlorobromid auf Ammoniak in Methylalkohol**, von Delépine (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 549—556). 1 Mol. Methylenchlorobromid wurde bei 0° mit 2 Mol. Ammoniak in gesättigter methylalkoholischer Lösung gemischt und in geschlossener Flasche bei Zimmertemperatur einige Monate sich selbst überlassen. Neben dem Chloride und Bromide des Ammoniums bildeten sich stark lichtbrechende, harte, scharfbegrenzte, in Wasser leicht lösliche Krystalle und eine gelbe, schwach alkalische Flüssigkeit mit schwach grüner Fluorescenz. Die Krystalle bestehen aus Hexamethylenaminbromhydrat,  $C_6H_{12}N_4HBr$ ., Schmp. 189—190°. Durch Erhitzen mit Aetzkalk erhielt man daraus ein brennbares Gas vom Geruche des Methylamins und an den kälteren Stellen der Röhre glänzende mikroskopische Rhomboëder von Hexamethylenamin. Das von Horton (*diese Berichte* 21, 1999) als amorph beschriebene Dibromid des Hexamethylenamins,  $C_6H_{12}N_4Br_2$ , wurde krystallisirt erhalten, als der Niederschlag auf einem feuchten Filter einige Tage der Luft ausgesetzt war. Er verlor das überschüssige Brom und verwandelte sich in durchsichtige, stark glänzende, schwefelgelbe, sehr harte, geruchlose Krystalle von 1 mm Länge. Dieselben bilden flache Parallelepipeda mit Winkeln von nahezu 90°. 10 ccm einer 0.1 procentigen Lösung gaben auf Zusatz von Brom eine reichliche Menge der Krystalle. — Die von Griess und Harrou (*diese Berichte* 21, 2737) und F. Mayer (ebenda 21, 2883) beschriebene Nitroverbindung  $C_5H_{10}(NO)_2N_4$  wurde gleichfalls erhalten. — Die gelbe Flüssigkeit hinterliess beim Abdampfen einen Rückstand, welcher mit kaltem Methylalkohol behandelt wurde. Hierbei blieb Hexamethylenaminbromhydrat ungelöst, während eine zähe, sehr bittere, hygroskopische Masse aufgenommen wurde. Kalihydrat schied daraus eine in Aether lösliche, stark riechende Basis ab, welche Kohlensäure aus der Luft anzieht, aber mangels Material nicht weiter untersucht werden konnte. Die Bildung des Hexamethylenamins erfolgt in theoretischer Menge. In geschlossenen Röhren vollzieht sich die Reaction bei 60—70° in etwa 2 Stunden.

Schertel.

**Einwirkung des Methylenchlorides auf Ammoniak in methylalkoholischer Lösung**, von Delépine (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 556). Die Reaction, welche in der Kälte nach Monaten nur wenig vorge-schritten war, vollzieht sich bei 100° in etwa 8 Stunden. Die Röhre zeigt sich von einer weissen Krystallmasse erfüllt. Durch Waschen mit Methylalkohol und wiederholtes Umkrystallisiren erhält man Hexamethylenaminchlorhydrat, welches durch sein Verhalten gegen Brom, sowie durch die Bildung von Dinitrosopentamethylentetramin erkannt wurde.

Schertel.

**Metallderivate des Formylharnstoffes, des Acetylharnstoffes und der Oxalursäure**, von C. Matignon (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 573—575). Die Formel des Formylharnstoffes  $H.CO.NH.CO.NH_2$  sowie diejenigen des Acetylharnstoffes und der Oxalursäure machen es wahrscheinlich, dass der Wasserstoff der zwischen zwei negativen Carbonylgruppen stehenden Gruppe NH durch Metalle ersetzbar sei. Versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Formylharnstoff mit 1 Mol. Quecksilberchlorid und darauf mit 1 Mol. Kalihydrat, so erhält man einen flockigen Niederschlag, dessen Quecksilbergehalt (64.48 pCt.) auf die Formel  $C_2O_2N_2H_2HgH_2O$  hinweist. Es würde sonach das Quecksilber ein Wasserstoffatom der Gruppe NH und eines der Gruppe  $NH_2$  ersetzen. Aehnliche Niederschläge sind mit Acetylharnstoff und mit Oxalursäure erhalten worden. Auf ihre Constitution wird nur aus dem Quecksilbergehalte geschlossen.

Schertel.

**Ueber einige neue Salze des Harnstoffes**, von C. Matignon (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 575). Gepulverter Harnstoff erwärmt sich lebhaft mit gewöhnlicher Essigsäure. Bei gelindem Erwärmen tritt Lösung ein, aus welcher sich beim Erkalten eine verfilzte, sehr zerfiessliche Krystallmasse ausscheidet. In wässriger Lösung ist die Verbindung völlig dissociirt. Bildungswärme 1.7 cal. — Amidoacetat des Harnstoffes,  $C_2O_2NH_2.CON_2H_4$ , wird in glänzenden Krystallen erhalten, wenn man Glycocol in einer überschüssigen Harnstofflösung auflöst und über Schwefelsäure krystallisiren lässt. Bildungswärme + 0.8 cal. Malonat des Harnstoffes, durchsichtige, wasserfreie Krystalle. Bildungswärme + 2.5 cal. Glycolat des Harnstoffes, weisse verworrene Krystallmasse. Bildungswärme + 2 cal.

Schertel.

**Darstellung von  $\alpha$ -Hexachlorophenol**, von E. Barral (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 557—560). Hexachlorophenol ist von Langer aus Pentachloranilin, von Hugounenq aus Anisol dargestellt worden. Zur Darstellung aus Phenol verfährt man in folgender Weise: 500 g Phenol werden in einer tubulirten Retorte von 1.5 L Inhalt mit trockenem Chlorgase behandelt und der austretende Chlorwasserstoff, um das Fortschreiten des Processes verfolgen zu können, in Wasser

aufgefangen. Wenn das Chlor bei 90—100° nicht mehr vollständig absorbiert wird, d. h. wenn das Phenol fast ganz in Trichlorphenol verwandelt ist, fügt man 25 g Antimonpentachlorid hinzu und fährt mit dem Einleiten von Chlor fort, während man die Temperatur langsam auf 125—130° steigert. Die zuvor flüssige Masse wird allmählich fest, indem sich Pentachlorphenol bildet, und das Chlor vermag nicht mehr durch die Masse zu dringen. Man zieht die Zuleitungsröhre allmählich in die Höhe und lässt zuletzt das Gas nur noch gegen die Oberfläche ausströmen. Nach Verlauf einiger Stunden hat sich eine geringe Menge flüssigen Hexachlorphenols gebildet, in welches man die Röhre wieder hineinsenkt, immer tiefer, je mehr die Verflüssigung fortschreitet. Der Versuch ist beendet, sobald der Retorteninhalt 1106 g an Gewicht zugenommen hat. Die nach dem Erkalten sehr harte, krystallische, braungefärbte Masse wird drei oder vier Tage sich selbst überlassen, dann pulverisirt und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Nachdem sie vollkommen trocken geworden, wird sie auf dem kochenden Wasserbade in dem dritten Theil ihres Gewichtes Ligroïn gelöst und warm filtrirt. Aus der Lösung scheidet sich eine gelbe Krystallmasse aus, die man durch zweimalige Krystallisation aus Benzol und eine dritte aus Petroläther rein erhält. Ihr Schmelzpunkt ist dann bei 107°. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der theoretischen. Verf. bezeichnet die Verbindung als  $\alpha$ -Hexachlorphenol zur Unterscheidung von der bei 46° schmelzenden Modification.

Schertel.

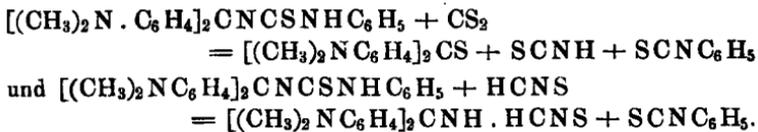
**Ueber die Darstellung der Acetylgallussäuren und Acetyldibromgallussäuren und die Bestimmung des Acetyls in diesen Verbindungen**, von P. Sisley (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 562—568). Trockene Gallussäure wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 20 Minuten mit dem sieben- bis achtfachen Gewichte Essigsäureanhydrid erhitzt. Die abgekühlte Flüssigkeit wird in eiskaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich eine zähe unlösliche Schicht aus, welche rasch erstarrt und auf dem Filter mit eiskaltem Wasser solange gewaschen wird, bis der Ablauf nicht mehr sauer reagirt. Die Masse wird auf einem porösen Steine und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, dann von Neuem mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid aufgenommen und nochmals wie oben behandelt. Die weisse amorphe Masse enthält noch einen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, welcher ihr die Eigenschaft ertheilt, in Wasser zu schmelzen. Wird sie in siedendem Toluol gelöst, so krystallisirt sie beim Abkühlen in farblosen, leichten, prismatischen Nadeln, welche an der Luft Toluol abgeben und undurchsichtig werden. Die letzten Anteile von Toluol entweichen bei 120°. Die Analyse ergab, dass die Substanz aus Triacetylgallussäure besteht, die bei 151° schmilzt. Sie ist unlöslich in Wasser. Durch

Kochen mit demselben wird sie langsam verseift und gelöst. Beim Erkalten erhält man sehr glänzende prismatische Nadeln von Diacetyl-gallussäure, welche die Zusammensetzung  $(C_{11}H_{10}O_7)_2 \cdot H_2O$  besitzen und nach dem Trocknen bei  $120^\circ$  den Schmelzpunkt  $162^\circ$  zeigen. Die alkoholische Lösung der Triacetyl-gallussäure wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, Diacetyl-gallussäure giebt einen lichtgelben Niederschlag, aber keine Färbung. Auch Uranyl-nitrat färbt die beiden Säuren nicht. Durch Kalkwasser und Alkalien wird erst dann eine braune Färbung hervorgerufen, wenn Verseifung eingetreten ist. Diacetyl-gallussäure wird durch Kochen mit Wasser nicht weiter verseift; erhitzt man die wässrige oder alkoholische Lösung unter Druck, so tritt vollständige Verseifung zu Gallussäure ein. Verf. glaubt, durch diese Versuche bewiesen zu haben, dass die Tetracetyl-gallussäure von Nachbaur nicht existiren und dass nur in den Phenolhydroxylen der Gallussäure Aetherificirung eintrete. — Wird Dibromgallussäure nach dem beschriebenen Verfahren mit Essigsäureanhydrid behandelt, so erhält man ein amorphes Product, welches aus Toluol in schönen, vollkommen weissen, prismatischen Nadeln, frei von Toluol, krystallisirt. Dieselben schmelzen bei  $168^\circ$  und bestehen aus Triacetyldibromgallussäure. (Biérix, *diese Berichte* 26, Ref. 769, giebt für die rohe Säure als Schmp.  $94-95^\circ$  an). Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Durch Kochen mit Wasser wird sie nicht in ein Diacetyl-derivat verwandelt, sondern völlig verseift und die regenerirte Dibromgallussäure verliert Kohlensäure. Durch Eisensalze wird sie nicht gefärbt.

Schertel.

Ueber Abkömmlinge des Auramins, von J. Finckh und M. Schwimmer (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 401—446). Wird Auramin mit *p*- oder mit *o*-Phenylendiamin erhitzt, so entweicht Ammoniak, und, je nachdem man 1 und 2 Mol. Auramin auf 1 Mol. der Phenylendiamine angewandt hat, entstehen *p*- bzw. *o*-Amidophenylauramin,  $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CN C_6H_4NH_2$ , oder *p*- bzw. *o*-Phenylendiauramin,  $C_6H_4[N.C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]_2$ . Die beiden ersten Verbindungen bilden gelbe, krystallisirte Körper vom Schmp.  $221$  bis  $222^\circ$  bzw.  $199-200^\circ$ , welche in heissem Alkohol und namentlich in heissem Benzol löslich sind. Sie sind einsäurige Basen; durch Salzsäure werden sie leicht in Tetramethyldiamidobenzophenon und salzsaures Phenylendiamin gespalten; sie lassen sich acetyliren und benzoyliren und verbinden sich als primäre Basen leicht mit Phenylsenföl zu krystallisirten Abkömmlingen des Schwefelharnstoffs. Die genannten Phenylendiauramine scheiden sich aus heissem Xylol krystallisch ab; die *p*-Verbindung ist braungelb und schmilzt bei  $311-312^\circ$ ; die *o*-Verbindung bildet hellgoldgelbe Nadelchen vom Schmp.  $305^\circ$ . Wie durch basische Reste kann der Imidwasserstoff im Auramin auch

durch saure ersetzt werden; Benzoylauramin entsteht leicht und krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in gelben Säulen mit grünem Oberflächenschiller (Schmp. 179°); es ist durch mancherlei Farbenreactionen ausgezeichnet, welche verschieden sind von denen des Auramins selbst. Dies letztere vermag sich leicht mit Senfölen zu Körpern von der Formel  $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CN} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHR}$ , also zu Schwefelharnstoffabkömmlingen, zu verbinden. Das Phenylsenfö-Auramin ist gelb und krystallinisch (Schmp. 194—195°); es wird ziemlich leicht wieder aufgespalten; Salzsäure zersetzt es in Tetramethyldiamidobenzophenon und Monophenylthioharnstoff. Schwefelkohlenstoff wirkt auf den Körper bei 150° ein und führt zur Entstehung von Tetramethyldiamidothiobenzophenon, Phenylsenfö, Auraminrhodanat (rothgelbe Tafeln vom Schmp. 220—221°) und Diphenylthioharnstoff. Der Vorgang dürfte sich im Wesentlichen folgendermaassen abspielen:



Methylsenfö-Auramin krystallisirt aus Alkohol in blassgelben Nadeln vom Schmp. 203—203.5°; Aethylsenfö-Auramin bildet orangegelbe Prismen vom Schmp. 179° und Allylsenfö-Auramin wurde in gelben Säulen oder Blättchen vom Schmp. 160 bis 161° erhalten. Das Verhalten dieser Körper entspricht dem der Phenylverbindung.

Foerster.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der Reductionsproducte des starren  $\alpha$ -Dichlorcyanäthyls, von J. Troeger (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 446—460). Bei der mittels Zink und Essigsäure ausgeführten Reduction von starrem  $\alpha$ -Dichlorcyanäthyl zu Cyanurtriäthyl beobachteten R. Otto und K. Voigt (*diese Berichte* 20, Ref. 551) ein chlorhaltiges Zwischenproduct. Dies wurde vom Verf. rein dargestellt, indem er 100 g  $\alpha$ -Dichlorcyanäthyl in Alkohol löste, mit 300 g Zink und 50 g Eisessig anfangs unter Kühlung, dann 2—3 Stunden auf dem Wasserbade behandelte und die Lösung unter Zusatz von Salzsäure mit Wasser fällte; das abgeschiedene Oel wurde ausgeäthert und unter 80 mm Druck destillirt, wobei Cyanurtriäthyl bei 120° übergeht; der Rückstand wurde schliesslich durch Abblasen mit Wasserdampf gereinigt. Das so übertriebene Oel besitzt die Zusammensetzung  $(\text{CH}_3\text{CHCl} \cdot \text{CN})_3$ . Um  $\alpha$ -Dichlorcyanäthyl zu Cyanurtriäthyl zu reduciren, verfährt am besten so, dass man seine alkoholische Lösung unter Weglassung von Essigsäure nur mit Zinkstaub in der Wärme behandelt; ist der Vorgang vollendet, so übersättigt man die Lösung mit Kalilauge und schüttelt mit Aether aus. Durch



erwies sich auch als der Hauptbestandtheil des von Barbier und Bouveault (*diese Berichte* 27, Ref. 668) kürzlich beschriebenen Pelargoniumrhodinols.

Foerster.

Ueber die Darstellung von Benzoësäureanhydrid, von A. Deninger (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 479—480). Durch Behandlung von Benzoylchlorid mit Soda und Pyridin wurde Benzoësäureanhydrid in guter Ausbeute dargestellt. Der Vorgang hierbei ist der kürzlich von Minunni (*diese Berichte* 26, Ref. 54) beschriebene.

Foerster.

**Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppierung.**  
**I. Abhandlung: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ketonsäureester,** von Th. Curtius (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 508—530). Das aus Hydrazinhydrat und Acetessigester dargestellte 3-Methylpyrazolon (*diese Berichte* 22, Ref. 134) giebt mit Basen und Säuren leicht in ihre beiden Bestandtheile wieder zerfallende Salze; seine ammoniakalische Lösung wird durch Silber-, Quecksilber-, Blei-, Mangan- oder Kupfersalzlösungen gefällt. 1-Acetyl-3-methylpyrazolon bildet lange, haarförmige Nadeln vom Schmp. 140°. Durch salpetrige Säure wird Methylpyrazolon in 4-Isonitroso-3-methylpyrazolon verwandelt, welches aus Wasser in gelben, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 194° krystallisirt und sich wie eine starke Säure verhält. Sein in Wasser sehr schwer lösliches Silbersalz schießt aus heissem Eisessig in dunkelrothen Nadelchen an und giebt, mit einer ätherischen Lösung von Jodäthyl behandelt, den in gelben Nadeln krystallisirten 3-Methylpyrazolon-4-isonitrosoäthylester. In der Hitze condensirt sich Methylpyrazolon mit Benzaldehyd zu 4-Benzal-3-methylpyrazolon, einem krystallinischen, ziegelrothen Pulver vom Schmp. 204°. — Auf Benzoylessigester reagirt Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung sehr leicht, und es krystallisirt alsbald reines 3-Phenylpyrazolon in farblosen Prismen vom Schmp. 236° aus. Dies verhält sich in Bezug auf Salzbildung und gegen salpetrige Säure ganz wie Methylpyrazolon, seine Acetylverbindung wird aus verdünntem Alkohol in derben Prismen vom Schmp. 121° erhalten. — Mit Acetbernsteinsäureester condensirt sich Hydrazinhydrat zu 3-Methyl-4-pyrazolonessigester, welcher aus Alkohol in silberglänzenden Blättern, aus Wasser in farblosen Tafeln vom Schmp. 166° krystallisirt. Diacetbernsteinsäureester giebt entsprechend, wenn 2 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. von ihm in alkoholischer Lösung einwirken, zweimal zur Bildung eines Methylpyrazolonringes Veranlassung, und es entsteht 4-Bis-3-methylpyrazolon, welches aus Wasser und Alkohol in kleinen Täfelchen krystallisirt und bei 274° noch nicht schmilzt. 1 Mol. Diacetbernsteinsäureester reagirt aber auch mit 1 Mol. Hydrazinhydrat, und es entsteht eine in langen Nadeln krystallisirende, bei 68—69° schmel-



heit, welches eine mit Wasser und Alkohol mischbare Flüssigkeit vom Sdp.  $144^{\circ}$  darstellt; es besitzt schwach aminartigen, etwas an Cacao erinnernden Geruch. Es giebt ein weisses Silbersalz, andererseits aber auch Salze mit Säuren, welche aber in wässriger Lösung zum Theil zerfallen, sodass aus dieser durch Wasserdampf Pyrazolin abgeblasen werden kann. Sulfat und Chlorhydrat (Schmp.  $130^{\circ}$ ) bilden zerfliessliche Krystalle; das in Nadelchen ausfallende Platinsalz ist leicht zersetzlich; das Pikrat schmilzt bei  $130^{\circ}$ . Das Pyrazolin giebt nicht die Knorr'sche Reaction; bezeichnend für dasselbe aber ist, dass es schon in sehr verdünnter salzsaurer Lösung Holzstoff tiefgelb färbt. Dass dem Körper die oben angegebene Formel zukommt, und er nicht, wie man von vornherein erwarten sollte, Acroleinhydrizon ist, folgt daraus, dass er gegen Säuren sehr beständig ist. Bei fünfständigem Erhitzen mit starker Salzsäure auf  $100^{\circ}$  waren erst 10 v. H. des Körpers unter Abspaltung von Hydrazin zerlegt. Ferner geht Pyrazolin, wenn es mit der berechneten, in Chloroform gelösten Menge Brom behandelt wird, so leicht in Pyrazol über, dass diese Base bequem so dargestellt werden kann. Mit Diazobenzolchlorid giebt Pyrazolin ziegelrothe Prismen der Verbindung  $C_3H_5N_2 \cdot N : N \cdot C_6H_5$  (Schmp.  $80^{\circ}$ ), welche in Säuren mit scharlachrother Farbe löslich ist. — 3-Methyl-5-Dimethylpyrazolin (vergl. diese Berichte 27, 771) entsteht bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mesityloxyd und siedet unter 20 mm Druck bei  $66-69^{\circ}$ . Sein Chlorhydrat (Schmp.  $170^{\circ}$ ), sein Pikrat (Schmp.  $138^{\circ}$ ) und sein Platinsalz erwiesen sich als etwas beständiger als die entsprechenden Pyrazolin-salze; es giebt eine krystallisirte Benzoylverbindung, und sein Jodmethylat schmilzt bei  $154^{\circ}$ . — 1-Phenylpyrazolin ist schon von E. Fischer und O. Knoevenagel (*Lieb. Ann.* 239, 294) aus Acrolein und Phenylhydrazin erhalten worden; bei seiner Darstellung entsteht ein seiner Natur nach noch nicht aufgeklärter Körper  $C_{24}H_{34}N_6O_{12}$  vom Schmp.  $223^{\circ}$ . Mit salpetriger Säure giebt Phenylpyrazolin Iso-nitrosophenylpyrazolin, ziegelrothe Nadeln vom Schmp.  $148^{\circ}$ , und mit Diazobenzolchloridlösung aus Alkohol oder Aether gut krystallisirende purpurrothe Nadeln (Schmp.  $156^{\circ}$ ) des Körpers  $C_6H_5N : N \cdot (N_2C_3H_4 \cdot C_6H_5)$ , dessen salzsaures Salz stahlblau ist. Leitet man Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Phenylpyrazolin, so scheidet sich schliesslich ein grünliches, krystallinisch erstarrendes Oel ab von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{20}N_4 \cdot HCl$  (Schmp.  $175^{\circ}$ ); aus dieser Verbindung wird durch Natronlauge oder Bleioxyd die Base  $C_{18}H_{20}N_4$  in Freiheit gesetzt, welche aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp.  $221^{\circ}$  krystallisirt, und deren Lösungen in überschüssigen Säuren durch prächtige, auf Wasserzusatz verschwindende Färbungen ausgezeichnet sind. Die Natur dieser Base bleibt aufzuklären.

**Ueber das Resedawurzelöl**, von J. Bertram und H. Walbaum (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 555—561). Aus 1300 kg Resedawurzeln wurden durch Dampfdestillation 310 g eines hellbraunen, nach Rettig riechenden Oeles gewonnen, welches sich als fast reines Phenyläthylsenföl erwies. Ein zum Vergleich synthetisch aus Phenyläthylamin und Schwefelkohlenstoff dargestelltes Präparat dieses Körpers führte zu Verbindungen, welche mit den aus Resedawurzelöl erhaltenen durchaus übereinstimmten. Bei dieser Untersuchung ergab sich, dass die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte von Diphenyläthylloxamid und von Phenyläthylsulfoharbstoff ungenau sind und bei 186° bezw. 137° liegen.

Foerster.

**Ueber die Reduction aromatischer Nitroverbindungen**, von H. Loesner (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 563—567). Durch freie arsenige oder phosphorige Säure sowie durch phosphorigsaure Salze können Nitrobenzol und Nitrobenzoesäuren nicht reducirt werden; durch arsenigsaure Alkalien aber werden die genannten Nitroverbindungen ganz vollständig oder wenigstens zum allergrössten Theil in Azoxyverbindungen übergeführt. Auf diese Weise wurden Azoxybenzol, *m*-azoxybenzoldisulfonsaures Kalium, sowie *m*- und *p*-Azoxybenzoesäure dargestellt, von denen die letztere, im Uebrigen wenig scharf gekennzeichnete Verbindung bisher nicht erhalten war. Bemerkenswerth ist, dass orthosubstituirte Nitroverbindungen sich gegen arsenigsaures Alkali beständig erwiesen. Auf Grund dieses Umstandes konnte aus käuflichem *o*-Nitrotoluol diese Verbindung rein dargestellt werden, indem es mit einer wässrigen Lösung von arsenigsaurem Alkali reducirt, die Lösung zur Bindung des dabei auch entstandenen Paratoluidins mit Salzsäure versetzt und dann mit Wasserdampf abgeblasen wurde.

Foerster.

**Die sogenannte Stereochemie des Stickstoffs und J. H. van't Hoff**, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 50, 567—576). Verf. sucht seine Zweifel an der Richtigkeit der Lehre von der Stereochemie des Stickstoffs zu begründen.

Foerster.

**Ueber die Verbindung des Pyrrols mit Ferrocyanwasserstoffsäure**, von C. U. Zanetti (*Gazz. Chim.* 24, 2, 373—375). Die schon von Ciamician und Zanetti (*diese Berichte* 26, 1712) beschriebene Verbindung des Pyrrols mit Ferrocyanwasserstoffsäure  $(C_5H_5N)_4 \cdot H_4FeCy_6$ , wird dargestellt, indem man unter Kühlung mit Eiswasser 10 g Pyrrol in 200 ccm 10procentiger Salzsäure löst und 15 g gelbes Blutlaugensalz in 75 ccm Wasser hinzugeibt. Es fällt der gesuchte Körper als weisser krystallinischer Niederschlag aus, den man schnell absaugt, mit Wasser wäscht und über Schwefelsäure und Kali trocknet; er zersetzt sich beim Umkrystallisiren und wird auch unter dem Einflusse von Licht und Luft verändert.

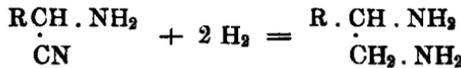
Foerst.

**Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Phenole und ihre Aether.** II., von A. Peratoner und A. Geuco (*Gazz. Chim.* 24, 2, 375—396). Nach den Versuchen von Peratoner und Finocchiaro (*diese Berichte* 27, Ref. 398) erfolgt die Chlorirung der Phenole durch Sulfurylchlorid in der Weise, dass das eintretende Chlor zu den Hydroxylen die Parastellung einnimmt. Danach sollte Hydrochinon mit Sulfurylchlorid nicht reagiren. Dies ist in der That der Fall, so lange man ohne Anwendung von Lösungsmitteln arbeitet. Lässt man aber zwei Moleküle Sulfurylchlorid auf die ätherische Lösung von Hydrochinon wirken, so erfolgt heftige Reaction, und aus der Lösung kann man dann, wenn man sie längere Zeit sich selbst überlassen hat, durch Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Wasser ein Dichlorhydrochinon abscheiden, welches in langen, durchsichtigen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln auftritt und wasserfrei bei  $144-145^{\circ}$  schmilzt. Seine Benzoylverbindung schmilzt bei  $173$  bis  $174^{\circ}$  und das aus ihm durch Oxydation entstehende Dichlorchinon krystallisirt aus Wasser in gelben Blättchen vom Schmp.  $96^{\circ}$  und ist somit von den beiden bisher bekannten Dichlorchinonen verschieden. Da in einem derselben die Chloratome in Parastellung, im anderen in Metastellung zu einander stehen, können sie in dem neuen Dichlorchinon nur die Orthostellung einnehmen, und dem genannten Dichlorhydrochinon kommt daher die Constitution  $\text{OH}, \text{Cl}, \text{Cl}, \text{OH} = 1, 2, 3, 4$  zu. Dasselbe ist nun aber kein unmittelbares Product der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Hydrochinon, wie sich alsbald ergibt, wenn man das letztere in ätherischer Lösung mit allmählich steigenden Mengen Sulfurylchlorid behandelt und die dabei entstehenden Verbindungen alsbald abscheidet, ohne sie längere Zeit der weiteren Einwirkung der nebenher gebildeten Körper auszusetzen. Dadurch findet man, dass durch Sulfurylchlorid das Hydrochinon zunächst zu Chinhydron und dann zu Chinon oxydirt wird, indem in ätherischer Lösung das Sulfurylchlorid als  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$  wirkt. Fügt man weitere Mengen des letzteren hinzu, so entsteht zunächst Chinondichlorid, dem sich dann bei Anwendung von 2 Mol.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  Chinontetrachlorid zumischt. Beide konnten durch Krystallisiren aus Ligoïn und dann aus Chloroform von einander getrennt werden. Steigert man die Menge des Sulfurylchlorids auf 3 Mol., und lässt diese eine halbe Stunde bei  $0^{\circ}$  auf Hydrochinon einwirken, so entsteht Chinontetrachlorid in guter Ausbeute; bei noch reichlicheren Mengen Sulfurylchlorid bildet sich Chloranil. Von den genannten nach einander entstehenden ersten Einwirkungsproducten des Sulfurylchlorids ist es das Chinondichlorid, welches unter dem Einfluss der schwefligen Säure der Lösung sich in das isomere Orthodichlorhydrochinon vom Schmp.  $144^{\circ}$  umlagert. Am leichtesten geschieht dies, wenn man

eine gesättigte, wässrige Lösung von schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit Chinondichlorid 24 Stunden lang in Berührung lässt. Dabei entsteht auch Monochlorhydrochinon (Schmp. 104—105°), welches, in ätherischer Lösung allmählich mit 1 Mol.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  versetzt, in Monochlorchinondichlorid,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClO}_2 \cdot \text{Cl}_2$ , übergeht. Dieses bildet farblose perlmutterglänzende Blätter, welche bei 195—200° sublimiren und wird durch weiteres Sulfurylchlorid nicht in ein Tetrachlorid, sondern alsbald in Chloranil verwandelt. Chinontetrachlorid giebt mit schwefliger Säure Trichlorhydrochinon, welches bei 130—132° schmilzt.

Foerster.

Ueber die Reduction der Aminonitrile. [Vorläufige Mittheilung] von A. Purgotti (*Gazz. Chim.* 24, [2] 427—431). Es erscheint möglich, durch Reduction von Aminonitrilen zu Abkömmlingen des Aethylendiamins zu gelangen:



Verf. hat nach dieser Richtung das aus dem Cyanhydrin des Benzaldehyds durch Ammoniak entstehende Aminonitril untersucht, indem er es mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt hat. Dabei wurde eine ölige Base erhalten, welche nach vorläufiger Analyse ihres Platinsalzes und ihrer Benzoylverbindung wahrscheinlich das erwartete Diamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$  ist.

Foerster.

### Physiologische Chemie.

Ueber industrielle Darstellung und physiologische Eigenschaften des oxalsauren Nicotins und seiner krystallisirten Salze, von H. Parenty und E. Grasset (*Compt. rend.* 119, 1273—1276). Der wässrige Auszug von Tabakabfällen wird mit Alkali versetzt und in einem eigenartigen Apparate (s. Zeichnung im Orig.) als feiner Regen durch Griolin oder Petroläther fließen gelassen, welches die Base aufnimmt und alsdann durch Schütteln mit der geeigneten Menge Oxalsäure sofort fast reines Nicotinquadroxalat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , ergibt. Durch Destillation dieses Salzes und Rectification des Destillates mit Kalk resp. Bleiglätte oder durch Destillation des Salzes mit Kalk kann man leicht die Base erhalten. Die tödtliche Dose derselben beträgt 20—21 mg, diejenige des Salzes 150 mg pro