

Organische Chemie.

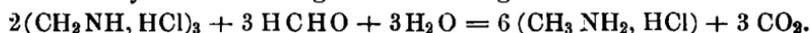
Ueber die Chlorderivate des Methylals, von A. De Sonay (*Bull. de l'Acad. Roy. d. scienc. de Belgique* [3], 28, 102—109). Durch Chloriren des Methylals bezw. des Monochlormethylals sind früher die Körper $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ und $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OCH}_2\text{C}_6 \\ \text{OCH}_2\text{C}_6 \end{matrix}$ dargestellt worden (*diese Berichte* 27, Ref. 338). Wird das letztere Chlorderivat in gleicher Weise, wie früher verfahren, chlorirt, so entsteht ein Trichlormethylal, dem die Formel $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OCHNCl}_2 \\ \text{OCHCl} \end{matrix}$ zuertheilt wird.

Es ist eine durchsichtige, farblose, etwas dicklige Flüssigkeit, die in reinem Zustande wenig in der Luft raucht; ihr Geruch ist reizend und erstickend. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform. In einem Gemisch von Kohlensäure und Aether erstarrt sie nicht. Ihre Dichte bei 12.9° ist 1.5675, ihr Siedepunkt bei 752 mm $143\text{—}145^\circ$. Durch weitere in gleicher Art angestellte Chlorirung dieses Trichlormethylals erhält man ein Tetrachlormethylal in kleinen nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt $67\text{—}68^\circ$ und Siedepunkt ca. 185° bei 752 mm. Es verbreitet einen ätzenden Geruch und sein Geschmack ist brennend. In Wasser ist es unlöslich, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol. Um über die Constitution Näheres zu erfahren, wurde es mit Wasser einige Zeit in einem geschlossenen Rohr erhitzt. Hierbei entstand Formaldehyd und Ameisensäure, sowie Hexachlorkohlenstoff C_2Cl_6 , woraus auf Anwesenheit der Gruppen $>\text{CH}_2$, $>\text{CH}$ und $-\text{CCl}_3$ geschlossen werden kann. Das Product wird als ein Gemisch von zwei Isomeren angesehen mit den Formeln: $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OCHCl}_2 \\ \text{OCHCl}_2 \end{matrix}$ und $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OCCl}_3 \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{matrix}$. Darauf wird noch aufmerksam gemacht, dass der Siedepunkt dieser Verbindungen mit steigendem Chlorgehalt steigt.

Le Blanc.

Einwirkung von Formaldehyd auf die Salze des Ammoniaks, von A. Brochet und R. Cambier (*Compt. rend.* 120, 557—560). Lässt man in der Kälte Formaldehyd auf Lösungen von Chlorammonium einwirken, so wird Salzsäure in Freiheit gesetzt. Neutralisirt man die frei werdende Salzsäure in dem Maasse, wie sie sich bildet mit Calciumcarbonat, so erhält man schliesslich eine Lösung von Hexamethylenamin. Andererseits löst sich die letztere Base in überschüssiger Salzsäure auf, unter Bildung von Chlorammonium. Höchst wahrscheinlich bildet sich aus Formaldehyd und Chlorammonium zunächst Trimethylen-triamin; auf diese secundäre Base wirkt dann der Formaldehyd weiter ein unter Bildung von Pentamethylen-tetramin

und endlich von Hexamethylenamin. Die Zwischenproducte treten in umgekehrter Reihenfolge auf, wenn Hexamethylenamin mit Salzsäure zerlegt wird. Durch Darstellung von Platindoppelsalzen und von Nitrosoderivaten der Zwischenproducte ist das Auftreten von Trimethylentriamin und Pentamethylentetramin ziemlich sicher festgestellt. Erhitzt man Chlorammoniumlösungen mit Formaldehyd, so bildet sich auch hier zuerst Trimethylentriamin, welches sich mit weiteren Mengen Formaldehyd im Sinne folgender Gleichung umsetzt:



Die Bildung von Monomethylamin erfolgt in theoretischer Ausbeute.

Täuber.

Zerlegung der α -Oxybuttersäure in zwei optisch active Säuren, von Ph. A. Guye und Ch. Jordan (*Compt. rend.* 120, 562—565). Die nach der Methode von Markownikow (*Liebig's Ann.* 153, 242) dargestellte α -Oxybuttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ ist in eine rechts- und eine linksdrehende Säure zerlegt worden. Als geeignetster Weg hat sich die Krystallisation des Brucinsalzes erwiesen; zuerst krystallisiert das Salz der linksdrehenden Säure aus, dann ein Gemisch der beiden Salze, während die letzten Krystallisationen und die Mutterlauge die rechtsdrehende Säure enthalten. Das Salz der linksdrehenden Säure ist so lange gereinigt worden, bis das Drehungsvermögen der daraus frei gemachten, und in das Ammonsalz umgewandelten Säure nicht mehr zunahm. Für das Ammonsalz wurde $[\alpha]_D = -13.9$ gefunden. In Anbetracht der raschen Veränderungen, die das Drehungsvermögen der Oxy Säuren bisweilen erleidet, wurde auch noch das Drehungsvermögen des Isobutyläthers bestimmt; hierfür wurde $[\alpha]_D = -7.7$ gefunden. Die rechtsdrehende Säure wurde noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten.

Täuber.

Ueber die Daturinsäure, von E. Gérard (*Compt. rend.* 120, 565—567). Die Existenz der Daturinsäure, über welche Verf. im Jahre 1890 (*Compt. rend.* 111, 305; *diese Berichte* 23, Ref. 688) seine ersten Mittheilungen machte, ist von Arnaud (*Suppl. au dictionnaire de chimie de Würtz*) in Zweifel gezogen worden. Arnaud betrachtet die Gérard'sche Säure als ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure. Gérard widerlegt diese Annahme durch die Angabe, dass weder durch vielfach wiederholte, fractionirte Krystallisation seiner Daturinsäure, noch durch Krystallisation ihrer Alkylester und Regenerirung der Säure daraus, der Schmelzpunkt der letzteren (54.5°) irgend welche Veränderung erfährt, während ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure bei gleicher Behandlung wenigstens theilweise in seine Componenten zerlegt wird und Fractionen liefert, die bei 55.5° bzw. bei 63 — 64° schmelzen. Auch durch Krystallisation der verschiedensten Salze und Regenerirung der Daturinsäure daraus ist stets ausschliesslich die bei 54.5° schmelzende Säure wieder erhalten worden.

Täuber.

I. Dichloroxyindencarbonsäure, von Th. Zincke und M. Engelhardt (*Lieb. Ann.* 283, 341—360). Die genannte Säure, $C(OH).CO_2H$



2053) wird zweckmässig durch Einwirkung von Alkali auf Dichlor- β -naphthochinon bereitet (s. Original), schmilzt bei 99—100°, zersetzt sich nicht mit kochender verdünnter Salzsäure, wohl aber mit kochendem Wasser unter Bildung eines zu Thränen reizenden Oeles, giebt einen Methylester (Schmp. 137—138°), dessen Acetylderivat bei 75—76° schmilzt und zeigt folgende Umwandlungen.

1. Durch Erwärmen mit Vitriolöl auf 100—110° wird die Säure in Chlorwasserstoff und β -Chlor- α -ketoindencarbonsäure, $C(CO_2H)$



Schmp. 224°¹⁾ gespalten, welche einen gelben Methyl- resp. Aethyl-ester vom Schmp. 105° resp. 99—100° ein dunkelgelbes Oxim vom Schmp. 256° liefert und durch Natriumamalgam zu einer amorphen Substanz reducirt wird, die nach Analysen des Silbersalzes und der Acetylverbindung (Schmp. 100—120°) anscheinend $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH.(CO_2H) \\ CH.OH \end{array} \right\rangle CH_2$

darstellt. Die Chlorketoidencarbonsäure wird durch Alkali oder Barythydrat in eine Säure $C_{20}H_{13}ClO_8$ (aus Wasser oder Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 245°) verwandelt, durch Unterchlorig- resp. Unterbromigsäure in Dichlor- resp. Chlorbromdiketohydrindencarbonsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OH)(CO_2H) \\ CO \end{array} \right\rangle CCl_2$ (Schmp. 130°) resp.

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OH)(CO_2H) \\ CO \end{array} \right\rangle CClBr$ (Schmp. 127°) übergeführt, im Chlorstrome bei 200° in HCl, CO₂ und Tetrachlorketohydrinden (Schmp. 107°) gespalten und vereinigt sich mit Brom zu Chlorbromdiketohydrindencarbonsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CBr(CO_2H) \\ CO \end{array} \right\rangle CClBr$, (aus Benzol in Nadelchen vom Schmp. 171°). Letztere wird durch Alkali zerlegt in H₂O und eine Säure CO₂H.C₆H₄.C(:CClBr).CO₂H (aus Wasser in Nadelchen vom Schmp. 214°), welche die Salze ABa + H₂O, AAg₂ und A(CH₃)₂ (Schmp. 95°) bildet.

2. Durch Chlor und Dichloroxyindencarbonsäure in das Lacton, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OH) \\ CCl \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} CO \\ O \end{array}$, (aus Aetherbenzin in Prismen

¹⁾ Ein einziges Mal wurde statt der bei 224° schmelzenden Verbindung ein bei 209° schmelzendes Isomeres erhalten.

vom Schmp. 87°) übergeführt, welches sich in Soda allmählich löst und durch mehrstündiges Stehenlassen dieser Lösung Dichlor-ketoxyhydrindencarbonsäure (Prismen vom Schmp. 130°) liefert.

3. Chlor und der Methylester der Dichloroxyindencarbonsäure vereinigen sich zum Methylester der Tetrachloroxyhydrindencarbonsäure vom Schmp. 166° (*diese Berichte* 25, Ref. 321). Gabriel.

Ueber die blaue Jodstärke und die moleculare Structur der »gelösten« Stärke, von F. W. Küster (*Lieb. Ann.* 283, 360—379.) Verf. zeigt, dass die sowohl aus fester wie aus »gelöster« Stärke erhaltliche Jodstärke ganz verschiedene Jodmengen enthält, je nach der Concentration des Jodes in der mit der Stärke in Berührung stehenden wässrigen Lösung, und zwar nimmt die aufgenommene Jodmenge continuirlich mit dem Jodgehalt der Lösung ab. Bezeichnet man mit K_{st} die von 1 g Stärke aufgenommene Jodmenge und mit K_w die schliessliche Concentration der Jodlösung, so ergab sich bei Anwendung fester Stärke annähernde Constanz für den Quotienten $\sqrt[6]{K_w/K_{st}}$; bei Anwendung von sogen. gelöster Stärke ergab sich annähernde Constanz für $\sqrt[10]{K_w} : K_{st}$ resp. (in sehr verdünnten Lösungen) für $\sqrt[5]{K_w} : K_{st}$.

Verf. kommt daher zu dem Schlusse: »Die blaue Jodstärke ist keine chemische Verbindung, auch kein mechanisches Gemenge von Jod und Stärke, sondern eine wohldefinierte Lösung von Jod (resp. Jodjodkalium oder dergleichen) in Stärke.« Die sogen. »gelöste« Stärke ist nach Ansicht des Verf. eine Emulsion äusserst feiner, durch Wasseraufnahme verflüssigter Stärketropfen in überschüssigem Wasser, das seinerseits natürlich auch sehr kleine Mengen Stärke gelöst haben wird. Gabriel.

Zur Kenntniss des Acetons. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Natriumaceton, von Paul C. Freer (*Lieb. Ann.* 283, 380—391). Verf. und Higley hatten früher (*diese Berichte* 24, Ref. 663) angegeben, dass sich bei der in der Ueberschrift genannten Reaction vermuthlich ein Ester der Formel $CH_3.C(:CH_2)OCO_2C_2H_5$ bilde, doch war bei der Analyse stets ein zu hoher Wasserstoffgehalt gefunden worden. Verf. hat deshalb die Untersuchung mit grösseren Mengen Natriumaceton wieder aufgenommen, wobei sich ergeben hat, dass die Verhältnisse viel complicirter liegen, als früher angenommen wurde. Er veröffentlicht nunmehr die bis jetzt festgestellten Thatsachen. Das bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumaceton (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 118) abgeschiedene weisse Salz wird mit Aether (A) gewaschen und enthält alsdann ausser Chlornatrium wenigstens 15 pCt. Soda

und anscheinend geringe Mengen (weniger als 2,5 pCt.) Isopropylalkoholat. Die gelbe ätherische Lösung (A) liefert beim Fractioniren unter Salzsäureentwicklung einen unterhalb und einen oberhalb 110° siedenden Antheil. Ersterer enthält Aethylalkohol und viel Chlorkohlensäureester; der höher siedende Antheil giebt mit Wasser wasserhaltige Pinakonkrystalle; wird dann filtrirt und mit Natronlauge extrahirt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, alsdann alles unter 150° Siedende abdestillirt und fractionirt; dass in der dabei erhältlichen zwischen 129—130° siedenden Fraction in der That fast reiner Isoacetonkohlen säure ester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:CH}_2)\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, vorliegt, wird durch Verbrennungen, Dampfdichtebestimmungen und Messung des bei der Verseifung erhältlichen Acetons und Kohlendioxyds nachgewiesen. Phosphorpentachlorid und die Fraction 128—130° setzen sich bei 130° um zu POCl_3 , POCl_2 , ClC_2H_5 , $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (β -Chlorpropylen) sowie etwas $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; letzteres ist entweder in der benutzten Fraction, 128—130°, schon vorher enthalten gewesen, die alsdann keinen einheitlichen Körper repräsentiren und im Hinblick auf die erwähnten analytischen Daten neben dem Kohlensäurediäthylester auch den Diisoacetonester, $\text{CO}(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$ enthalten müsste. Letzterer würde leicht aus dem Aethylisoacetonester beim Erhitzen entstehen: $2\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_3\text{H}_5)_2 = \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{CO}(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$. — Die über 150° siedenden Antheile liefern, nachdem man sie mit Phenylhydrazin vom Phoron etc. befreit hat, ein bei 114° unter 30 mm Druck siedendes Oel $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$, welches durch verdünnte Salzsäure glatt in Aceton, Alkohol und Kohlensäure zerfällt und daher wohl Kohlensäureäthylisomesityloxydester, $(\text{CH}_3)_2\text{CCHC}(\text{:CH}_2)\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, darstellt.

Gabriel.

Ueber die Umwandlung von Benzalacetophenon in α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure, von R. Anschütz und W. F. Montfort (*Lieb. Ann.* 284, 1—6). Aehnlich wie man aus dem Salzsäureadditionsproduct des Phorons, $\text{CO}[\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2 + 2\text{HCl}$, mittels Cyankalium das Nitril der Phoronsäure, $\text{CO}[\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2]_2$, erhält (*diese Berichte* 26, 827), kann man das Salzsäureadditionsproduct des Benzalacetophenons, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$, (β -Phenyl- β -chloräthylphenylketon), welches beim Absättigen eines Gemisches von 100 g Acetophenon und 88 g Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff entsteht, durch Cyankalium in α -Phenyl- β -benzoylpropionsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CO}_6\text{H}_5$, (aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 127.5°) überführen; letzteres liefert mit Salzsäure die zugehörige Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$, welche aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 153° anschießt, die krystallisirten Salze A Ag , $\text{A}_2\text{Ba}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ACH_3 (Schmp. 104—105°) und $\text{A} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (Schmp. 37°) liefert, durch Natriumamalgam zu $\alpha\gamma$ -Diphenylbutyrolacton,

$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot C_6H_5$, (aus Aether in Nadelchen vom Schmp. $CO \text{---} O$

103—103.5⁰) reducirt und durch Essigsäureanhydrid bei 100⁰ in H_2O und $\alpha\gamma$ -Diphenylcrotonlacton, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CH : C \cdot C_6H_5$, (aus $CO \text{---} O$

Benzol in Krystallen vom Schmp. 109—110⁰) gespalten wird; neben letzterem tritt eine bei 228⁰ schmelzende Verbindung auf. — Diphenyllävulinsäure vereinigt sich in Alkohol mit 1 Mol. Phenylhydrazin zu einem bei 85⁰ zerfallenden Körper, der in alkoholischer Lösung durch Essigsäure in 2 Mol. Wasser und 1.3-Diphenyl- γ -phenylpyridazon, $C_{22}H_{18}N_2O$, (aus Alkohol in Büscheln vom Schmp. 123.5⁰) zerlegt wird.

Gabriel.

Ueber aromatische Glyoxalinverbindungen, von R. Anschütz (*Lieb. Ann.* 284, 8). Aehnlich den aromatischen α -Oxyketonen (Benzoin, Anisoïn; vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 118) vereinigen sich auch aliphatische α -Oxyketone (Butyroïn, Isobutyroïn, Isovaleroïn) mit Harnstoff und Thioharnstoff oder Rhodanammonium zu gut krystallisirten Condensationsproducten; letztere sind wichtig für die Erkennung einer Verbindung als α -Oxyketon, besonders in der aliphatischen Reihe, da die aliphatischen Ketone nur schwer zu reinigen sind. — Aehnlich dem Harnstoff und Thioharnstoff verhalten sich einige ihrer monosubstituirten Derivate gegen Benzoin.

Ueber die Constitution der Einwirkungsproducte von Thionharnstoff oder Rhodanammonium und von Harnstoff auf Benzoin, von R. Anschütz und K. Schwickerath (*Lieb. Ann.* 284, 9—25). Die Versuche der Verff. ergeben, dass die aus Benzoin und Thionharnstoff bezw. Harnstoff unter Austritt von 2 H_2O hervorgehenden Körper sehr wahrscheinlich als $\alpha\beta$ -Diphenylglyoxalin- μ -sulphydrat,

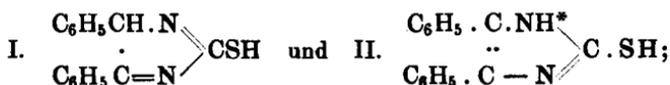
$C_6H_5 \overset{\cdot}{C} \cdot NH \searrow C \cdot SH$ und Diphenylacetylen- oder Tolanmon-

ureïn, $C_6H_5 \overset{\cdot}{C} \cdot NH \searrow C \cdot NH$ \searrow $C_6H_5 \overset{\cdot}{C} \cdot NH \searrow CO$ aufzufassen sind. Ersterer liefert eine

Methylverbindung $C_{15}H_{11}N_2 \cdot SCH_3$ (Nadelchen vom Schmp. 233 bis 234⁰), deren Jodhydrat, $C_{15}H_{11}N_2 \cdot SCH_3 \cdot HJ + CH_3OH$, in rhombischen Säulen anschießt, bei 180—190⁰ rothbraun wird und gegen 201—202⁰ schmilzt, ferner ein Aethylderivat $C_{15}H_{11}N_2 \cdot SC_2H_5$ (Nadeln vom Schmp. 181—182⁰), und wird (als Natriumsalz) durch Jod oder Chamäleon oxydirt zum entsprechenden Disulfid, $[C_{15}H_{11}N_2S-]_2$ (gelbe Nadeln, die sich bei 300⁰ schwärzen), durch mehr Chamäleon in die zugehörige Sulfonsäure, $C_{15}H_{11}N_2 \cdot SO_3H + H_2O$ (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 271—273⁰ unter Zerfall), durch Salpetersäure wesentlich in Benzil und durch

Kaliumbichromat-Schwefelsäure in Dibenzoylharnstoff (Schmp. 202 bis 203°) übergeführt. — Diphenylacetylen- oder Tolanmonurein (s. oben) wird durch Kaliumbichromat-Schwefelsäure ebenfalls in Dibenzoylharnstoff verwandelt. Dibenzoylharnstoff liefert beim Erhitzen auf 205 — 210° Kohlensäure, Benzonitril und Benzamid. — Anisoïn condensirt sich mit Thioharnstoff resp. Harnstoff zu $\alpha\beta$ -*p*-Methoxyphenylglyoxalin- μ -sulfhydrat, $C_{17}H_{16}N_2SO_2$ (Nadeln, noch nicht bei 280° schmelzend) und Di-*p*-methoxytolanmonurein, $C_{17}H_{16}N_2O_3$, Nadeln, die sich noch nicht bei 280° verändern.

Ueber die Einwirkung monosubstituierter Thioharnstoffe und Harnstoffe auf Benzoin, von H. Müller (*Lieb. Ann.* 284, 25—35). Nachdem der Mercaptancharakter der aus Benzoin und Thioharnstoff erhaltlichen Verbindung nachgewiesen ist (vergl. vorangeh. Ref.), kommen noch 2 Formeln in Betracht:



Verf. weist letztere nach, da sich mit monosubstituirten Thioharnstoffen (Aethyl-, Allyl-, Phenyl-, β -Naphthylthioharnstoff) analoge Condensationsproducte bilden, die das betr. Substituens H^* enthalten. Die so erhaltenen Körper sind: $\alpha\beta$ -Diphenyl- ν -äthyl (resp. -allyl-)glyoxalin- μ -sulfhydrat, welche beide noch nicht bei 240° schmelzen, $\alpha\beta\nu$ -Triphenylglyoxalin- μ -sulfhydrat, welches noch nicht bei 290° schmilzt und die Derivate $C_{21}H_{15}N_2SK$ (Nadeln), $C_{21}H_{15}N_2SCH_3$ (Schmp. 177°), $C_{21}H_{15}N_2SC_2H_5$ (Schmp. 154 — 155°) und $(C_{21}H_{15}N_2S -)_2$ als gelbes Krystallpulver, liefert, endlich $\alpha\beta$ -Diphenyl- ν - β -naphthylglyoxalin- μ -sulfhydrat in farblosen Nadeln. — Aus Benzoin und Methyl- (resp. Phenyl- resp. β -Naphthyl)harnstoff gewinnt man Diphenylacetylenmonomethyl- (resp. -phenyl- resp. - β -naphthyl-)urein, welche bei 290° (resp. 290° resp. 280°) noch nicht schmelzen.

Gabriel.

Ueber Phenyl- α -amidomilchsäure (Phenylserin), von E. Erlenmeyer jun. und E. Früstück (*Lieb. Ann.* 284, 36—49). Siehe die Mittheilung Erlenmeyer's in diesen Berichten 25, 3445. Nachzutragen ist Folgendes: Das aus Glycocoll, Benzaldehyd und Natronlauge entstehende Salz $C_6H_5CH(OH)CH(N : CHC_6H_5)CO_2Na$, giebt in Essigsäureanhydridgelöst und dann mit Wasser versetzt Phenylbenzal-amidoacetylmilchsäure, $C_6H_5CH(OC_2H_3O)CH(N : CHC_6H_5)CO_2H$ (Schmp. 169—170° unter geringer Zersetzung). Die Phenyl- α -amidomilchsäure wird durch Benzoësäureanhydrid in Benzoylamidozimmtsäurelactimid (Schmp. 225°) und durch Essigsäureanhydrid in das

Krystallpulver ausfällt, bei ca. 330° sich zersetzt und durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 170—180° zu Picencarbonsäure, $C_{10}H_5(CO_2H)CH:CH \cdot C_{10}H_6$, reducirt wird. Letztere ist ein gelblich-

weisses Krystallpulver vom Schmp. 245° und enthält möglicherweise 2 H mehr als obige Formel angiebt.

Gabriel.

Ueber Nitrophenylglycidsäuren, von A. Einhorn und A. Gernsheim (*Lieb. Ann.* 284, 132—153). Die von Einhorn und Eichengrün (*diese Berichte* 23, 1492, *ebend.* 24, Ref. 308) sowohl aus *o*-Nitro-*m*-chlorphenyl- β -milchsäurealdehyd, $C_6H_3(NO_2)(Cl)CH(OH)CH_2COH$, wie aus dem entsprechenden Phenyl- β -milchsäureketon, $C_6H_3(NO_2)(Cl)CH(OH)CH_2COCH_3$, durch Oxydation mit Natriumhypochlorit erhaltliche Säure vom Schmp. 156° ist nicht, wie ursprünglich angenommen worden ist, isomer mit der *o*-Nitro-*m*-chlorphenylmilchsäure vom Schmp. 152°, welche durch Oxydation des genannten Aldehyds mit Silberoxyd entsteht, enthält vielmehr 2 Wasserstoffe weniger als letztere und stellt Nitrochlorphenylglycidsäure, $NO_2(Cl)C_6H_3 \cdot CH \cdot CHO \cdot COOH$, dar. Die folgenden Ver-

suche zeigen nämlich, dass alle Säuren, welche aus nitrirten Phenylmilchsäuren, resp. Methylketonen durch Natriumhypochlorit entstehen, 2 H weniger als die Nitrophenylmilchsäuren enthalten und nitrirte Phenylglycidsäuren sind.

I. Aus *o*-Nitrophenyl- β -milchsäureketon und Natriumhypochlorit entsteht *o*-Nitrophenylglycidsäure, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot COOH$, welche aus Benzol umkrystallisirt bei 124.5°

bis 125°, aus Wasser umkrystallisirt bei 94° schmilzt, einen Methyl-ester vom Schmp. 65° und ein Barytsalz mit 1 Mol. Krystallwasser liefert; sie schmilzt also ca. 15° höher als Baeyer, Morgan und Lipp (*diese Berichte* 13, 2261, 17, 219, 19, 2649) angeben. Sie lässt sich auch in der Weise bereiten, dass man aus *o*-Nitro-*p*-zimmtsäure und Unterchlorigsäure die *o*-Nitrophenylchlorformilchsäure herstellt und aus letzterer Chlorwasserstoff abspaltet. Mit Anilin vereinigt sich die Glycidsäure zu *o*-Nitrophenylanilidomilchsäure, $C_{15}H_{14}N_2O_5$ (aus Wasser in gelblichen Nadelbüscheln vom Schmp. 127°).

II. *m*-Brombenzaldehyd, eine bittermandelölnähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 215—217° (716 mm), welcher nach der Sandmeyer'schen Methode aus *m*-Nitrobenzaldehyd bereitet wurde und ein Phenylhydrazon (gelbe Nadelchen vom Schmp. 141—142°) sowie ein Oxim (Nadeln vom Schmp. 71.5°) bildet, giebt beim Nitriren *o*-Nitro-*m*-brombenzaldehyd, $C_6H_3COH^{(1)}NO_2^{(2)}Br^{(3)}$ (gelbliche Nadeln vom Schmp. 74°), welcher ein Phenylhydrazon

(dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 180° unter Zerfall) sowie ein Oxim (gelbliche Nadeln vom Schmp. 113°) liefert und sich mit Aceton unter dem Einfluss von Natronlauge zu *o*-Nitro-*m*-bromphenyl- β -milchsäuremethylketon, $\text{Br}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (Tafeln vom Schmp. 101—102°), vereinigt. Letzteres wird durch Natriumhypochlorit oxydirt zu *o*-Nitro-*m*-bromphenylglycidsäure, $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrNO}_5$, gelbliche Täfelchen, welche bei 156° unter Zerfall und Bläuung (Dibromindigo?) schmelzen. *o*-Nitro-*m*-bromzimmersäure (Nadeln vom Schmp. 171°) wird nach Perkin's Methode aus dem entsprechenden Aldehyd bereitet und vereinigt sich mit Natriumhypochlorit zum Natriumsalz der *o*-Nitro-*m*-bromphenyl- α -chlormilchsäure (Krystalle vom Schmp. 147—148°), aus welcher durch alkoholisches Kali ebenfalls die vorher genannte Nitrophenylglycidsäure hervorgeht. *o*-Nitro-*m*-bromphenyl- β -milchsäurealdehyd, $\text{NO}_2(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COH} + \text{CH}_3\cdot\text{COH}$, entsteht aus dem Nitrobrombenzaldehyd und Acetaldehyd durch Natronlauge, bildet Blättchen, verliert bei 87° den Krystallaldehyd, schmilzt bei 92—93° unter Grünfärbung, giebt mit Alkali Dibromindigo, liefert ein Phenylhydrazon in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 201° und wird durch Natriumhypochlorit zur oben genannten Nitrobromphenylglycidsäure, dagegen durch Silberoxyd zur *o*-Nitro-*m*-bromphenyl- β -milchsäure (seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 152°) oxydirt, deren Aethylester in Tafeln vom Schmp. 74.5° anschießt (vergl. d. folg. Ref.).

Gabriel.

Zur Kenntniss der Flechtenstoffe, von W. Zopf (*Lieb. Ann.* 284, 107 — 132). Bei seinen Versuchen, die Färbungsursachen von weisslichen, gelben und rothen Flechten zu ermitteln, hat Verf. folgende Resultate erzielt.

1. Pinastrinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$, ein neuer goldgelber Körper (nicht, wie man früher annahm, Vulpinsäure) verleiht der Kiefern-Cetrarie, *Cetraria pinastri* (Scopoli) Fr. (*Cetraria zuriperina* β *pinastri* Ach., *Platysma pinastri* Nyl. Arnold), einer im Gebirge häufigen Laubflechte, ihr citronengelbes Colorit. Das ätherische Extract dieser Pflanze enthält neben der neuen Säure (goldgelbe Krystalle vom Schmp. 203 — 205°) blass grünliche Usninsäure. Der Gehalt der Flechte an Pinastrinsäure beträgt nicht ganz $\frac{1}{2}$ pCt.; das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Pinastrinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$, bildet grünliche, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 171—173°. Die Säure findet sich auch in *Lepra flava* aust. vor.

2. Solorinsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus der Erdflechte *Solorina crocea* L. mit Chloroform ausgezogen und aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt, bildet prächtig-rothe (monokline?) Kryställchen vom Schmp. 199 bis 201°, löst sich in fixen (resp. warmen kohlen-sauren) Alkalien mit violetter (resp. purpurvioletter) Farbe auf und giebt ein Diacetyl-

derivat, $C_{19}H_{18}O_7$, in gold- resp. orangeroten Nadelchen vom Schmp. 147—148°.

3. Rhizocarpsäure, $C_{13}H_{10}O_3$, aus *Rhizocarpon geographicum* mit Chloroform ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisiert (1 pCt. Ausbeute), bildet citronengelbe rhombische Prismen vom Schmp. 177 bis 179°, verwandelt sich durch Kochen mit wenig Essigsäureanhydrid und darauf folgendes Umkrystallisieren aus Alkohol in Aethylpulvinsäure (Schmp. 128°) resp. durch Behandlung mit viel Essigsäureanhydrid in Pulvinsäureanhydrid (Schmp. 222—223°). Rhizocarpsäure findet sich ferner in *Pleopsidium chlorophanum* (Wahlenberg) und noch reichlicher in *Raphiospora flavovirescens* Borr.

4. Pleopsidsäure, farblose tetragonale Blättchen vom Schmp. 144—145° sind neben Rhizocarpsäure im *Pleopsidium chlorophanum* enthalten.

5. Vorkommen von Methylpulvinsäure, Aethylpulvinsäure und Calycin. Erstere (-Vulpinsäure) wurde aufgefunden in *Calycium chorinum* Körber (lepröse Form), *Calycium chlorinum* Stenh. wird (lepröse Form), *Cyphelium chrysocephalum*; die zuerst genannte Säure fand sich in *Physica medians* Nyl. und *Callophisma visellinum* Ehrhardt. Hesse's Calycin findet sich auch in den Krüstenflechten *Lepsa candellaris* Schaerer, *Lepsa chlorina* Ach. und Stenh., *Callophisma vitellinum* Ehrh., *Gyaloechia aurella* Hoffm. und *Physica medians* Nyl., ferner in der Laubflechte *Candelaria concolor* Dicks.

6. Spica's Psoromsäure wurde vom Verf. auch in *Rhizocarpon geographicum* (L.), var. *lecanorina* (Flörke) und Paternò's Zeorin auch in *Physica caesia* (Hoffm.) und *endococcina* beobachtet.

Gabriel.

Ueber einige Flechtenstoffe, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 284. 157—191). 1. Aus *Usnea barbata* var. *ceratina* wurde erhalten α -Usninsäure, $C_{18}H_{16}O_7$, welche bei 195—196° (früher 203°) schmilzt, mit Essigsäureanhydrid das α -Usninsäureanhydrid, $C_{36}H_{30}O_{13}$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 189°) liefert, die Salze (A = $C_{18}H_{15}O_7$): $AK + 3$ resp. $1 H_2O$ (kryst.), $ANa + 2 H_2O$ (kryst.); $A_2Ba + 4 H_2O$, $A_2Cu + 4 H_2O$, $A_2Pb + 2 H_2O$, A_2Cu (apfelgrün), AAg , bildet, durch Phenylhydrazin bei 120—150° in eine Verbindung $C_{30}H_{28}N_4O_5 + 3 H_2O$ (kurze Prismen vom Schmp. 229°) und durch Erhitzen mit Alkohol in Decarbusnein, $C_{17}H_{18}O_6$, übergeht. Letzteres bildete Nadelchen vom Schmp. 175° und giebt mit Essigsäureanhydrid ein Mono-Acetylderivat vom Schmp. 112° (vergl. dagegen Paternò). Durch Kalilauge wurden aus α -Usninsäure bei 100° ausser Aceton und Kohlensäure keine fassbaren Producte, durch conc. Schwefelsäure, die nach dem Verf. mit der α -Usninsäure isomere Usnolsäure, $C_{18}H_{16}O_7$ (kleine gelbe

Prismen vom Schmp. 206—208° erhalten. Neben der α -Usninsäure wurde aus der genannten Flechte Barbatin, $C_9H_{14}O$ (Nadeln vom Schmp. 209°) gewonnen.

2. *Usnea barbata* var. *florida* und *hirta* (siehe *diese Berichte* 10, 1325).

3. *Parmelia perlata*. Der Chloroformauszug dieser Flechte giebt an Aceton Vulpinsäure, der in Aceton unlösliche Antheil des Auszugs an Kaliumbicarbonatlösung α -Usninsäure ab, während der vom Bicarbonat ungelöste Antheil aus Eisessig in Krystallen vom Schmp. 187° anschiesst, welche Verf. Parmelin, $C_{16}H_{16}O_7$ nennt; es löst sich in fixen, nicht in kohlen-sauren Alkalien.

4. *Cladonia coccifera* liefert ein Aetherextract, welches beim Behandeln mit Alkohol Coccellsäure, $C_{20}H_{22}O_7$, zurücklässt; sie krystallisirt aus Eisessig in Prismen, schmilzt bei 178° unter Schäumen und Sublimatbildung und liefert beim Kochen mit Strontiumhydrat ein Phenol vom Schmp. 148° (Mesorcin?).

5. *Cetraria guniperina* var. *pinastri* syn. *Evernia pinastri* giebt an Aether Chrysocetrarsäure, $C_{19}H_{14}O_6$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 178°) ab; sie ist, wie die Red. von *Lieb. Annalen* bemerkt, wohl identisch mit Zopf's Pinastrinsäure; vergl. die weiter oben referirte Abhandlung Zopf's.

6. *Parmelia parietina* Ach. syn. *Physcia parietana* (Schaer). Aus dieser Pflanze haben Rochleder und Heldt (1843) Chrysophansäure $C_{10}H_8O_3$, Paternò (1882) dagegen eine »neue Säure« Physciasäure, endlich Lilienthal (*Chem. Centralbl.* 1894, 1, 471) das Chrysophyscin (angeblich ein Dioxyanthrachinon) gewonnen. Verf. zeigt, dass die fragliche Substanz keine Säure ist und nicht goldig aussieht und zu den Chinonen gehört; er nennt sie Physcion. Neben diesem ist im Aetherauszug der Pflanze noch Physcianin und Physciol enthalten. Das Physcion $C_{15}H_9O_4(OCH_3)$ bildet ziegelrothe Nadeln vom Schmp. 207°, liefert mit 2 Mol. KOH (in Alkohol) eine leicht zersetzliche blaviolette amorphe Verbindung, welche aus ihrer Lösung in heissem Alkohol zerfällt unter Abscheidung purpurner Nadeln von $C_{16}H_{12}O_5 \cdot KOH$. Aus Physcion entsteht ein Diacetyl- (Schmp. 183°), Mono- und Dibenzoyl- (Schmp. 171° resp. 230°) sowie ein Mono- und Dinitroderivat (Schmp. 210° resp. 96°), ferner wird es durch Jodwasserstoffsäure in Protophyscion (bräunliche Nadeln vom Schmp. 198°), durch Kalischmelze in Physconsäure $C_{16}H_8O_6$, ein bläulich-schwarzes, fast kohleartiges Pulver und durch Eisessig und Zinkstaub in Physcihydron $C_{16}H_{14}O_4$ ¹⁾ (aus Alkohol in blassgelben Nadeln vom Schmp. 180—182°) verwandelt. Letzteres geht durch Jodwasserstoff in Protophysci-

¹⁾ Brieflich nachgetragen.

hydron $C_{15}H_{12}O_5$ ¹⁾, ein hellgelbes Krystallpulver vom Schmp. 210° , über. Physcianin $C_9H_9O_3(OCH_3)$ (aus verdünntem Eisessig in farblosen derben Prismen vom Schmp. 143° , sublimirbar) und Physciol $C_7H_8O_3$ (aus kochendem Wasser in zarten Nadeln vom Schmp. 107° , anscheinend destillirbar), d. h. die beiden Begleiter des Physciols, sind im Gegensatz zu letzterem in Soda leicht löslich.

Gabriel.

Notiz über Chrysophansäure, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 284, 191—195). Schlossberger und Döpping haben 1844 aus der Rhabarberwurzel eine Säure gewonnen, die sie irrthümlich für identisch hielten mit der Chrysophansäure (Physcion) von Rochleder und Heldt (vergl. das vorige Ref.). Verf. schlägt nun vor, der aus Rhabarberwurzel erhältlichen Substanz den Namen Chrysophansäure zu lassen. Man gewinnt sie zweckmässig nicht aus dem ersten, viel Fett, Harz etc. enthaltenden, sondern aus den folgenden ätherischen Auszügen der Wurzel durch Waschen mit Alkohol, Lösen in Chloroform, Waschen mit Pottasche und Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie hat die Formel $C_{15}H_{10}O_4$, wie auch Liebermann und Fischer an sublimirter Substanz fanden, schmilzt bei 178° und wird durch kochende Jodwasserstoffsäure in hellgelbe Blätter von Chrysophanhydranthron $C_{15}H_{12}O_3$ (Schmp. ca. 196°) verwandelt.

Gabriel.

Notiz über die Pereirorinde, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 284, 195—196). Aus wirklicher Pereirorinde (Wiggers, *Pharmakognosie* 1864, 616) hat Verf. das Grissospermin erhalten. Die Rinde, die Vellosin geliefert hat (Freund und Fauvet, *diese Berichte* 28, Ref. 55), scheint keine Pereirorinde gewesen zu sein.

Gabriel.

Ueber *m*-Dichlor- und Dibrom-Indigo, von A. Baeyer und E. Wirth (*Lieb. Ann.* 284, 154—157). Aus der Dissertation von E. Wirth (Stuttgart 1883), in welcher einige der im vorangehenden Referate erwähnten Verbindungen bereits beschrieben worden sind, theilt A. Baeyer Folgendes mit: *o*-Nitro-*m*-bromcinnamylmethylketon, $Br(NO_2)C_6H_3CHCHCOCH_3$, aus dem entsprechenden Milchsäuremethylketon und Essigsäureanhydrid bereitet, bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 165.5 — 166° . *m*-Dibromindigo, aus dem genannten Milchsäuremethylketon und Natronlauge hergestellt, ist dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich, sublimirbar u. s. w. Analog bildet und verhält sich *m*-Dichlorindigo.

Gabriel.

Ueber einige Polycarbonsäuren des Trimethylens, von E. Buchner (*Lieb. Ann.* 284, 197—226). In der Einleitung (S. 197 bis 212) zu den beiden folgenden Abhandlungen bespricht Verf. die Reactionen, Darstellungsweisen und Isomerien der Trimethylenpolycarbonsäuren.

¹⁾ Nicht $C_{15}H_{12}O_4$; briefliche Mittheilung.

I. Ueber *trans*-1, 2-Trimethyldicarbonensäure (*Cyclopropan*-1, 2-dimethylidensäure, von E. Buchner und A. Papendieck (S. 212—219). Die genannte Säure, welche aus Pyrazolin-3, 5- sowie -3, 4-dicarbonester (*diese Berichte* 23, 703; 27, 1891) entsteht, zeigt folgende Eigenschaften (die in Klammern beigefügten Angaben beziehen sich auf die stereoisomere *cis*-1, 2-Trimethyldicarbonensäure): Schmp. 175° (139°), löslich in 5.14 (0.89) Th. Wasser von 19.5° (20°), destillirt unverändert (giebt beim Erhitzen das Anhydrid vom Schmp. 59°), wird durch Acetylchlorid nicht verändert (zum Anhydrid); die Resorcin-schmelze bei 150° zeigt keine Fluorescenz (grüne Fluorescenz); lässt sich umlagern in *cis*- (*trans*-) Säure; krystallisirt in monosymmetrischen Tafeln (monosymmetrischen Prismen); das Kalksalz enthält 4½ (O) H₂O; Verbrennungswärme = 479.8 (484.1) cal. — Beide Säuren sind zur Assimilation durch Mycelpilze sehr wenig geeignet. Das neutrale Silbersalz der *trans*-Säure liefert bei der Destillation nicht das zugehörige Anhydrid (*diese Berichte* 23, 706), sondern das Anhydrid der *cis*-Säure. Letztere wird durch Kalischmelze (235 bis 245°) in die *trans*-Säure umgelagert.

II. Ueber *trans*-1, 2, 3-Trimethyltricarbonsäure (*Cyclopropan*-1, 2, 3-Trimethyltrisäure), von E. Buchner und H. Witter (S. 219 bis 226). Die genannte Säure (vergl. *diese Berichte* 21, 2640; 23, 2585) schmilzt bei 220°, löst sich in 0.94 Th. Wasser von 9°, giebt die Salze (A = C₆H₃O₆): A₂Ca₃ + 8 H₂O, A₂Ba₃ + H₂O, A₂Cu₃, A Ag₃, liefert beim Erhitzen oder Destilliren sowie beim Kochen mit Acetylchlorid die Anhydridsäure, C₃H₃(C₂O₃)CO₂H, vom Schmp. 189°, und geht, wenn man den Methyl ester mit Ammoniak stehen lässt, in Dimethylesteramid, C₈H₁₁NO₅ (Schmp. 185°), über. *Cis*-1, 2-*trans*-1, 3-Trimethylentetracarbonsäure (d. i. Schacherl's Propargylentetracarbonsäure, *diese Berichte* 18, Ref. 538; vergl. auch *diese Berichte* 25, 1157) schmilzt entwässert bei 196 bis 198° unter Gasentwicklung und liefert einen Methyl ester in Prismen vom Schmp. 85° und Sdp. 205—215° bei 50 mm Druck. Gabriel.

Zur Kenntniss des Aethers, von Lassar-Cohn (*Lieb. Ann.* 284, 226—232). Um nach Boas Milchsäure im Magensaft nachzuweisen, wird letzterer mit alkoholfreiem Aether ausgezogen, der Auszug mit Wasser geschüttelt und dann verdunstet, wobei die Säure im wässrigen Rückstande bleibt und durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure nachgewiesen wird: unter diesen Umständen geht die Milchsäure in Ameisensäure und Aldehyd über; letzterer wird mit Nessler'schem Reagens, mit dem er eine rothe Fällung giebt, nachgewiesen. Die Anwendung alkoholfreien Aethers ist nöthig, weil der Alkohol bei der obigen Oxydation ebenfalls Aldehyd liefern würde. Dem Verfasser ist es nun trotz vieler Versuche (s. Orig.) nicht gelungen, einen Aether soweit zu reinigen, dass dessen wässe-

riger Auszug, in der angegebenen Weise oxydirt, nicht nach etwa 3 Minuten langem Kochen schliesslich einen rothen Niederschlag von Aldehydquecksilber gegeben hätte: Die Menge der Fällung war, obgleich die Aldehydmenge nur 0.001 pCt. betrug, doch recht stark. Ob die Spuren Aldehyd, welche aus dem auf verschiedenen Wegen (Behandlung mit alkalischer Quecksilberlösung und mit Kaliumnatriumlegirung resp. Oxydation der Verunreinigung zu Säuren und Entfernung derselben) gereinigten Aether erhalten werden, ihren Ursprung einem Alkoholgehalt oder einer anderen Verunreinigung verdanken, bleibt unentschieden.

Gabriel.

Ueber die Bildung von α -Naphtoldithiocarbonsäure, von Richard Přibram und Carl Glücksmann (*Monatsh. f. Chem.* 15, 605—613). Im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (*diese Berichte* 25, Ref. 905) haben Verff. α -Naphtholdithiocarbonsäure $C_{11}H_8OS_2$, ein dunkelgelbes Pulver, welches bei 110° unter Zerfall und Schwärzung schmilzt, durch Erhitzen von α -Naphtol und Kaliumthiocarbonat im Rohr auf 125 — 130° bereitet; Ausbeute 10 pCt. In besserer Ausbeute (ca. 70 pCt.) gewinnt man dieselbe Säure beim Erhitzen von α -Naphtol mit Kaliumxanthogenat und etwas Alkohol auf 100° ; sie entsteht ferner aus Kalium- α -naphtolat und Schwefelkohlenstoff im Rohr bei 100° . Die Reaction verläuft, wie folgt:



Gabriel.

Untersuchungen über Abietinsäure [II. Mittheilung]; von H. Mach (*Monatsh. f. Chem.* 15, 627—644). Die genannte Säure, $C_{19}H_{28}O_2$ (*diese Berichte* 26, Ref. 697) krystallisirt monoklin-hemimorph, giebt in Chloroform mit Zusatz von Essigsäureanhydrid und Vitriolöl eine purpurrothe, dann violette, blaue, schliesslich schwarze Färbung, löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe, zeigt $[\alpha]_D = -66.94$ resp. 67.34 resp. 66.66 , liefert die Salze $C_{19}H_{27}O_2K$ (Nadeln nicht ganz rein gewonnen), $(C_{19}H_{27}O_2)_2Ba$ (Pulver), $C_{19}H_{27}O_2 \cdot NH_4 \cdot C_{19}H_{28}O_2$ (Prismen), giebt bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung eine Säure $C_{10}H_{10}O_3$ (aus Benzol-Petroläther als weisses Pulver vom Schmp. 123°), und liefert mit Brom in alkalischer Lösung einen amorphen pulvrigen Körper $C_{10}H_{10}O_4$, der sich bei 130° bräunt und bei 137° unter Gasentwicklung schmilzt. Mit Pimarsäure ($C_{20}H_{30}O_2$) (aus Galipot und Colophonium di Bordeaux) ist Abietinsäure entgegen Maly's Annahme nachweislich nicht identisch. Die sogen. Metacopaïvasäure ist nicht $C_{20}H_{30}O_2$, sondern $C_{15}H_{23}OH$; sie dürfte das Anfangsglied der Cholestearine sein und wird vom Verf. Metacholestol genannt.

Gabriel.

Ueber einige Derivate des Phenylindoxazens [I. Mittheilung], von Paul Cohn (*Monatsh. f. Chem.* 15, 645—664). Verf.

hat aus dem Phenylindoxazen $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(C_6H_5):N \\ O \end{array} \right\rangle$ (*diese Berichte* 20 1498, 3291) folgende Derivate dargestellt: Die Disulfosäure, ein brauner Syrup, liefert die krystallisirten Salze ($A = C_{13}H_7NO_7S_2$): $ABA + H_2O$, APb , $ANa_2 + 2H_2O$, $AK_2 + H_2O$, und giebt bei der Kalischmelze eine bei 189° schmelzende Substanz ($C = 60.6$, $H = 3.71$ pCt.). Dibromphenylindoxazen, Nadeln vom Schmp. $148-149^\circ$. Durch Reduction des Phenylindoxazens in Alkohol mittels Natriums erhält man *o*-Kresolphénylamin $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)NH_2$, welches bei $102-103^\circ$ schmilzt, schwach aromatisch riecht, sich in Säuren und in verdünnten Laugen löst und folgende Salze bildet: $RHCl$ (Schmp. $194-196^\circ$), $R_2H_2PtCl_6$, RHJ (bei 180° erweichend), $R_2H_2SO_4$ (bei 180° erweichend), $RHNO_3 + H_2O$ (Schmp. 98°), $RC_2H_2O_4$ (Schmp. 214°) $R \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$, $R_2C_4H_6O_6$ (bei $245-250^\circ$ aufschäumend), $C_{13}H_{12}NaNO + 2H_2O$ (bei 180° erweichend); aus dem Dibenzoylderivat $C_{27}H_{21}NO_3$ vom Schmp. 176° erhält man durch Kochen mit Natronlauge das Monobenzoylproduct $C_{20}H_{17}NO_2$ vom Schmp. 208° .

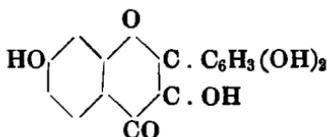
Gabriel.

Zur Kenntniss des Aethylenoxydes, von E. Roithner (*Monatsh. f. Chem.* 15, 665—682.) Zum Trocknen des Aethylenoxyds benutzt Verf. geglühten Natronkalk, nicht, wie dies früher geschehen, Chlorcalcium, weil sich dieses mit dem feuchten Aethylenoxyd zu Kalk und Aethylenchlorhydrin umsetzt. Aethylenoxyd geht mit Jodjodkalium in Jodoform, mit Piperidin in die Base $C_5H_{10}N \cdot CH_2CH_2OH$ über und verharzt, wenn man es mit Pyridin zusammenbringt; dagegen erhält man aus Pyridin und Aethylenchlorhydrin die erwartete Base, welche durch das Platinsalz $(C_7H_{10}NOCl)_2PtCl_4$ vom Schmp. 175° charakterisirt wurde. Aus Aethylenoxyd und Phenylhydrazin (im Mol.-Verhältniss 1:1 angewandt) erhielt Verf. bei 100° ein Product, dessen Hauptantheil bei $180-187^\circ$ (10 mm) siedete und annähernd der Formel $C_6H_5N_2H_2 \cdot C_2H_4OH$ entsprach. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Aethylenoxyd (4—5 Mol.) ergab sich unter gleichen Bedingungen ein Oel $C_6H_5N_2H_3 \cdot 5C_2H_4O$ (Sdp. $230-240^\circ$ bei 10 mm); dasselbe wird durch rauchende Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Ammoniak und Aethylenbromid gespalten. Aethylenoxyd und Natriumäthylat geben bei 100° ein zwischen $110-120^\circ$ bei 25 mm Druck destillirendes Product, welches mit Jodwasserstoff bei 100° in Jodäthyl und Aethylenjodid zerfällt und daher wohl einen Polyäthylenäthyläther darstellt. Aus Aethylenoxyd und Phenol (noch besser aus Aethylenchlorhydrin und Natriumphenolat) erhält man Phenylglycoläther $HO \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$ vom Sdp. 237° , welcher mit Essigsäureanhydrid bei 150° ein Monacetin $C_{10}H_{12}O_3$ (Sdp. $241-243^\circ$) liefert und Bromwasserstoff in Aethylenbromid und Phenol, mit Jodwasserstoff in Jodäthyl

und Phenol gespalten wird. Die Polymerisation des Aethylenoxydes vollzieht sich in wenigen Stunden unter dem Einfluss von etwas Kalilauge bei 50—60°. Das polymere Aethylenoxyd zeigte so geringe Siedepunktserhöhungen resp. Schmelzpunktserniedrigungen in Benzol und Eisessig, dass auf einen Complex $(C_2H_4O)_{30}$ geschlossen werden musste, überdies ergab sich in stärkeren Eisessiglösungen das Molekül kleiner als in verdünnten. Durch Jodwasserstoff wird das Polymere bei 250° völlig in Jodäthyl verwandelt.

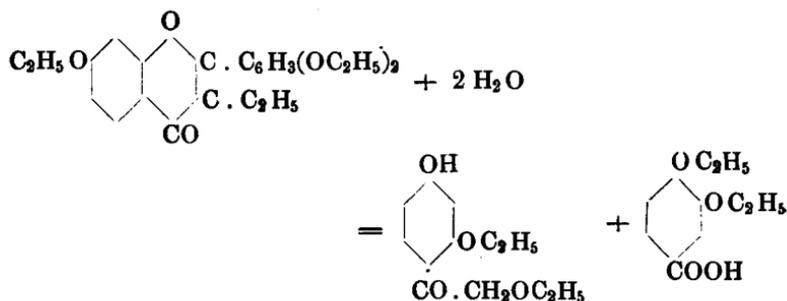
Gabriel.

Studium über Quercetin und seine Derivate; [X. Abhdlg.] von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 15, 683—699, IX. Abhdlg. vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 235). Legt man die neue, vom Verf. aufgestellte Quercetinformel $C_{15}H_{10}O_7$ zu Grunde, so zeigt sich, dass die für das sogen. Tribromquercetin $C_{24}H_{13}Br_3O_{11}$ sowohl von Liebermann und Hamburger wie vom Verf. gefundenen Zahlen noch am besten für ein Dibromquercetin stimmen: Der Bromgehalt (gef. 33.7 [L und H] resp. 33.36 [H], ber. 34.78 pCt.) nimmt beim UmkrySTALLISIREN der Substanz noch weiter ab. Die leichte Eliminirbarkeit der Bromatome dieses Körpers sowie des Tribromphloroglucins hatte den Verf. bereits früher schliessen lassen, dass erstere Verbindung das Brom im Phloroglucinreste enthalte. Nun hat sich gezeigt, dass die Bromderivate der echten Phloroglucinäther sehr stabil sind (vgl. d. folg. Ref.); somit musste auch Dibromtetraäthylquercetin (gelbe Nadeln vom Schmp. 169—173°) weniger zersetzlich sein; dies ist thatsächlich der Fall; bemerkenswerth ist, dass die in letzt erwähnter Substanz enthaltene Hydroxylgruppe sich nicht acetyliren lässt. Constitution der Quercetinderivate. Nach den früheren Versuchen des Verf. (vergl. d. früheren Jahrg. d. Ber.) ist Quercetin ein Hydroxyfisetin und Rhamnetin ein Monomethyläther des Quercetins. Im Fisetin waren nachgewiesen die Reste $(OH)_2C_6H_3.CO$ — und $(OH)C_6H_3(COCH_2.OH)O$ —; soll aus diesen Resten Fisetin entstehen, so muss Wasser austreten, versucht man nun eine Constitutionsformel aufzustellen, so kommt man immer auf xanthonähnliche Gebilde, und doch schienen letztere ausgeschlossen, da Xanthonderivate im Gegensatz zu den Quercetinderivaten gegen Kali viel beständiger sind. Neuerdings hat aber v. Kostanecki (*diese Berichte* 26, 2901) im Chrysin ein Xanthonderivat aufgefunden, welches hinsichtlich des Verhaltens gegen Kali zwischen Euxanthon und Quercetin steht: Verf. stellt demnach folgende Formel auf



Fisetin.

Die Zersetzung der Tetraäthylfisetins zu Diäthylfisetol und Diäthylprotocatechusäure wird, wie folgt, ausgedrückt :



Bei der Oxydation des Aethylfisetols wurden Diäthylprotocatechusäure und Aethylresorecyglyoxylsäure ($\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} : \text{OH} : \text{OC}_2\text{H}_5$, = 1 : 2 : 4) vom Schmp. 65—66° erhalten. Gabriel.

Einwirkung von Alkalien auf bromirte Phloroglucinderivate, J. Herzig und J. Pollak (*Monatsh. f. Chem.* 15, 700—704.) Im Gegensatz zum Tribromphloroglucin sind Bromderivate echter Phloroglucinäther z. B. Tribromdiäthylphloroglucin (Schmp. 62° bis 64°) und Tribromtriäthylphloroglucin (Schmp. 102—104°) gegen kochende Alkalilauge beständig. Letzteres geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr auf 140° in Tribromdiäthylphloroglucin über. Bei der Darstellung des Diäthylphloroglucins (*diese Berichte* 17, 2098) tritt als Nebenproduct reichlich Phloroglucid $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$ auf. Gabriel.

Ueber das Verhalten der Kalksalze einiger aromatischer Aethersäuren bei der trockenen Destillation, von E. Hübner (*Monatsh. f. Chem.* 15, 719—738). Aus den vorliegenden Untersuchungen von Goldschmidt und Herzig, H. Meyer, W. Heinisch und H. Arnstein (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 627) lässt sich schliessen, dass bei der trockenen Destillation der Kalksalze solcher Säuren, welche wie Anissäure, Veratrumsäure etc. ein Alkyloxy in *para*-Stellung zum Carboxyl enthalten, der Ester der betr. Säure auftritt; die Bildung eines solchen fand dagegen nicht statt, als die Gruppen in *meta*-Stellung zu einander standen (Dimethyl-*o*-resorecyssäure). Verf. hat die nämliche Reaction an der *m*-Methoxybenzoesäure, ferner an einigen *o*-Alkyloxysäuren studirt. 1. *m*-Methoxybenzoesäure liefert bei der Destillation ihres Kalksalzes Anisol, Phenol und *m*-Methoxybenzoesäuremethylester vom Sdp. 236—238°. 2. Methylsalicylsäure gab bei analoger Behandlung Phenol, Anisol, Methylsalicylsäure und deren Methylester. 3. β -Kresotinsäure (*o*-Homosalicylsäure) ($\text{CO}_2\text{H} : \text{OH} : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 3$), welche bei 163—164° schmilzt und die Salze $\text{A}_2 \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}_2 \text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{A} \text{CH}_3$

(Sdp. 232—233°) und A. C₂H₅ (Sdp. 242—243°) liefert, wurde zunächst in den Methylester und dann durch Kali und Jodmethyl in (unreinen) *o*-Kresotinmethyläthersäuremethylester C₆H₃(CO₂CH₃)(OCH₃)CH₃ (Sdp. 241—242°) verwandelt und aus diesem durch Verseifen und Reinigung durch das Kalksalz die *o*-Kresotinmethyläthersäure vom Schmp. 85° bereitet. Letztere giebt ein Baryumsalz mit 3½ H₂O und liefert, als Kalksalz destillirt, *o*-Kresol, *o*-Kresolmethyläther (?) und *o*-Kresotinmethyläthersäuremethylester. — 4. Methoxynaphtoësäure (OCH₃:CO₂H = α:β), aus dem zugehörigen Methylester (Sdp. 223—225° bei 60 mm Druck) bereitet, schmilzt bei 127°; ihr Kalksalz liefert bei der Destillation α-Naphtol, Naphtolmethyläther, und anscheinend nicht den Methylester der Säure.

Gabriel.

Ueber den Phenyläther des Glycolaldehyds, von C. Pomeranz (*Monatsh. f. Chem.* 15, 739—746). Das Acetal des Glycolaldehydphenyläthers C₆H₅OCH₂CH(OC₂H₅)₂ wird aus einer alkoholischen Lösung von Phenolnatrium und Monochloracetal durch 8stündiges Erhitzen auf 200° als Flüssigkeit vom Sdp. 257° gewonnen, und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und darauf folgende Dampfdestillation das Hydrat des Glycolaldehydphenyläthers (Phenoxyacetaldehyds) C₆H₅O.CH₂COH + H₂O in aromatisch riechenden Krystallen vom Schmp. 38°, welches Silberlösung reducirt, durch Silberoxyd in Phenoxylessigsäure verwandelt wird und durch Destillation unter Luftverdünnung den wasserfreien Aldehyd (Sdp. 118—119° bei 30 mm Druck) ergibt. Letzterer verwandelt sich nach mehreren Tagen in eine Gallerte und liefert ein Hydrazon (aus Alkohol Prismen vom Schmp. 86°) und ein Oxim (aus Ligroïn Prismen vom Schmp. 95°), aus dem man durch Essigsäureanhydrid das Phenoxyacetonitril vom Sdp. 239—240° gewinnt (vergl. d. folg. Ref.).

Gabriel.

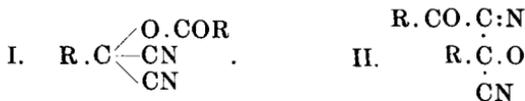
Ueber das Verhalten des äthylglycolsäuren Kalkes bei der trockenen Destillation, von W. H. Gintl (*Monatsh. f. Chem.* 15, 803—806). Während bei der Destillation des alkyloxyl-benzoësäuren Kalksalzes in der Regel der entsprechende Alkylester der Säure und nie Keton erhalten wird (vergl. die vorige Abhdlg. von Hübner) bildet sich bei der Destillation von äthylglycolsäurem Kalk (C₂H₅OCH₂CO₂)₂Ca nicht der Ester, sondern neben Alkohol der bereits bekannte Diäthyläther des Dioxyacetons (C₂H₅OCH₂)₂CO vom Sdp. 189—194°.

Gabriel.

Bildung von Propyltartronsäuren aus den Dibutyryldicyaniden, von K. Brunner (*Monatsh. für Chem.* 15, 747—774; vgl. diese Berichte 26, Ref. 372). Die genannten Dicyanide wurden aus Normal- resp. Isobuttersäureanhydrid und Cyankalium oder Cyansilber- oder Cyanquecksilber-Kalium nicht in krystallisirtem Zustande, sondern nur als Oel erhalten und so der Verseifung unterworfen.

1. Aus der rohen Normalverbindung (10 g) wurde unter Anwendung von 10 g verdünnter Schwefelsäure¹⁾ neben Butyrylformamid vom Schmp. 107° das dimoleculare Amid, $C_{10}H_{18}O_4N_2$, (aus Chloroform resp. Alkohol in Säulen vom Schmp. 150°), und daraus durch Behandlung mit Kalilauge die Propyltartronsäure (2-Pentanolensäure-2-methylsäure) $C_2H_5CH_2C(OH)(CO_2H)_2$ gewonnen; durch das krystallisirte, wasserfreie Bleisalz gereinigt, krystallisirt letztere in wasserhaltigen monoklinen Tafeln $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, welche bei 52—56° schmelzen, an der Luft verwittern und bei der Destillation in Kohlensäure und (anhydrisirte) α -Oxyvaleriansäure zerfallen.

2. Die Verseifung des rohen, aus Isobuttersäureanhydrid gewonnenen Cyanids liefert, je nachdem die angewandte 95 procentige Schwefelsäure mit 4 oder mit 8 ccm Wasser versetzt war, wesentlich monomoleculares oder wesentlich dimoleculares Isobutyrylameisensäureamid. Ersteres schmilzt bei 106—107° (nicht 125—126°, Moritz, *diese Berichte* 14, 523), krystallisirt in quadratischen Blättchen, und giebt mit Salzsäure erwärmt Isobutyrylameisensäure, welche als Silbersalz, $C_5H_7O_3Ag$ (Krystallkörner), und Phenylhydrazon, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, (aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 129° unter Zerf.) charakterisirt wurde. Aus dem Hydrazon wird durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure anscheinend Skatol erhalten. Das dimoleculare Isobutyrylameisensäureamid, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 148°, und wird durch heisse Salzsäure verseift zu Isopropyltartronsäure, $(CH_3)_2CHC(OH)(CO_2H)_2$, welche durch das Salz $C_6H_7O_5Cu_{13} + H_2O$, (Nädelchen) gereinigt, Krystallkörner vom Schmp. 149° (unter Zerf.) darstellte und bei 150° in Kohlensäure und α -Oxyisovaleriansäure (2-Methyl-3-butanol-4-säure) vom Schmp. 83° (Ba-Salz- $(C_5H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$) zerfällt. Die Constitution der dimolecularen Säurecyanide drückt Verf. durch die Formel I aus, während Bouveault die Formel II vorgeschlagen hat:



Gabriel.

Ueber das Cinchotenin, von F. Ratz (*Monatsh. f. Chem.* 15, 787—802). Die Base wird durch Oxydation des Cinchoninbisulfats mit Chamäleon bereitet und nach der von Skraup (*Ann.* 197) angegebenen Methode abgeschieden. Durch Behandlung mit Natriumäthylat und Jodäthyl, besser durch Einwirkung von Alkohol und Salzsäure erhält man daraus den Aethyläther, $C_{18}H_{19}(C_2H_5)_2N_2O_3$, vom Schmp. 210.5°, welcher ein Chlorhydrat, $C_{18}H_{19}(C_2H_5)_2N_2O_3$.

¹⁾ 72 g Vitriolöl auf 13 ccm Wasser enthaltend.

2 HCl (Zersetzungspunkt 231—232°) und ein Platinsalz (Zersetzungspunkt über 200°) liefert und die Jodäthylate, $C_{18}H_{19}(C_2H_5)_2N_2O_3 \cdot C_2H_5J$ (lichtgelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 212—213°) und $[C_{18}H_{19}(C_2H_5)_2N_2O_3]_2 \cdot 3 C_2H_5J$ (hochgelbe Nadeln vom Schmp. 183° u. Zerf.) giebt; letzteres zerfällt durch heisses Wasser in das Monojodäthylat und in ein Dijodäthylat, $C_{18}H_{19}(C_2H_5)_2N_2O_3 \cdot 2 C_2H_5J + H_2O$, in tief gelben Prismen vom Zersetzungspunkt 154°. Das Aethylcinchotenin reagirt nicht mit Salpetersäure. Cinchotenin liefert mit Acetylchlorid ein ätherunlösliches, schwach gelbliches, krystallinisches Pulver, $C_{18}H_{19}(C_2H_5O)_2N_2O_3 \cdot 2 HCl$, vom Schmp. 183—184° (u. Zerf.) und mit Benzoylchlorid ein amorphes Pulver $C_{18}H_{19}(C_7H_5O)_2N_2O_3 \cdot HCl + H_2O$, vom Schmp. 197° u. Zerf. und giebt mit Essigsäureanhydrid complexe Producte; es nimmt Jodwasserstoff additionell nicht auf, somit muss die im Cinchonin enthaltene Doppelbindung durch die Oxydation zu Cinchotenin gelöst worden sein. Gabriel.

Ueber ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins, von B. Jeiteles (*Monatsh. f. Chem.* 15, 807—820). Durch Erhitzen von Isochinolin mit rauchender Schwefelsäure auf 200° wird hauptsächlich jene der von Hoogewerff und van Dorp dargestellten Monosulfosäuren erhalten, deren Barytsalz in Nadeln anschiesst. Daraus wurde das Natriumsalz bereitet, getrocknet und mit wasserfreiem gelben Blutlaugensalz (2 Th.) im Wasserstoffstrom destillirt, wobei Cyanisochinolin, C_9H_6NCN , überging. Dies krystallisirt aus Wasser in gelblichen Nadeln vom Schmp. 135° und liefert mit Salzsäure bei 150—160° salzsaure Isochinolincarbonsäure, $C_9H_6NCO_2H \cdot HCl + 2 H_2O$, (Nadeln); die freie Säure, $C_{10}H_7NO_2$, löst sich sehr schwer in Wasser, bildet gelbliche Nadeln, schwärzt sich bei 247—250°, schmilzt bei 272°, giebt ein Nitrat in Nadeln, welches bei 218—220° unter Zerfall schmilzt und dessen gelbliche Lösung grün fluorescirt (während die röthliche Lösung des Chlorhydrates bläuliche Fluorescenz zeigt), liefert ein Platinsalz in gelben Nadeln, ein Pikrat vom Schmp. 212—213° und ein blaues krystallinisches Kupfersalz, und wird durch Chamäleon in neutraler Lösung bei 100° zu Hemimellithsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$ (1 : 2 : 3) oxydirt, so dass das Carboxyl der Isochinolincarbonsäure sich in *ortho*- oder in *ana*-Stellung zum Stickstoff befindet. Bei anderen Oxydationen zwischen 60—80° wurde eine Säure (Phtalimidcarbonsäure?), welche bei 100° sinterte, bei 110—130° unter Gasentwicklung schmolz, bei 180° wieder erstarrte, um dann bei 225° (Phtalimid?) wieder zu schmelzen, gewonnen; daneben schien Cinchomeronsäure aufzutreten. Gabriel.

Ueber ein Product der Einwirkung von Stickoxyd auf Natriumäthylat, von G. W. Mac Donald und O. Masson (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 944—949). Dieselbe Säure, welche Traube

(*diese Berichte* 27, 1507) durch Einleiten von Stickoxyd in eine Natriumäthylat enthaltende alkoholische Acetonlösung erhalten hat und welche er als Methylendiisonitramin bezeichnet, haben Verff. unter Weglassen des Acetons erhalten. Sie fassen die Säure, von der sie noch eine Anzahl von Salzen dargestellt hatten, als Methylendi-hydroxynitrosamin, $\text{CH}_2(\text{N} \cdot \text{NO} \cdot \text{OH})_2$, auf, welche Auffassung namentlich durch die Beobachtung gestützt wird, dass das Natriumsalz der Säure die Liebermann'sche Nitrosylreaction giebt. Schotten.

Derivate des Tetramethylens, von W. H. Perkin jun. (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 950—978). Wenn man an Stelle des unreinen, bei 138° schmelzenden Amids der Tetramethylencarbonsäure (*diese Berichte* 21, 2695) das reine, bei 152 — 153° schmelzende mit Brom und Natronlauge behandelt, so erhält man fast glatt Tetramethylenamin, Sdp. 82° . Salpetrige Säure verwandelt das Amin in Hydroxytetramethylen, Sdp. 123° , welches letztere von rauchender Bromwasserstoffsäure nur zu einem kleinen Theil in Bromtetramethylen, Sdp. 104° , in der Hauptsache aber unter Oeffnung des Rings in ein bei 173 — 174° siedendes Dibrombutan umgewandelt wird. Mit diesem Dibrombutan ist dasjenige identisch, welches man durch Reduciren von Aldol mit Natriumamalgam und Behandeln des Productes mit Bromwasserstoff erhält. Chlorphosphor verwandelt das Hydroxytetramethylen in Chlortetramethylen, Sdp. 85° , und alkoholische Jodkaliumlösung dieses letztere in Jodtetramethylen, Sdp. 138° . Die Versuche, dieses Jodid durch Reduction in Tetramethylen, durch Erhitzen mit Chinolin unter Abspaltung von Jodwasserstoff in Dihydrotetren, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ überzuführen, sind misslungen. Wird Tetramethylendicarbonsäureanhydrid mit Brom und Phosphor behandelt und das Product mit Wasser, so resultirt nur

Cis-Dibromtetramethylendicarbonsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$;

eine Transform konnte wenigstens nicht beobachtet werden. Die Cis-Säure schmilzt bei 202 — 205° und scheint dabei in ihr Anhydrid überzugehen, welches man durch Destillation der Säure unter vermindertem Druck und Umkrystallisiren aus Essigsäureanhydrid als bei 103° schmelzende Prismen erhält. Die Säure liefert einen bei 88° schmelzenden Dimethylester. Alkalien, alkalische Erden und organische Basen spalten aus der Dibromtetramethylendicarbonsäure Bromwasserstoff und Kohlensäure ab und liefern so Bromdihydrotetrencarbonsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$, Schmp. 121 — 122° . Von dieser Säure aus durch eine weitere Abspaltung von Bromwasserstoff zu einer Tetrencarbonsäure, $\begin{matrix} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{CH} : \text{C} \cdot \text{COOH} \end{matrix}$, zu gelangen, ist nicht

geglückt. (Wegen der Nomenclatur vergl. *Journ. chem. Soc.* 1890, 1, 214). Mit trockenem Brom verbindet sich die Bromdihydotetren-carbonsäure zu $\alpha\beta_2$ -Tribromtetramethylencarbonsäure. Digerirt man den oben genannten, bei 88° schmelzenden Dibromtetramethylencarbonsäuremethylester mit einer alkoholischen Jodkaliumlösung, so erhält man durch Elimination von zwei Bromatomen den Dihydotetrendicarbonsäuremethylester, Schmp. $44-46^\circ$, der von alkoholischer Kalilauge zu Dihydotetrendicarbonsäure, $C_2H_4 \cdot C_2(COOH)_2$, Schmp. 178° , verseift wird. Das durch Erhitzen der Säure hergestellte harzige Anhydrid wird durch Wasser zunächst in eine jener Säure isomere Säure verwandelt. Der bei 88° schmelzende Dibromester lässt sich durch alkoholische Kalilauge auch direct in Dihydotetrendicarbonsäure überführen; diese Säure resp. ihr Ester entsteht aber nicht, wenn man statt des Dimethylesters die freie Dibromtetramethylencarbonsäure mit alkoholischem Kalihydrat oder Jodkalium behandelt.

Schotten.

1, 2-Pentamethylencarbonsäure, von E. Haworth und W. H. Perkin jun. (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 978—987). Bei der Einwirkung von Brom und Phosphor auf das Anhydrid von cis-Pentamethylencarbonsäure entsteht wegen reichlicher Verkohlung nur wenig Dibrompentamethylencarbonsäure, Schmp. 183 bis 184° . Alkalien spalten sie in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Bromdihydropentencarbonsäure, $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CBr \\ CH_2 \cdot C \cdot COOH \end{matrix}$,

Schmp. 130° , welche sich mit Brom zu Tribrompentamethylencarbonsäure verbindet. Wird der nur als ein Oel erhaltene Dimethylester der Dibrompentamethylencarbonsäure in alkoholischer Lösung mit Jodkalium erwärmt und das Product verseift, so resultirt Dihydropentencarbonsäure, Schmp. 178° . — Die trans-Pentamethylencarbonsäure lässt sich durch fünfundzwanzig Minuten langes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid überführen; dieses geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in das bei 73° schmelzende Cis-Anhydrid über.

Schotten.

Ueber substituirte Pimelinsäuren, von A. W. Crossley und W. H. Perkin jun. (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 987—995). Der aus Natriumäthylmalonsäureester und $\omega\omega_1$ -Chlorbrompropan dargestellte ω -Chlorpropyläthylmalonsäureester liefert in alkoholischer Lösung mit Natriummalonsäureester digerirt, den öligen Aethylpentantetracarbonsäureester. Wird die aus diesem durch Hydrolyse mit alkoholischem Kali hergestellte Säure auf 200° erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure ab und liefert die nur als Oel erhaltene Aethylpimelinsäure, $COOH \cdot CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_2 \cdot COOH$. Von dieser Säure ist der ölige Diäthylester und das krystallisirte, bei

145° schmelzende Aethylpimelinsäuredianilid dargestellt worden. Die Aethylmethylpimelinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, Schmp. 78°, wurde auf folgende Weise hergestellt: Aus Natriumäthylmalonsäureester und Chlormethoxypropan wurde Methoxypropyläthylmalonat dargestellt, dieses verseift, die Säure durch Abspaltung von Kohlensäure in Methoxypropyläthylelessigsäure übergeführt, diese durch Bromwasserstoff in Brompropyläthylelessigsäure und der Ester der letzteren durch Behandlung mit Natrium-methylmalonsäureester in Aethylmethylpentantricarbonsäureester. Der letztere wird verseift und behufs Abspaltung von Kohlensäure auf 200° erhitzt.

Schotten.

Ueber Homologe der Butantetracarbonsäure und der Adipinsäure, von Bevan Lean (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 995—1023). Der aus Aethylenchlorid und Natriummalonsäureester hergestellte Butantetracarbonsäureester $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{COOC}_2\text{H}_5]_2)_2$ liefert bei der Verseifung immer neben Butantetracarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure Butantricarbonsäure. Aus dem Ester wurde durch Behandlung mit Natriumäthylat und Jodmethyl der Dimethylbutantetracarbonsäureester, Schmp. 54°, dargestellt. Dieser wird von Alkalien zu der Dimethylbutantetracarbonsäure verseift, von concentrirter Schwefelsäure indess unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure zu den bereits bekannten zwei isomeren Dimethyladipinsäuren. Der Diäthylbutantetracarbonsäureester, Schmp. 93—94°, liefert bei der Verseifung mit Alkalien die in Wasser nur wenig lösliche, sich bei 207° zersetzende Diäthylbutantetracarbonsäure. Diese Säure zerfällt bei der Zersetzung in Kohlensäure und zwei isomere Diäthyladipinsäuren, eine bei 136° schmelzende und eine in Wasser und anderen Lösungsmitteln viel leichter lösliche, bei 51—53° schmelzende. Bei der Behandlung mit Natriumäthylat und Cetyljodid liefert der Butantetracarbonsäureester den bei 69.5° schmelzenden Dicetylbutantetracarbonsäureester. Die nicht krystallisirte, seifige Dicetylbutantetracarbonsäure zerfällt bei etwa 150° in Kohlensäure und zwei isomere Dicetyladipinsäuren, die gegen 43°, bezw. 33° schmelzen. Die aus dem Dibenzylbutantetracarbonsäureester, Schmp. 126°, dargestellte Dibenzylbutantetracarbonsäure, Schmp. 166°, liefert bei der Zersetzung zwei isomere, bei 211—213, bezw. bei 152° schmelzende Dibenzyladipinsäuren. Die Dibenzylbutantetracarbonsäure verhält sich Basen gegenüber nur als zweiwerthige Säure, während sich die anderen substituirtten Butantetracarbonsäuren bei der Titration mit Phenolphthalein als Indicator als vierbasisch, mit Lakmus als zweibasisch erweisen. Dimethyl- und Diäthylbutantetracarbonsäure geben ein Tetrasilbersalz, die Dicetyl- und die Dibenzylsäure nur ein Disilbersalz.

Schotten.

Ueber die Chlorirung des Anilins, von J. J. Sudborough (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 1028—1031). Bei der Chlorirung von 50 g Anilin in einer Lösung von Chloroform wurden erhalten: 30 g symmetrisches Trichloranilin (1, 2, 4, 6; $\text{NH}_2 = 1$), 2 g 2,4-Dichloranilin, 5 g *p*-Chloranilin, ca. 25 g unverändertes Anilin. Die aus dem Trichloranilin durch Diazotiren, Behandeln mit Kaliumkupfercyanid und Hydrolysiren mit Salzsäure hergestellte Trichlorbenzoesäure, Schmp. 160° , lässt sich, wie alle bisher untersuchten trisubstituirten Benzoesäuren, mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern. Das Trichlorbenzoylchlorid, ein stechend riechendes Oel, Sdp. 275° , lässt sich zehn Minuten lang mit Wasser kochen, ohne mehr als eine Spur Salzsäure zu liefern. Es lässt sich auch ohne Zersetzung mit Alkohol erwärmen. Diese Beständigkeit zeigen vermuthlich alle Säurechloride, in denen beide Ortho-Stellungen substituirt sind. Schotten.

Ueber Corydalin. IV, von J. Dobbie und A. Lauder (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 17—35). Das spezifische Drehungsvermögen (α)_D des Corydalins, in einer alkoholischen Lösung bestimmt, ist + 309.5 bis 311° . In wässriger Lösung mit Braunstein und Salzsäure chlorirt liefert es ein Monochlorcorydalin, $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ClNO}_4$, Schmp. 188—191°. Bei der Oxydation des Corydalins mit Kaliumpermanganat entsteht neben der Corydalinsäure (*diese Berichte* 27, Ref. 260) eine Hemipinsäure, die einen wechselnden, meist aber bei $174\text{—}175^\circ$ liegenden Schmelzpunkt zeigte, eine bei 156° schmelzende stickstoffhaltige Säure und eine beim Fällen der genannten Substanzen mit Bleiacetat in Lösung bleibende, bei 175° schmelzende krystallisirte Substanz, die als Corydalin, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{OCH}_3)_2\text{O}$, angesprochen wird. Bei der Behandlung der Corydalinsäure mit Jodwasserstoff entsteht neben der loc. cit. schon erwähnten Corydalsäure eine zweite stickstofffreie Säure, anscheinend Protocatechusäure. Die Corydalsäure, die im reinen Zustand bei $178\text{—}180^\circ$ schmilzt, dürfte nicht die früher angegebene Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8$ haben, sondern $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$. Neben diesen beiden Säuren wurde eine stickstoffhaltige Säure aufgefunden. Nach diesen Erfahrungen scheint das Corydalin ähnlich constituirt zu sein, wie das Papaverin, Hydrastin und Narcotin, mit der Abweichung, dass der Benzolring direct, anstatt durch Vermittlung eines Kohlenstoffatoms, mit dem Chinolinring verbunden ist.

Schotten.

Die Alkaloide von Corydalis cava; Corybulbin, von J. Dobbie und A. Lauder (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 25—30). Das zuerst von Freund und Josephi (*diese Berichte* 26, Ref. 866) beobachtete Corybulbin, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_4$, Schmp. $238\text{—}240^\circ$, ist fast unlöslich in Wasser und in Aether, mässig löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heissem Benzol. Die alkoholische Lösung reducirt in der Wärme Silbernitrat. Hydro-

chlorid, $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl$, saures Sulfat, Platinsalz und Jodmethylat sind leicht und gut krystallisierende Verbindungen. Die Behandlung des Corybulbins mit Jodwasserstoff nach Zeisel ergibt, dass es drei Methoxylgruppen enthält. In einer Tabelle sind die wichtigsten Eigenschaften der bisher aus *Corydalis cava* isolirten fünf Alkaloide (Bulbocapnin, Corycavin, Corydalin, Corytuberin, Corybulbin) zusammengestellt.

Schotten.

Ueber den gelben Farbstoff von *Sophora japonica*, von Ed. Schunck (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 30—32). Das Sophorin ist nach der vorliegenden Untersuchung, entgegen der Annahme Försters (*diese Berichte* 15, 214), identisch mit dem Rutin, dem Glycosid der Gartenraute.

Schotten.

Ueber die Wechselwirkung von 1, 2-Diketonen und primären Aminen der Formel $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$, von F. Japp und W. B. Davidson (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 32—47). Werden Benzil und Benzylamin zusammen auf 100° erhitzt, so bildet sich Tetraphenylazin (Ditolanazotid), $C_{28}H_{20}N_2$, Schmp. 247° , und Benzyllophin, $C_{28}H_{22}N_2$, eine schwache Base, Schmp. 165° . Wird bei der Reaction noch Chlorzink angewendet, so entsteht ausser den beiden genannten Basen noch Dibenzyllophoniumchlorid, $C_{35}H_{29}N_2 Cl$, Schmp. 253° . Alkoholische Kalilauge verwandelt das Chlorid in Dibenzyllophoniumhydroxyd, Schmp. 170° . Dieses vereinigt sich mit einem und mit zwei Molekülen Benzoësäure zu einem Mono- und einem Dibenzoat, mit Salpetersäure zu einem, ebenfalls krystallisirten, Nitrat. Benzyllophin und Dibenzyllophoniumchlorid lassen sich auch aus Lophin und Benzylchlorid darstellen. Aus Benzil und Aethylamin in Gegenwart von Chlorzink und Alkohol bildet sich bei 120° im Rohr das N-äthyl-diphenyl- μ -methylimidazol, $C_{18}H_{18}N_2$, Schmp. 125° , welches sich auch aus dem Diphenylmethylimidazol und Jodäthyl darstellen lässt. Phenanthrenchinon und Methylamin vereinigen sich, mit absolutem Alkohol im Rohr erhitzt, zu N-methyldiphenylenimidazol, $C_{16}H_{12}N_2$, Schmp. 188° ; Phenanthrenchinon und Benzylamin beim Erhitzen mit Chlorzink zu Diphenylen- μ -phenyloxazol, $C_{21}H_{13}NO$, Schmp. 202° . — Die hier gewonnenen Resultate stimmen mit den von Zincke und Hof (*diese Berichte* 12, 1644) angegebenen nicht vollkommen überein.

Schotten.

Eine neue Methode der Darstellung von Dihydroxyweinsäure und die Benutzung dieser Säure als Reagens auf Natron, von H. J. H. Fenton (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 48—50). Wird die durch Oxydation der Weinsäure hergestellte, *diese Berichte* 28, Ref. 186 beschriebene Säure in Eisessiglösung mit Brom behandelt, so bildet sich gemäss der Gleichung $C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O + Br_2 = C_4H_6O_8 + 2HBr$ die von Kekulé (*Lieb. Ann.* 221, 253) aufgefundene Dihydroxywein-

säure. Die Säure fällt Natron aus seinen Lösungen und gestattet den Nachweis noch bei einem Gehalt von weniger als 1 pCt. Aus dem Natronsalz erhält man die freie Säure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Suspension.

Schotten.

Ueber isomere Dinitrodiazoamidobenzole und ihre Schmelzpunkte, von R. Meldola und F. W. Streatfeild (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 50—53). Als Schmelzpunkte von Dipara-, Dimeta- und Diortho-Dinitrodiazoamidobenzol werden 228° , 194° und 196° festgestellt. Das letztere, bisher nicht beschriebene, *o*-Dinitrodiazoamidobenzol wurde durch Behandeln einer kalten Eisessiglösung von *o*-Nitroanilin mit festem Natriumnitrit hergestellt. Es ist gegen Säuren beständiger als die Isomeren und lässt sich nicht so leicht alkyliren, wie diese.

Schotten.

Ueber das ätherische Oel des Hopfens, von A. Chapman (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 54—63). Durch Destillation unter 50 bis 60 mm Druck wurden 3 Fractionen gewonnen: 1. ein unter 50 mm bei $86-89^{\circ}$, unter gewöhnlichem Druck grösstentheils zwischen 166 und 171° siedendes Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$. Der letztere Kohlenwasserstoff wird als Tetrahydrocymol angesprochen. Ein derartiges Gemisch von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ haben Andres und Andréeff auch im russischen Pfefferminzöl aufgefunden; sie betrachten $C_{10}H_{18}$ als ein Menthen oder ein Naphtylen (*diese Berichte* 25, 609). In der 2. Fraction, Sdp. ca. 150° , wird Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, vermuthet. Die 3. Fraction, welche fast zwei Drittel des Ganzen ausmacht, ist ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, Sdp. $166-170^{\circ}$ unter 60 mm Druck (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 596—597). Ein Molekül des Kohlenwasserstoffs nimmt in Chloroformlösung vier Atome Brom auf. Das Bromid ist ölig, ebenso wie das Hydrochlorid $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$. Das Nitrosochlorid ist krystallisirt und zersetzt sich erst bei $164-165^{\circ}$; das aus dem Nitrosochlorid und Piperidin hergestellte Nitrolpiperid schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 153° . Beim Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure liefert das Sesquiterpen keinen Alkohol; es ist danach weder identisch mit dem Cubeben, noch mit dem Caryophyllen des Nelkenöls (*diese Berichte* 25, Ref. 860); es erhält den Namen Humulen.

Schotten.