

## Organische Chemie.

**Bemerkung über eine neue Klasse von Verbindungen der inactiven Kohlenwasserstoffe**, von J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (*Chem. News* 70, 211). **Rectification des Atomgewichtes des Kohlenstoffes**, von J. A. Wanklyn (*Chem. News* 70, 247). Eine Temperaturerniedrigung, welche beim Mischen von russischem Kerosen mit Essigsäureanhydrid beobachtet worden ist, führte zu der Vermuthung der Existenz einer neuen Klasse von Verbindungen. — Wegen der Rectification des Atomgewichtes des Kohlenstoffes vergl. das in *diesen Berichten* 27, Ref. 854 Mitgetheilte. Schertel.

**Ueber die Proteide der Schminkebohne**, von Th. B. Osborne (*Chem. News* 70, 272). Die Bohne von *Phaseolus vulgaris* enthält zwei Globuline und eine Proteose. Das in grösserer Menge vorhandene Globulin, Phaseolin, steht nach seiner Zusammensetzung dem Myosin des Hafers sehr nahe. (C 52.58, H 6.84, N 16.47, S 0.56, O 23.55). Es unterscheidet sich von demselben dadurch, dass es aus einer 10procentigen Salzlösung durch Säuren oder Salze nicht gefällt wird. — Das andere Globulin, Phaselin (C 51.60, H 7.02, N 14.65, S 0.49, O 26.24) ist in sehr verdünnten Salzlaugen leicht löslich und bleibt in Lösung, nachdem das Phaseolin durch Dialyse abgeschieden ist. Schertel.

**Die Chemie der Ipecacuanha**, von B. H. Paul und A. J. Cownley (*Pharmac. Journ. and Trans.* [3] 25, 373). Emetin und Cephaelin krystallisiren sehr leicht als neutrale Chlorhydrate aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung. — Verff. halten die von ihnen aufgestellte Formel für Emetin gegen H. Kunz (*diese Berichte* 20, Ref. 574) aufrecht. Schertel.

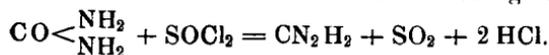
**Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxalsäure und Ameisensäure**, von Ch. Moureu (*Bull. soc. chim.* [3], 11, 1066). Thionylchlorid, welches wie Auger gezeigt hat, auf Oxalsäure nicht reagirt, wirkt heftig auf Oxalate, so dass man das gepulverte Salz in einem grossen Volum einer neutralen Flüssigkeit suspendiren muss. Bei der Reaction entstehen neben dem Metallchloride Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd aber keine Spur des Oxalylchlorides  $\text{COCl} \cdot \text{COCl}$ . — Auf Ameisensäure wirkt Thionylchlorid nach der Gleichung  $\text{H} \cdot \text{COOH} + \text{SOCl}_2 = \text{SO}_2 + \text{CO} + 2 \text{HCl}$ . Schertel.

**Einwirkung des Thionylchlorides auf die Aldoxime. Bildung von Nitrilen**, von Ch. Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1067). Thionylchlorid entzieht den Aldoximen ein Mol. Wasser unter Bildung von Nitril:  $\text{R} \cdot \text{CH} = \text{NOH} + \text{SO} \cdot \text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + 2 \text{HCl} + \text{R} \cdot \text{CN}$ . Man lässt zu der kochenden Lösung des Aldoxims in Benzol die

Lösung des Chlorides in Benzol hinzutropfen. So wurden aus dem Benzylalldoxim 70 pCt., aus Oenanthylalldoxim 62 pCt. und aus Isovalerylalldoxim 48 pCt der theoretischen Menge an Nitril erhalten.

Schertel.

**Bildungsweise des Cyanamides**, von Ch. Moureu (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1068—1070). Mischt man Harnstoff mit Thionylchlorid, so erwärmt sich die Masse heftig unter Entbindung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. Nach der Abkühlung giesst man die halbflüssige gelbliche Masse in Wasser, in welchem Natriumbicarbonat im Ueberschusse suspendirt ist, filtrirt die Lösung und schüttelt sie mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung erhält man Cyanamid,



Schertel.

**Ueber die Synthese der aromatischen Selenverbindungen**, von C. Chabrié (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1080—1083). Erwiderung auf die Kritik von Kraft und Vorster (*diese Berichte* 27, 1671).

Schertel.

**Ueber Triacetyl-gallussäure**, von H. Schiff (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 770). Prioritätsreclamation gegen die HH. P. Sisley und A. Biérix unter Hinweis auf eine in *Lieb. Ann.* 163, 209 (1872) erschieneue Arbeit.

Schertel.

**Zur Frage der Triacetyl-gallussäure. Antwort an Hrn. H. Schiff**, von A. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 937).

**Ueber Triacetyl-gallussäure**, von P. Sisley (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 938). Enthält ebenfalls eine Erwiderung an H. Schiff.

Schertel.

**Ueber die in einigen Früchten resp. deren Fruchtschalen neben der Wachssubstanz vorkommenden Körper**, von W. Seifert (*Landw. Versuchs-Stat.* 45, 29—37). Im Anschluss an die Arbeit über Vitin aus amerikanischen Traubenbeeren (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 119) wurde auch in anderen Früchten nach der neuen Verbindung gesucht. Aus 2.7 kg Aepfelschalen wurden 11 g getrockneter Chloroformextract gewonnen. Derselbe enthält ein aus Alkohol zwar nicht krystallisirbares, aber dem Vitin sonst sehr ähnliches, gelblichweisses, amorphes Pulver, welches bei 234° unter vorhergehender Bräunung schmilzt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit orangerothter Farbe, mit Essigsäureanhydrid und wenig conc. Schwefelsäure färbt es sich rothviolett, nach Zusatz von mehr Schwefelsäure kirschroth. Die Absorptionsspectra gleichen denjenigen des Vitin. Der Wachskörper der Aepfelschalen ist fast reinweiss. Er schmilzt bei 64° und erstarrt bei 62.5° und giebt beim Erwärmen einen intensiven Geruch nach Amylalkohol aus. — Die Birnenschalen enthalten ebenfalls einen gelblichen amorphen Körper, welcher bei 240° schmilzt. Mit Essigsäureanhydrid und wenig conc. Schwefelsäure giebt er eine intensiv purpurrothe Färbung ohne Fluorescenz, mit viel Schwefel-

säure eine rothviolette Färbung mit schwacher Fluorescenz. Der grünliche Wachskörper schmilzt bei  $68^{\circ}$  und erstarrt bei  $60^{\circ}$ . — Der aus dem Chloroformauszug der Heidelbeeren dargestellte krystallische Körper (Schmp.  $255-260^{\circ}$ ; spec. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = + 60.72^{\circ}$ ) scheint mit Vitin identisch zu sein, was insofern merkwürdig ist, da auch zwischen dem Farbstoff der Heidelbeeren und der Trauben kein Unterschied zu bestehen scheint. — Der Schmelzpunkt des weissen Wachskörpers wurde bei  $71^{\circ}$ , der Erstarrungspunkt bei  $66^{\circ}$  gefunden. Auch die Pflaumen enthalten eine dem Vitin ähnliche Substanz. Der bräunlich-gelbe Wachskörper schmilzt bei  $64^{\circ}$  und erstarrt bei  $54^{\circ}$ . Aus den frischen reifen Früchten von *Prunus spinosa* wurde ein bei  $228-230^{\circ}$  schmelzendes amorphes Pulver erhalten, welches den bisher beschriebenen ähnliche Farbenreactionen zeigte. Daneben wurde noch ein in Wasser und Alkohol löslicher Blauschillerstoff gefunden, welcher vielleicht mit Aesculin identisch ist. Der Wachskörper der Früchte schmilzt bei  $67.5^{\circ}$  und erstarrt bei  $58^{\circ}$ . Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel.

Ueber die Zuckerart des Indicans, von C. J. van Lookeren-Campagne (*Landw. Versuchs-Stat.* 45, 195—200). Es wird der Nachweis geführt, dass die bei der Spaltung des Indicans durch Säuren und Fermente hervorgehende Zuckerart, Schunck's Indiglycin, nur Dextrose sei.

Schertel..

Ueber Lävulose aus getrockneten Apfelsinenschalen, *Citrus aurantium chinensis*, von B. W. Bauer (*Landw. Versuchs-Stat.* 45, 293). Es wird die noch keineswegs endgültig begründete Vermuthung ausgesprochen, dass getrocknete Apfelsinenschalen Lävulose enthalten.

Schertel.

Constitution der isomeren symmetrischen Biderivate des Diphenylmethans und Benzophenons, von W. Staedel (*Lieb. Ann.* 288, 149—151). Nachfolgend sind die bis jetzt bekannten symmetrischen Dinitro-, Diamido- und Dioxydiphenylmethane und die analogen Benzophenonderivate zusammengestellt; die angegebene Constitution folgt theils aus älteren Versuchen, theils aus den beiden weiter unten citirten Abhandlungen Staedel's:

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\zeta$
	p-p	m-m	o-o	o-p	o-m	m-p
Dinitrodiphenylmethan .	$183^{\circ}$	$172^{\circ}$	—	$118^{\circ}$	—	$101-2^{\circ}$
Diamidodiphenylmethan.	$85^{\circ}$	$47-8^{\circ}$	—	$88^{\circ}$	—	$89-90^{\circ}$
Diacetamidodiph. methan	$228^{\circ}$	—	—	$218-9^{\circ}$	—	—
Dioxydiphenylmethan .	$158^{\circ}$	—	—	—	—	—
Dinitrobenzophenon . .	$189^{\circ}$	$148-9^{\circ}$	$188^{\circ}$	$196-7^{\circ}$	$126^{\circ}$	$172^{\circ}$
Diamidobenzophenon . .	$239^{\circ}$	$171^{\circ}$	$134-5^{\circ}$	$128-9^{\circ}$	$80^{\circ}$	$126^{\circ}$
Diacetamidobenzoph.	$235^{\circ}$	$227^{\circ}$	$168^{\circ}$	$128-9^{\circ}$	$167^{\circ}$	—
Dioxybenzophenon . .	$210^{\circ}$	$162-3^{\circ}$	$59-60^{\circ}$	$142^{\circ}$	$121-2^{\circ}$	$198^{\circ}$

Vergl. auch (*diese Berichte* 27, 2109).

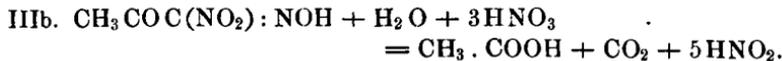
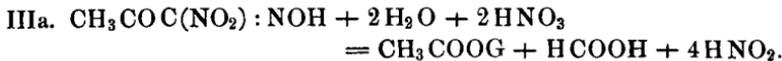
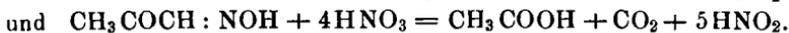
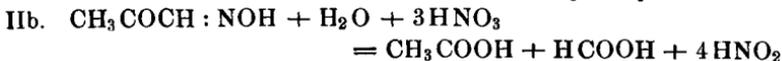
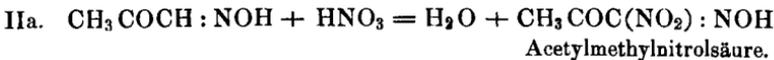
**Isomere Dinitrodiphenylmethane und ihre Abkömmlinge**, von W. Staedel (*Lieb. Ann.* 283, 151—164).

**Dinitro-, Diamido- und Dioxybenzophenone**, von W. Staedel (*Lieb. Ann.* 283, 164—180). Vergl. die vorangeh. Ref. Gabriel.

**Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Sulfone; I. Ueber Allylphenylsulfon und Allyl-*p*-tolylsulfon**, von R. Otto (*Lieb. Ann.* 283, 181—208). Allylphenylsulfon,  $C_3H_5SO_2C_6H_5$  (wasserunlösliches Oel) und Allyl-*p*-tolylsulfon,  $C_3H_5SO_2C_7H_7$  (monosymmetrische Prismen oder Tafeln vom Schmp. 52—53°) werden leicht aus Allylbromid und den entsprechenden sulfinsäuren Salzen gewonnen; beide lassen sich 1. durch Kalilauge zu Allylalkohol und sulfinsäurem Salz verseifen, 2. durch Zink und Salzsäure unter Bildung von Mercaptanen reduciren und 3. durch Anlagerung von Brom verwandeln in die Dibromide,  $C_3H_5Br_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 80°) und  $C_3H_5Br_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$  (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 81—82°). Das erstere Dibromid giebt mit Wasser bei 110° das Phenylsulfonderivat des  $\alpha$ -Propylen-glycols,  $C_3H_5(OH)_2SO_2C_6H_5$  (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 135—136°), dessen Dibenzoylderivat,  $C_3H_5(OC_7H_5O)_2SO_2C_6H_5$ , entweder aus der zugehörigen Natriumverbindung und Benzoylchlorid oder aus dem Dibromid und Silberbenzoat bereitet werden kann und in Nadeln vom Schmp. 86—87° krystallisirt. — Aus  $\alpha$ -Dichlorhydrin und benzolsulfinsäurem Natrium erhält man geringe Mengen des symmetrischen Diphenylsulfonsubstitutes des  $i$ -Propylalkohols, welches bereits früher (*diese Berichte* 23, 752) von Otto und Rössing auf anderem Wege bereitet worden ist. — Durch alkoholisches Kali wird das Dibromid des Allylphenylsulfons in Sulfinsäuresalz und Propargylalkohol verwandelt. — Moleculares Silber wirkt auf Allylphenylsulfondibromid erst bei 200° unter Druck ein, und zwar ohne Rückbildung von Allylphenylsulfon. Aus dem Dibromid und benzolsulfinsäurem Natrium bilden sich Allyltriphenylsulfon,  $C_3H_5(SO_2C_6H_5)_3$  und Propylen-diphenylsulfon,  $C_3H_5(SO_2C_6H_5)_2$  vom Schmp. 101—102°, welches stereoisomer ist mit dem aus Propylenbromid und benzolsulfinsäurem Salz erhaltlichen Disulfone (Schmp. 116° resp. 113—114°, *diese Berichte* 23, 1413). — Aus Allyltribromid und benzolsulfinsäurem Natrium erhält man das entsprechende Trisulfon und daneben das bei 101—102° schmelzende Propylen-diphenylsulfon; analog wird mittels Toluolsulfinsäuresalz das Allyltritolylsulfon,  $C_3H_5(SO_2C_7H_7)_3$  (Schmp. 193—194°, alkoholschwerlöslich) und Propylen-ditolylsulfon (Schmp. 147—148°, leichter alkohollöslich) erhalten. — Allylphenylsulfondibromid geht durch Natriumphenylmercaptid in Dithiophenylallylphenylsulfon,  $C_3H_5(SC_6H_5)_2SO_2C_6H_5$  (aus Alkohol-Benzol in Nadeln vom Schmp. 75—77°) über, welches durch Chamäleon glatt zu Allyltri-

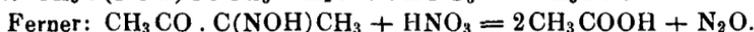
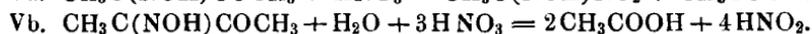
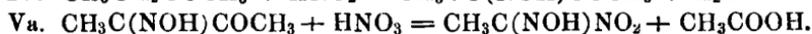
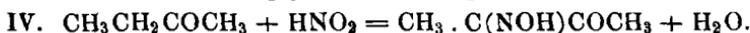
phenylsulfon oxydirt wird. — Epichlorhydrin condensirt sich durch Chlorzink mit Thiophenol zu dem Dithiophenylsubstitut des Propylchlorids,  $\text{CH}_2(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}$  (Oel); dies liefert mit benzolsulfinsaurem Natrium das weiter oben erwähnte Dithiophenylallylphenylsulfon vom Schmp. 75—77°. Gabriel.

Ueber die Oxydation aliphatischer Aldehyde und Ketone durch Salpetersäure. II, von R. Behrend und H. Tryller (*Lieb. Ann.* 283, 209—245; I. Abhdl.: vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 17, *Lieb. Ann.* 277, 310). In der früheren Mittheilung (l. c.) über denselben Gegenstand war auf die Thatsachen hingewiesen, welche dafür sprechen, dass die Producte der genannten Reaction nicht einem einfachen Oxydationsprocesse entstammen, sondern dass sich zunächst Isonitrosoketone oder Isonitrosoaldehyde bilden, welche dann erst durch die Salpetersäure weiter verändert werden. Für diese Ansicht spricht vor Allem, dass weder Aldehyd noch Aceton von reiner Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) angegriffen werden, dass vielmehr zur Einleitung der Reaction Salpetersäure nöthig ist, welche wenigstens im nascenten Zustande bekanntlich Ketone in Isonitrosoketone verwandelt. Nach den vorliegenden Untersuchungen der Verff. lassen sich die Hauptphasen der Oxydation des Acetons — von Nebenreactionen zunächst abgesehen — durch folgende Gleichungen ausdrücken:

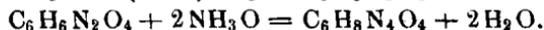
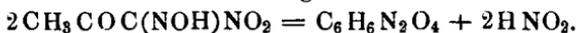


Die gleichzeitige Entwicklung von Stickoxydul ist etwa durch die Gleichung:  $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{NOH} + \text{HNO}_3 = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCOOH} + \text{N}_2\text{O}$  auszudrücken. Unter den Nebenproducten findet man sehr geringe Mengen Blausäure, Ammoniak, Oxalsäure und (?) Brenztraubensäure: alle vier entstehen auch bei der freiwilligen Zersetzung des öligen Zwischenproductes (s. unten); in letzterem sind ferner nur etwa 50 pCt. Acetylmethylnitrolsäure enthalten; der Rest besteht jedenfalls theilweise aus Zerfallproducten dieser Säure, in denen bisher nur eines als Oxim isolirt worden ist. Ausserdem sind in dem Oele Körper enthalten, welche noch viel zersetzlicher sind als Acetylmethylnitrolsäure und die Unbeständigkeit des frischen Oeles bedingen: die Isolirung der letzteren gelang erst, als Mittel gefunden waren, jene Körper

(Methylnitrolsäure? Dinitromethan?) unschädlich zu machen. Die Oxydation des Methyläthylketons liefert neben farblosen Gasen wesentlich Essigsäure, Aethylnitrolsäure, Dinitroäthan, etwas Ameisensäure, sehr wenig Ammoniak und Blausäure. Die Reaction verläuft demnach in ihren Hauptphasen, wie folgt:



Die Nebenproducte werden durch weitere Oxydation der Aethylnitrolsäure gebildet: sie liefert nachweislich bei der Behandlung mit Salpetersäure u. a. Dinitroäthan. Aus dem experimentellen Theile der Abhandlung seien folgende Einzelheiten angeführt: Um aus den Oxydationsproducten des Acetons die Acetylmethylnitrolsäure,  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{:NOH})\text{NO}_2$  (wasserhelle Tafeln, die sich oberhalb  $50^\circ$  bräunen und zwischen  $55\text{--}62^\circ$  zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen) zu isoliren, lässt man entweder das Oxydationsgemisch etwa 8 Tage stehen, trennt dann das Oel wie gewöhnlich durch Aether, verdunstet den letzteren im trocknen Luftstrom, presst und saugt die dabei abgetrennten Krystalle ab und krystallisirt sie aus Aether-Petroläther um. Oder man trägt das sofort nach beendeter Reaction isolirte Oel in überschüssige Natriumbisulfidlösung, wobei eine anfangs orangefarbene, dann hellgelbe Lösung eintritt, die man nach einigen Tagen ausäthert: die ätherische Lösung wird, wie zuvor angegeben, verarbeitet. — Beim Erhitzen verwandelt sich das Oel in eine dicke Flüssigkeit, welche mit salzsaurem Hydroxylamin ein Oxim,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ , vom Schmp.  $139\text{--}140^\circ$ , ergibt: dessen Bildung aus der Acetylmethylnitrolsäure lässt sich, wie folgt, formuliren:



Die nach Gleichung I (s. oben) angenommene Bildung von Isonitrosoaceton aus Aceton und Salpetersäure hat sich durch directen Versuch nicht erweisen lassen: die Salpetersäure scheint eben leichter auf Isonitrosoaceton als auf das überschüssige Aceton einzuwirken und zwar bildet sich dabei dasselbe Oel wie bei der Oxydation mit Salpetersäure. Dagegen hat sich die durch Gleichung IV veranschaulichte Bildung von Isonitrosomethyläthylketon aus Methyläthylketon und Salpetersäure durch den Versuch erweisen lassen. Gabriel.

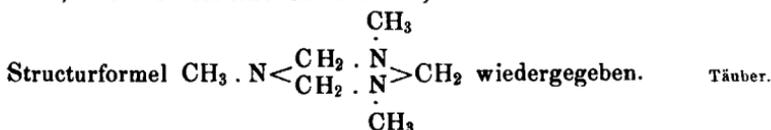
**Ueber Condensation von Toluchinon und Acetessigester**, von C. Graebe und S. Levy (*Lieb. Ann.* 283, 245—268). I. Theoretischer Theil, von C. Graebe (S. 245—252). Für das aus Chinon und Acetessigester erhältliche Condensationsproduct kann man nach Ansicht des Verf. ausser der von Ikuta (*diese Berichte* 25, Ref. 375)



Alkohol, schmilzt bei 133°, liefert ein Monobromderivat  $C_{13}H_{13}BrO_6$  und wird verseift zur freien Säure  $C_{13}H_{12}O_6$  (weisse Fällung), welche durch kochenden Alkohol in den sauren Ester,  $C_{13}H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$  (Nadeln vom Schmp. 220°) übergeht, der die Salze  $C_{13}H_{10}KO_6 \cdot C_2H_5$  und  $C_{13}H_{10}NaO_6 \cdot C_2H_5 + 4 H_2O$  liefert.

Gabriel.

**Einwirkung von Formaldehyd auf salzsaures Hydroxylamin und salzsaures Monomethylamin**, von A. Brochet und R. Cambier (*Compt. rend.* 120, 449 — 452). Formaldehyd setzt sich mit gelöstem salzsaurem Hydroxylamin rasch und glatt um, im Sinne der Gleichung:  $NH_2OH \cdot HCl + H \cdot CHO = CH_2 : N \cdot OH + H_2O + HCl$ . Auf diese Umsetzung lässt sich eine bequeme titrimetrische Bestimmung von Formaldehyd gründen, bei welcher als Indicator das Methylorange zu benutzen ist, weil salzsaures Hydroxylamin diesem Indicator gegenüber neutral reagiert. Da sich Formaldoxim, wie schon Scholl (*diese Berichte* 24, 576) beobachtet hat, beim Kochen seiner wässrigen Lösungen sehr leicht in Wasser und Blausäure spaltet, so lässt sich das Hydroxylamin auch zum empfindlichen qualitativen Nachweis des Formaldehyds benutzen, indem man die zu prüfende Lösung mit der wässrigen Lösung eines Hydroxylaminsalzes (natürlich wird man nicht das salzsaure Salz verwenden) kocht, und dann auf Blausäure prüft. Wirkt Formaldehyd auf wässrige Lösungen von salzsaurem Methylamin ein, so wird keine Salzsäure in Freiheit gesetzt, sondern das auf Methylorange neutral reagirende Chlorhydrat einer schwachen Base gebildet, die schon von L. Henry (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* 26, 200) beobachtet ist und den Sdp. 166° besitzt. Henry hatte der Base die einfache Formel  $CH_3 \cdot N : CH_2$  gegeben, mit welcher der Siedepunkt schwer in Einklang zu bringen war; Brochet und Cambier kommen auf Grund sorgfältig ausgeführter Moleculargewichtsbestimmungen zu der Ansicht, dass ihr die dreifache Formel  $(CH_3 \cdot N : CH_2)_3$  zukommt. Die Constitution der Base, die zerfliessliche Salze bildet, wird wahrscheinlich durch die



**Active Amylätber**, von Ph. A. Guye und L. Chavanne (*Compt. rend.* 120, 452 — 454). Im Anschlusse an frühere Untersuchungen (*diese Berichte* 28, Ref. 14) über die Amylester der normalen Fettsäuren, ist festgestellt worden, dass die Lage des Maximums für  $[\alpha]_D$  von der Temperatur, wenigstens innerhalb der Grenzen 20° und 70°, unabhängig ist. Auch die Alkoholätber des activen, primären Amylalkohols ( $[\alpha]_D = -4.4$ ), welche andererseits ein normales Alkoholradical enthalten, weisen, wie die Ester, ein Maximum des Dre-

hungsvermögens auf. Aehnliche Verhältnisse scheinen bei den Estern des activen, secundären Amylalkohols obzuwalten. Täuber.

**Ueber das Hexamethylenamin und seine Halogenalkyladditionsproducte; Einwirkung von Säuren darauf; Darstellung primärer Amine,** von M. Delépine (*Compt. rend.* 120, 501—502). Wie sich das Hexamethylenamin durch Kochen mit Säuren in seine Componenten — Formaldehyd und Ammoniak — spaltet, so liefert das Jodmethylat des Hexamethylenamins neben Formaldehyd, Ammoniak und Methylamin nach der Gleichung:  $C_6H_{12}N_4, CH_3J + 6 H_2O = 6 CH_2O + 3 NH_3 + NCH_3H_3J$ . Bei der analogen Spaltung des Hexamethylenaminamyljodids ist ausser Ammoniak und Amylamin noch eine Base beobachtet worden, die wasserunlöslich ist, und die in grösserer Menge entsteht, wenn nur kurze Zeit mit Säuren gekocht wird. Das Studium dieser Base reservirt sich ihr Entdecker.

Täuber.

**Ueber das Methylnitramin,** von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 13, 308—331). Verf. giebt eine Uebersicht über die verschiedenen Methoden, nach welchen er früher das Methylnitramin dargestellt, erwähnt die erfolglosen Versuche, welche zur Reduction der Verbindung angestellt wurden und beschreibt eine Anzahl von Salzen. Endlich theilt Verf. einige Versuche von S. van Dissel mit, welche zum Aethylmethylnitramin,  $CH_3 \cdot N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix}$ , Sdp. 195.75° bei 763.5 mm und zum Propylmethylnitramin, Sdp. 115—116° bei 40 mm, geführt haben.

Freund.

**Ueber einige stickstoffhaltige Derivate der Oxalsäure,** von A. P. N. Franchimont und H. A. Rouffaer (*Rec. trav. chim.* 13, 331—345). Durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylamin entsteht das Dimethylamid der Chlorameisensäure,  $Cl \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ , eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 167°, welche, mit Natrium behandelt, in das Tetramethyloxamid,  $(CO \cdot N(CH_3)_2)_2$  übergeht. Letzteres krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmp. 80°. Die Dimethyloxaminsäure,  $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot COOH$ , krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 130°; sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Dimethylformamid,  $HCO \cdot N(CH_3)_2$ , welches bei 153° kocht. Das unsymmetrische Dimethyloxamid,  $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$  lässt sich aus dem entsprechenden Aethylester mittels Ammoniak darstellen; es schmilzt bei 104°. Der eben erwähnte Aethylester,  $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO_2 C_2H_5$ , durch Einleiten von Dimethylamin in Oxal-ester erhalten, siedet bei 241—242°, liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Methylamin das Trimethyloxamid, eine sehr hygroskopische Substanz vom Schmp. 32°.

Freund.

**Fortsetzung des Studiums der von der Weinsäure sich herleitenden, ketonartigen Verbindung und über die Parapyruvin-**

säure (Parabrenstraubensäure), von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 13, 345—403). (Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 1008). Die beiden früher erwähnten Producte, von denen das eine löslich, das andere unlöslich ist, sind der Behandlung mit Barytwasser unterworfen worden. Auf diese Weise wurde eine krystallinische und eine in Lamellen krystallisirte Baryumverbindung erhalten, welche beide leicht Oxalsäure abspalten. Bei Gelegenheit der vorliegenden Untersuchung erhielt Verf. durch Fällung von Pyruvinsäure mit Barytwasser und Behandlung des Niederschlages mit verdünnter Essigsäure ein in Wasser fast unlösliches Salz  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COO})_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , in welchem das Molekül Wasser zur Constitution gehört. Die daraus abgeschiedene, freie Säure — Parapyruvinsäure genannt — ist eine gummiartige Masse, welche mit Phenylhydrazin nicht reagirt. Freund.

Untersuchungen über das Phenylnitromethan, von A. F. Holleman (*Rec. trav. chim.* 13, 403—411). Während früher von anderer Seite vergeblich Versuche angestellt worden sind, um durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Silbernitrit Phenylnitromethan zu gewinnen, ist es dem Verf. gelungen, diese Verbindung zu isoliren, indem er das Reactionsproduct, anstatt es sogleich zu fractioniren, in alkoholischer Lösung mittels Natriummethylat behandelte. Dadurch wird eine Trennung des Benzylnitrits, welches in der alkoholischen Lösung verbleibt, von dem Nitrokörper bewirkt, der sich als Natriumsalz ausscheidet. Durch Zerlegung des letzteren mit Essigsäure und darauffolgende Destillation im Vacuum wurde das Phenylnitromethan rein erhalten; es destillirte unter 35 mm Druck bei 158° bis 160°. Gabriel, welcher jene Verbindung auf anderem Wege erhalten hat, giebt an, dass dieselbe bei gewöhnlichem Druck bei 225—227° siedet<sup>1)</sup>. Nach des Verf. Beobachtungen tritt jedoch dabei völlige Zersetzung ein. Zur Charakterisirung des Phenylnitromethans wurde die Benzolazoverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N} - \text{CH} \cdot (\text{NO}_2) - \text{C}_6\text{H}_5$  dargestellt. Dieselbe bildet rothe Krystalle vom Schmp. 101°. Das Benzylnitrit, welches aus den alkoholischen Laugen isolirt werden kann, siedet unter 35 mm Druck bei 136—138°. Freund.

Ueber das saure Oxalat des Benzylamins und seine Zersetzungsproducte, von A. F. Holleman (*Rec. trav. chim.* 13, 411 bis 416). Zur Charakterisirung des in der vorigen Mittheilung beschriebenen Phenylnitromethans wurde dasselbe zu Benzylamin redu-

<sup>1)</sup> Prof. Gabriel hat, wie er mir mittheilt, inzwischen beobachtet, dass auch das nach seiner Methode bereitete, mit Dampf abgeblasene Phenylnitromethan (*diese Berichte*, 18, 1251, 27, 2738) im luftverdünnten Raume (bei etwa 40 mm) unzersetzt als hellgelbe Flüssigkeit destillirt, welche beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Bräunung und starker Gasentwicklung, die auch nach Entfernung der Flamme fortdauert, zerfällt.

cirt. Letzteres lässt sich aus dem Reactionsproduct leicht in Form seines sauren Oxalates isoliren. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Prismen, welche die Zusammensetzung  $(\text{COOH})_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  besitzen und bei  $175^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Als Producte dieser Zersetzung treten drei Verbindungen auf: das Dibenzylloxamid,  $(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2$ , Schmp.  $216^\circ$ , die Benzylloxaminsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , Schmp.  $158^\circ$  und als Hauptproduct das Formylbenzylamin  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH} \cdot \text{CHO}$ , Schmp.  $49^\circ$ . Sie lassen sich mittels Alkohol trennen, in welchem das Dibenzylloxamid unlöslich, die Oxaminsäure nicht allzuschwer und der Formylkörper sehr leicht löslich ist. Das saure Oxalat des Aethylamins liefert beim Erhitzen analoge Producte.

Freund.

**Ueber die Früchte der *Randia dumetorum* Gam.**, von M. Vogtherr (*Arch. d. Pharm.* 232, 489—532). Aus dem chemischen Theil ist die Isolirung eines saponinartigen Stoffes des »*Randia-Saponins*« hervorzuheben. Dasselbe liefert bei der Spaltung neben einem Zucker das »*Randia-Sapogenin*«, welches krystallisirt erhalten wurde. Analysirt wurde die Randiasäure, für welche die Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_{10}$  aufgestellt wird.

Freund.

**Ilicen, ein aus *Ilex aquifolium* L. dargestellter Kohlenwasserstoff**, von A. Schneegans und E. Bronnert (*Arch. d. Pharm.* 232, 532—539). Verff. haben die Rinde junger Frühjahrstriebe der Stechpalme (*Ilex aquifolium* L.) mit Aether extrahirt und durch Verdunsten des Lösungsmittels einen Syrup erhalten. Durch Kochen desselben mit alkoholischem Kali tritt Spaltung in Fettsäuren und einen Kohlenwasserstoff ein, welcher sich aus der vom Alkohol befreiten, alkalischen Lösung mit Aether ausschütteln lässt. Aus Alkohol krystallisirt diese Substanz — das Ilicen — in dünnen Nadeln vom Schmp.  $182-183^\circ$ . Analyse und Moleculargewichtsbestimmung führen zur Formel  $\text{C}_{35}\text{H}_{60}$ . Der Kohlenwasserstoff reagirt leicht mit Säureanhydriden; weshalb Verff. in dem Molekül die Anwesenheit einer Methylengruppe vermuthen. Diacetylicen,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_{34}\text{H}_{58}$  bildet Krystalle vom Schmp.  $219.5^\circ$ . Die entsprechende Propionylverbindung schmilzt bei  $209^\circ$ , die Benzoylverbindung bei  $188^\circ$ .

Freund.

**Ueber Gallussäurederivate**, von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 232, 545—549). Aus dem Product, welches beim Zusammenschmelzen von Gallussäure mit Glycerin und Kaliumbisulfat entsteht, hat Verf. zwei Körper isolirt. Der eine, in Alkohol löslich, wird Hydrogalalsäure genannt und soll die Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$  besitzen. Für den anderen, in Alkohol unlöslichen Körper wird die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_9 + 2\text{H}_2\text{O}$  aufgestellt.

Freund.

**Zur Kenntniss der Glyoxylsäure**, von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 232, 549—557). Durch Condensation von Glyoxylsäure mit

Dimethylanilin entsteht Tetramethyldiamidodiphenylessigsäure, welche Nadeln vom Schmelzpunkt  $171^{\circ}$  bildet. Mit  $\alpha$ -Naphthylamin tritt die Glyoxylsäure zu einem amorphen Product von der Formel  $C_{12}H_9NO_2$  zusammen.

Freund

Zur Frage der Identität von Cytisin und Ulexin, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 232, 557). Zur Frage der Identität von Cytisin und Ulexin, von A. Partheil (*Arch. d. Pharm.* 232, 558). Fortsetzung der Discussion über die Frage, wem die Priorität in dem Nachweis der Identität beider Substanzen zukommt (vergl. diese Berichte 26, Ref. 509).

Freund.

Untersuchungen über die Secrete von A. Tschirch. 10. Ueber den Tolubalsam, von P. Oberländer (*Arch. d. Pharm.* 232, 559—600). Der Balsam wurde in Aether gelöst und der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge die sauren Bestandtheile entzogen. Durch Verdunsten des Aethers liess sich eine ölige, aromatisch riechende Flüssigkeit (7.5 pCt.) gewinnen, welche zum grösseren Theil aus Benzoësäurebenzylester, zum kleineren aus Zimmtsäurebenzylester bestand. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde durch Einleiten ein Harz ausgefällt, welches abfiltrirt wurde. In dem Filtrat konnte neben wenig Vanillin (0.5 pCt.) viel Zimmtsäure und etwas Benzoësäure (zusammen 12—15 pCt.) nachgewiesen werden. Das Harz ist ein Ester. Durch Verseifung wird derselbe in Zimmtsäure neben wenig Benzoësäure und einen gerbstoffartigen Harzalkohol, das Toluresinotannol, gespalten, welches die Formel  $C_{17}H_{18}O_5 = C_{16}H_{14}O_3 \cdot (OH) \cdot OCH_3$  besitzt. Von diesem wurde das Kaliumsalz,  $C_{17}H_{17}O_5K$ , ein Monoacetyl- und ein Monobenzoylderivat dargestellt, welche sämmtlich amorph sind. Das Toluresinotannol liefert mit Salpetersäure Pikrinsäure; durch schmelzendes Alkali wird es in Essigsäure und Protocatechusäure gespalten. Bei der Zinkstaubdestillation wurde in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher Naphtalin zu sein scheint.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss des Sarkosins, von W. Paulmann (*Arch. d. Pharm.* 232, 601—639). Das zur Untersuchung verwendete Material wurde aus Coffein durch Spaltung mit Barythydrat dargestellt. Von Salzen werden die folgenden neu beschrieben: Bromhydrat,  $C_3H_7NO_2 \cdot HBr$ , Schmp.  $186—187^{\circ}$ , Jodhydrat,  $C_3H_7NO_2 \cdot HJ$ , Schmp.  $152^{\circ}$ , Sarkosin-Nickel,  $(CH_3NH \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2Ni + 2H_2O$ , hellgrüne rhombische Krystalle, Zinksalz,  $(C_3H_6NO_2)_2Zn + 2H_2O$ , Nadeln oder Tafeln. Die Bereitung des Silbersalzes gelang nicht, ebenso wenig führten mehrere Versuche zur Darstellung der Sarkosinäther zum Ziel. Durch Behandlung des Sarkosins mit Jodmethyl erhielt Verf. Betaïn, durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung des Chlorhydrats Nitrososarkosin, von welchem das Calcium-, Kupfer-, Nickel- und Silbersalz zur Analyse gelangten. Wird salz-

saures Sarkosin mit einem Gemisch von rauchender Schwefel- und Salpetersäure behandelt, so entsteht Nitrosarkosin,  $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , ein krystallinisches Pulver vom Schmp.  $164-168^\circ$ , welches den Charakter einer einbasischen Säure besitzt. Verf. beschreibt ferner das Kupfer- und Silbersalz des Benzoylsarkosins, sowie einige Derivate des Acetylsarkosins.

Freund.

**Die Sulfitlaugen der Cellulosefabriken**, von F. B. Ahrens (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 41—44). Es wurden Versuche angestellt über die Menge organischer Substanz, welche durch Kalk oder gelatinöse Thonerde aus den Sulfitlaugen der Cellulosefabriken gefällt wird; ferner werden die Ergebnisse von Versuchen über die trockene Destillation des Abdampfrückstandes der genannten Laugen, sowie von einigen osmotischen und elektrolytischen Versuchen mit letzteren mitgetheilt.

Foerster.

**Versuche über die Selbsterwärmung von fetten Oelen, die in faserigen oder porösen Stoffen vertheilt sind**, von R. Kissling (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 44—49.) Die durch die freiwillige Sauerstoffaufnahme der dazu geeigneten fetten Oele bewirkte Wärmeentwicklung kann, wenn die Oberfläche des Oels z. B. durch Aufsaugung in Faserstoffe eine sehr grosse ist, so beträchtlich werden, dass eine Entzündung des Faserstoffes eintritt. Die Grösse der erzeugten Wärmemenge ist verschieden, je nach der Natur des Oels; bei Rüböl liess sich eine Wärmeentwicklung unter solchen Bedingungen nicht nachweisen, unter denen sie bei Baumwollsaatöl gering, bei Leinölfirnis sehr bedeutend war. Auch die Faserstoffe, in welche die Oele eingesaugt sind, verhalten sich verschieden, indem dasselbe Oel unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs mehr Wärme entwickelt, wenn es thierische als wenn es pflanzliche Fasern durchtränkt. Die Oxydation steigert sich mit der Temperatur; die gleiche Wirkung übt eine Belichtung aus. Diese Vorgänge werden lediglich durch den Sauerstoff hervorgerufen; eine Mitwirkung von Mikroorganismen hierbei findet nicht statt.

Foerster.

**Zur Kenntniss der *o*-Amidobenzylamine** [I. Mittheilung], von M. Busch (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 113—139). *o*-Amidobenzylamin giebt in alkoholischer Lösung beim Erhitzen mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt das von C. Wolff (*diese Berichte* 25, 3033) beschriebene 2-Phenyltetrahydrochinazolin. Entsprechend dem Verhalten von *o*-Amidophenylanilin- und *p*-toluidin (*diese Berichte* 25, 2853) giebt auch *o*-Amidobenzylamin unter der Einwirkung von Phosgen Ketotetrahydrochinazolin,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \end{matrix}$ , welches schwer zu reinigen ist; mit Permanganat wird es bei  $60^\circ$  zu Benzoylenharnstoff,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix}$ , oxydirt. Mit Schwefelkohlenstoff reagirt *o*-Amido-

benzylamin sehr lebhaft, und es entsteht das aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 210—212° krystallisirende Thiotetrahydrochinazolin,  $C_6H_4 < \begin{matrix} NH-CS \\ CH_2.NH \end{matrix}$ , welches durch Permanganat auch in

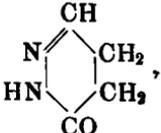
Benzoylenharnstoff und durch Natrium und Alkohol in Tetrahydrochinazolin verwandelt wird. *o*-Amidobenzylmethylamin und *o*-Amidobenzyläthylamin werden ähnlich wie das *o*-Amidobenzylamin aus den betr. Nitrobenzylaminen, welche nach dem Gabriel'schen Verfahren dargestellt werden, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnen und sind farblose, stark alkalisch reagirende Oele. Das Dichlorhydrat des *o*-Amidobenzylmethylamins krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 217°, das Dichlorhydrat der äthylirten Base bildet sechsseitige Säulen vom Schmp. 210°, ihr Oxalat weisse Blättchen vom Schmp. 184°. Beide Basen reagiren sehr leicht mit Schwefelkohlenstoff: 3-Methylthiotetrahydrochinazolin krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 181°, 3-Aethylthiotetrahydrochinazolin bildet Blättchen vom Schmp. 185°. Wird es mit Alkohol und frisch gefälltem Quecksilberoxyd im Rohr 3 Stunden auf 120° erhitzt, so findet Entschweflung statt, und es entsteht das aus einem Gemenge von Benzol und Ligroïn in Nadeln vom Schmp. 142° krystallisirende 3-Aethylketotetrahydrochinazolin, welches auch aus *o*-Amidobenzyläthylamin und Phosgen in geringer Menge gewonnen werden kann. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht das von Söderbaum (*diese Berichte* 23, 2186) schon dargestellte Phenäthylidiketomiazin. Die salzsauren Salze des methylirten und des äthylirten *o*-Amidobenzylamins werden in wässriger Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumnitrit bei 0° in  $\beta$ -Phenyldihydrotriazine,  $C_6H_4 < \begin{matrix} N=N \\ CH_2.N.R \end{matrix}$ , übergeführt, welche aus

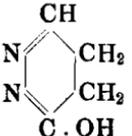
der mit Soda neutralisirten Lösung durch Aether ausgeschüttelt werden; ihre Salze sind durch ein grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Methyl- $\beta$ -phenyldihydrotriazin bildet, aus Essigäther krystallisirt, grosse glänzende Krystalle vom Schmp. 72—73°, das Chlorhydrat schießt aus Alkohol in grossen Prismen vom Schmp. 146—147° an, das Platinsalz und das Pikrat geben schöne Nadeln und verpuffen beim Erhitzen. Aethyl- $\beta$ -phenyldihydrotriazin krystallisirt nicht; sein Chlorhydrat wird aus Alkohol durch Aether in Nadeln vom Schmp. 141° gefällt, ähnlich erhält man das Bromhydrat (Schmp. 151°) krystallisirt; das Sulfat bildet in Wasser und Alkohol sehr lösliche Blättchen vom Schmp. 150°, Pikrat und Platinsalz erscheinen in Nadeln.

Foerster.

**Synthetische Versuche in der Pyridazolreihe**, von R. von Rothenburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 140—157). Wichtige Theile der vorliegenden Arbeit sind vom Verf. schon in *diesen Berichten*

(26, 417 und 2861) mitgeteilt. Folgendes ist nachzutragen. Pyridazon siedet bei 169.5—171° und giebt ein lichtempfindliches Silbersalz. Pyridazon-4-carbonsäure ist ausser durch die früher beschriebenen Abkömmlinge, von denen das Ca-Salz mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O krystallisirt, durch ein in Prismen mit 2½ Mol. H<sub>2</sub>O anschliessendes Baryumsalz und durch das mit 1½ H<sub>2</sub>O in blauen Prismen erscheinende Kupfersalz, sowie durch den Methylester vom Schmp. 209—210° gekennzeichnet. 3-Phenylpyridazon entsteht aus β-Benzoylpropionsäureester beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung und bildet flache Nadeln vom Schmp. 145°. Nach der Reaction, welche früher zur Darstellung des Benzo-3-phenylpyridazolons führte, lassen sich auch das Benzopyridazon selbst und weitere Abkömmlinge von ihm leicht gewinnen. Das erstere entsteht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalaldehydsäure und bildet lange Nadeln vom Schmp. 184°. Behandelt man Hydrazinhydrat mit *p*-Toluybenzoësäure, den Xyloylbenzoësäuren bezw. Naphtylbenzoësäure, so erhält man Benzo-3-*p*-tolylpyridazon (Schmp. 246°), die Benzo-3-xylylpyridazone bezw. das Benzo-3-naphtylpyridazon, welche alle bei hoher Temperatur unzersetzt sieden und sich gleich dem Benzopyridazon selbst leicht in die am Stickstoff alkylirten Abkömmlinge verwandeln lassen. Benzo-1-methylpyridazon schmilzt bei 114°, die entsprechende Aethylverbindung bei 67—68° und beide sieden unzersetzt. Ihnen isomer sind die am Sauerstoff alkylirten Verbindungen Benzo-6-methoxypyridazol und Benzo-6-äthoxypyridazol, welche durch Einwirkung der betreffenden Natriumalkoholate auf Benzo-6-chlorpyridazol entstehen und bei 60—61° bezw. 29—31° schmelzen. Das Bestehen dieser Ver-

bindungen deutet darauf hin, dass zum Pyridazon, 

die tautomere Form  des 6-Oxypyridazols besteht. Ausser

den schon genannten substituirten Benzopyridazonen wurde noch Benzopyridazon-3-carbonsäure aus Benzoylameisensäure-*o*-carbonsäure dargestellt; sie schmilzt über 250° und geht bei höherer Temperatur unter Kohlensäureentwicklung in Benzopyridazon über; ihr Kupfersalz, (+ H<sub>2</sub>O), ist kleinkrystallinisch, ihr Methylester bildet Nadeln und Blättchen. Im Allgemeinen unterscheidet sich das Pyridazon und seine Abkömmlinge von den um eine Ringmethylengruppe ärmeren Pyrazolonverbindungen dadurch, dass diese gegen Alkalien

und Säuren beständig sind, aber nicht unzersetzt destilliren, während jene schon durch verdünnte Säuren leicht gespalten werden, aber unzersetzt sieden. Foerster.

**Isomeriefälle in der Pyrazolreihe**, von R. von Rothenburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 157—164). Die gewissen Pyrazol- und Pyrazolonabkömmlingen zu ertheilenden Formeln werden erörtert, die Einzelheiten sind in der Abhandlung selbst nachzusehen. Foerster.

**Hydrazide und Azide organischer Säuren. III. Abhandlung.**  
**Die drei Mononitrobenzhydrazide**, von O. Trachmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 165—179). Die Ester der drei *o*-Nitrobenzoesäuren wurden nach dem früher im Allgemeinen beschriebenen Verfahren (*diese Berichte* 27, Ref. 896) in die entsprechenden Hydrazide übergeführt, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. *o*-Nitrobenzhydrazid bildet grosse, gelbe Säulen vom Schmp. 123°, *m*-Nitrobenzhydrazid harte, hellgelbliche Nadeln vom Schmp. 152° und *p*-Nitrobenzhydrazid erscheint in feinen gelblichen Nadeln, schmilzt bei 210° und ist von den drei Isomeren in Wasser am schwersten löslich. Die Natriumsalze der Nitrobenzhydrazide werden durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt; sie bilden hellbraune Krystalle, die in wässriger Lösung zerfallen. Löst man die Nitrobenzhydrazide in wenig heissem Wasser, fügt nach dem Erkalten der Lösung stärkste Salzsäure im Ueberschuss hinzu, so scheiden sich die Chlorhydrate der Nitrobenzhydrazide in weissen Blättchen aus. Die Verbindungen, welche durch Condensation der Nitrobenzhydrazide mit Aldehyden und Ketonen entstehen, sind ausgezeichnet durch ihre sehr grosse Schwerlöslichkeit in Wasser. Von ihnen wurden die unter dem Einfluss von Benzaldehyd, Aceton oder Acetessigeste entstehenden krystallisirten Körper dargestellt und näher beschrieben. Durch Säuren werden diese Verbindungen in ihre Componenten zerlegt; setzt man aber zu der alkalischen Lösung der Nitrobenzhydrazide des Acetessigesters unter Erwärmen Säuren im Ueberschuss, so entweicht Kohlensäure, und während gleichzeitig Aceton und Alkohol abgespalten werden, fallen die Dinitrobenzhydrazide,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH.NHCO.C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , als weisse Niederschläge aus. Diese Körper entstehen auch unter Entweichen von Stickstoff, wenn man die Nitrobenzoylhydrazinacetessigeste über den Schmelzpunkt erhitzt. Die neuen Verbindungen schmelzen hoch und krystallisiren aus Eisessig in weissen Nadelchen oder Blättchen. Dass ihnen in der That obige Formel zukommt, folgt aus dem Umstande, dass sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure glatt in Nitrobenzoesäuren und Hydrazinsulfat gespalten werden. Foerster.

**Hydrazide und Azide organischer Säuren. IV. Abhandlung.**  
**Ueber einige Hydrazide einbasischer und zweibasischer Säuren der Fettreihe**, von G. Schöfer und N. Schwan (*Journ. f. prakt.*

*Chem.* 51, 180—196). Formhydrazid,  $\text{HCONH.NH}_2$  (vergl. diese Berichte 27, Ref. 896) entsteht unter Erwärmung, wenn Hydrazinhydrat und Ameisensäureester mit einander gemischt werden; es bildet hygroskopische Tafeln vom Schmp.  $54^\circ$ . Seine schön krystallisirenden Condensationsproducte mit Benzaldehyd, Paraoxybenzaldehyd bezw. Acetessigester schmelzen bei  $134$ ,  $243$  bezw.  $91^\circ$ . Wirkt überschüssiger Ameisensäureester im Rohr bei  $100$ — $130^\circ$  auf Hydrazinhydrat ein, so entsteht das in grossen Prismen (Schmp.  $159$ — $160^\circ$ ) auftretende Diformylhydrazin,  $\text{HCONH.NHCOH}$ , welches auch aus Formhydrazid unter dem Einflusse von Jod sich bildet. Diese Verbindung besitzt nicht mehr die für Aldehyde besonders kennzeichnenden Eigenschaften; beim Erwärmen mit Phenylhydrazin spaltet sie sich und giebt Formylphenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.HCO}$ . Acetylhydrazid bildet sich am besten im Rohr bei  $100^\circ$ ; es erscheint in hygroskopischen Nadelchen vom Schmp.  $62^\circ$ ; Acetbenzaldehyd schmilzt bei  $134^\circ$ . Malonhydrazid entsteht in günstigster Ausbeute, wenn man Malonsäureester und Hydrazinhydrat, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf einander zu wirken beginnen, im Rohr auf  $120^\circ$  erhitzt; es bildet Nadelchen vom Schmp.  $152^\circ$  und giebt mit Benzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Zimmtaldehyd krystallisirende Verbindungen vom Schmp.  $226$ ,  $163$  bezw.  $217^\circ$ . Succinhydrazid krystallisirt in silberglänzenden Blättchen vom Schmp.  $167^\circ$ , seine Condensationsproducte mit Benzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, Zimmtaldehyd und Acetophenon wurden leicht erhalten; die drei letzteren Verbindungen schmelzen bei  $216$ ,  $239$  bezw.  $238^\circ$ . Oxalhydrazid krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche sich bei  $235^\circ$  zersetzen, seine Verbindungen mit Benzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Zimmtaldehyd schmelzen sehr hoch. Malonhydrazid, Succinhydrazid und Oxalhydrazid werden in ihre krystallisirten Chlorhydrate verwandelt, wenn man ihre wässrige Lösung mit concentrirter Salzsäure fällt. Unter dem Einflusse der salpetrigen Säure gehen Succin- und Oxalhydrazid in weisse, schwer zu reinigende Körper über, deren Analyse näherungs-

weise auf die Formeln  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$  bezw.  $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$  stimmt.

Foerster.

Zur Kenntniss des Jodisochinolins, von A. Edinger (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 204—210). Lässt man überschüssiges Jod und Isochinolin in Schwefelkohlenstofflösung unter Abkühlung auf einander wirken, so scheiden sich aus der gelbbraun gefärbten Flüssigkeit dunkelblaue Krystalle (Schmp.  $130^\circ$ ) von Isochinolintetrajodid,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.J}_4$  aus, welche aus Alkoholäther umkrystallisirt werden können und schon an der Luft Jod verlieren. Durch schweflige Säure geht der Körper in Isochinolinjodhydrat über. Kocht man nun aber Isochino-

lin (10 g) mit 20 g Jod und 5 g Jodsäure bei Gegenwart von 200 ccm Wasser am Rückflusskühler  $1\frac{1}{2}$  Stunden, so entsteht stahlblaues Monojodisochinolinbiodid, welches aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert wird und bei  $101^{\circ}$  schmilzt. Verreibt man diese Verbindung mit einer wässrigen Lösung von schwefeliger Säure, so entsteht das aus Alkohol in hellbraunen Nadeln vom Schmp.  $173^{\circ}$  krystallisierende Monojodisochinolinjodhydrat, welches, mit Natronlauge bis zum völligen Weisswerden gekocht, in freies Monojodisochinolin übergeht. Dies krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp.  $99^{\circ}$ ; das Jodmethylat (Schmp.  $258-259^{\circ}$ ) bildet gelbe Nadeln, das Platinsalz enthält 3 Mol. Krystallwasser, Pikrat und Chromat sind schwer löslich und schmelzen bei  $206$  bzw.  $190^{\circ}$ . Da dieses Jodisochinolin bei der Oxydation mit Permanganat Phtalsäure giebt, so enthält es das Jodatome im Pyridinring.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Brom auf salicylsaures und benzoësaures Phenyl, benzoësaures *o*-, *m*- und *p*-Kresyl und benzoësaures Guajakol, von P. Kauschke (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 210 — 213). Lässt man ein oder mehrere Moleküle Brom auf Salol einwirken, so entsteht im Wesentlichen ein Mono- und ein Dibromsalol vom Schmp.  $111.5$  bzw.  $126^{\circ}$  (vergl. diese Berichte 26, 1463). Die Ausbeute an hierbei nur in geringer Menge entstehendem Tribromsalol nähert sich der theoretischen, wenn man 3.5 Mol. Brom während 4—5 Stunden bei  $120^{\circ}$  auf 1 Mol. Salol wirken lässt; der Körper bildet lange Nadeln vom Schmp.  $192^{\circ}$ . Beim Verseifen kann man daraus tribromsalicylsaures Natron abscheiden, aus welchem sich aber die zugehörige Säure nicht gewinnen lässt, da sie sich spaltet, sobald sie in Freiheit gesetzt wird. Erhitzt man Salol mit 4.5 Mol. oder noch mehr Brom im Rohr, so entsteht tribromsalicylsaures Bromphenyl (Schmp.  $164^{\circ}$ ). Aus benzoësaurem Phenyl bildet sich in eisessigsaurer Lösung durch 1 oder 2 Mol. Brom nur benzoësaures Monobromphenyl (Schmp.  $102^{\circ}$ ). Bei Anwesenheit von 3 oder mehr Mol. Brom entstehen gelbe Blättchen einer Verbindung  $C_{12}H_3Br_7O_4$  (Schmp.  $260^{\circ}$ ), welche ein chinhydrontartiger Körper sein dürfte, da sie durch schweflige Säure in die weisse Verbindung  $C_{12}H_5Br_7O_4$  übergeht. Durch 1 Mol. Brom werden die benzoësauren Kresyle und das benzoësaure Guajakol in die folgenden Verbindungen übergeführt: benzoësaures Brom-*o*-kresyl (Blättchen vom Schmp.  $59^{\circ}$ ), benzoësaures Brom-*m*-kresyl (Schmp.  $82^{\circ}$ ), benzoësaures Brom-*p*-kresyl, (gelbes Oel, welches unter  $0^{\circ}$  zu Nadeln erstarrt), benzoësaures Bromguajakol (Prismen vom Schmp.  $76-78^{\circ}$ ).

Foerster.

**Einwirkung der Oxalsäure auf Inulin**, von G. Düll (*Chem.-Ztg.* 1895, 11, 216). Die Resultate der Arbeit lassen sich folgendermaassen zusammenfassen. 1. Die Hydratisierung des Inulins zu

Lävulose unter dem Einfluss verdünnter Oxalsäure scheint glatt, ohne Bildung von dextrinartigen Zwischenproducten, vor sich zu gehen. Treten bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure dextrinartige Körper auf, so sind dieselben nicht als Inversionsproducte des Inulins, sondern als Reversionsproducte der Lävulose anzusehen. Dem Inulin kommt am wahrscheinlichsten die Formel  $(C_8H_{10}O_5)_{18}H_2O$  zu. Für Inulin wurde  $[\alpha]_D = -40^\circ$ , für Lävulose  $-93^\circ$  gefunden. Bei weiterer Einwirkung von Oxalsäure unter erhöhtem Druck entsteht aus Lävulose ein Furfurolderivat  $C_8H_8O_3$ , welches bei längerer Einwirkung Lävulinsäure liefert. Dasselbe Furfurolderivat entsteht auch aus der Sorbose. Will.

---

### Analytische Chemie.

**Ueber die Bestimmung von Brom neben Chlor**, von W. Wense (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 13—14). Es wird indirect verfahren, indem Chlor und Brom in Freiheit gesetzt werden, das Gemenge in einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt aufgefangen, das in Freiheit gesetzte Jod in einem Theil der Lösung titrirt, und ein anderer Theil derselben eingedampft und auf den bei  $160-180^\circ$  hinterbleibenden Trockenrückstand untersucht wird. Die Gewichtsabnahme, welche das hierin ursprünglich vorhandene Jodkalium dadurch erlitten hat, dass statt des Jods Brom und Chlor eingetreten sind, gestattet, da das vertriebene Jod seiner Menge nach bekannt ist, die Menge an vorhandenem Brom und Chlor zu berechnen. Die neueren werthvollen directen Verfahren zur Bestimmung von Brom neben Chlor (*diese Berichte* 25, Ref. 595; 26, Ref. 1019; 27, Ref. 942) werden vom Verf. nicht erwähnt. Foerster.

**Das Gasgravimeter, ein bequemer Apparat für chemische Analyse auf gasometrischem Wege**, von G. Bodländer (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 49—55). Es wird eine bequemere und einfachere Form des vom Verf. in *diesen Berichten* (27, 2263) angegebenen Gasboroskops als Gasgravimeter beschrieben, durch Zeichnung erläutert und zur bequemen Ausführung eine Anzahl analytischer Bestimmungen empfohlen, z. B. von Kohlensäure, von Harnstoff oder Ammonsalzen nach dem azotometrischen Verfahren, oder von Wasserstoffsperoxyd, Kaliumpermanganat, Braunstein aus der Menge entwickelten Sauerstoffes. Foerster.