

**Gemischte Doppelhaloide von Antimon und Kalium**, von Ch. H. Herty (*Americ. Chem. Journ.* 16, 490—499). Wenn aus der Vereinigung des Alkalisalzes eines Halogens mit einem Metallsalze eines anderen Halogens, wie Atkinson (*diese Berichte* 16, 1677) behauptet, wohl definirte chemische Verbindungen hervorgehen, so ist zu erwarten, dass dasselbe Salz gebildet wird, wenn das Verhältniss des einen Componenten zu dem anderen eine geringe Veränderung erfährt. Es wurden Lösungen bereitet, welche gleiche Gewichte Antimon und Kalium, dagegen verschiedene Gewichtsmengen Chlor und Brom enthielten. Dieselben wurden bei 35° neben Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Zuerst schied sich etwas Chlor- und Bromkalium aus, dann folgten citronengelbe bis farblose Krystalle, welche in Wasser Antimonoxysalze absetzten. Je reicher die Lösungen an Brom waren, desto mehr waren sie und die daraus abgechiedenen Krystalle gefärbt. Die Zusammensetzung der Krystalle war verschieden und folgte der Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Lösungen. Man hatte also Mischungen der einfachen Halogenantimonite. Nach Poggiale krystallisirt aus Lösungen, welche 3 KCl auf SbCl<sub>3</sub> enthalten, das Doppelsalz SbCl<sub>3</sub> · 3 KCl. Als Verf. Lösungen von dieser Zusammensetzung bei 35° krystallisiren liess, erhielt er sechsseitige farblose Krystalle, welche dem von Saunders beschriebenen Doppelsalze Sb<sub>10</sub>Rb<sub>23</sub>Cl<sub>53</sub> glichen und in der That die Zusammensetzung 10 SbCl<sub>3</sub> · 23 KCl besaßen. Aus der in gleichem Verhältniss gemischten Lösung der Bromide wurden schöne gelbe durchsichtige Krystalle 10 SbBr<sub>3</sub> · 23 KBr in orthorhombischen Formen erhalten. — Nach Atkinson wird aus der von ihm beschriebenen Verbindung SbCl<sub>3</sub> · 3 KCl 1½ H<sub>2</sub>O bei 300° alles Antimonchlorid verflüchtigt. Auch diese Angabe konnte nicht bestätigt werden.

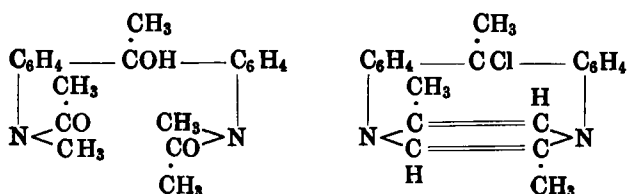
Schertel.

---

### Organische Chemie.

**Ueber eine neue Reihe von Farbstoffen**, von C. Friedel (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1028—1038). 30 g Methylacetanilid werden mit 18 g Phosphoroxchlorid in einem 120° warmen Oelbade so lange erhitzt, als noch Chlorwasserstoff in beträchtlichen Mengen entweicht und das Reactionsproduct in Wasser gegossen. Es löst sich zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche, mit Natriumcarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung versetzt, sich fuchsinroth färbt und einen Niederschlag liefert, welcher auf Zusatz von Chlor-

natrium noch reichlicher wird. Dieser Niederschlag, nach dem Absaugen der Flüssigkeit mit Benzol gewaschen und dadurch von Methylanilin befreit, löst sich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln, welche blauen Reflex zeigen und, wenn sie sehr dünn sind, rothes Licht hindurchlassen. Wird die Lösung auf einem Uhrglase rasch verdampft, so bleibt eine goldkäferfarbige Haut. Die Analyse der Krystalle giebt Zahlen, welchen die Formel  $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$  entspricht. Das Benzol, welches zum Waschen des Rohproductes verwendet wird, enthält nur Methylanilin. Die Bildung des neuen Körpers wird in folgender Weise erklärt. Der Chlorwasserstoff, welcher durch die entwässernde Wirkung des Phosphoroxchlorides entbunden wird, wirkt auf ein Mol. Methylacetanilid unter Bildung von Methylanilin und Chloracetyl. Dieses reagirt auf ein zweites Mol. Methylacetanilid, wodurch Acetylmethylacetanilid entsteht. Dieser Acetonkörper vermag sich mit einem dritten Methylacetanilid zu condensiren und ein Carbinolderivat des Methyl-diphenylmethans zu bilden. Da das Endproduct sauerstofffrei ist, so muss das Carbinol sein Oxyhydril gegen Chlor umtauschen und gleichzeitig wirken die Sauerstoffatome beider Acetylgruppen auf die Methylene. Die beiden letzten Glieder der Reactionsreihe lassen sich durch folgende Formeln darstellen.



Bei der Reaction entweichen 5 g Chlorwasserstoff, die Gleichung:

$$3 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{POCl}_3 = \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \\
 + \text{PO}_4\text{H}_3 + 2 \text{HCl} \text{ erfordert } 4.89 \text{ g.}$$

Die analysirte Verbindung enthält neben dem Chloratome, welches die Stelle des Oxyhydrils vertritt, noch ein Molekül Chlorwasserstoff an Stickstoff gebunden. Versetzt man den rothen Farbstoff mit einem Ueberschusse von Salzsäure, so löst er sich unter Entfärbung und hinterlässt beim Abdampfen blassgelbe Krystalle des Salzes  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{HCl}$ . Die Rosafarbe schwacher Lösungen des Farbstoffes wird selbst durch Kohlensäure zum Verschwinden gebracht. — Natriumsulfit vereinigt sich mit dem Farbstoffe zu einer metallisch glänzenden, goldgelben, aus rhomboïdalen Blättchen bestehenden Verbindung, welche sich in warmem mit Salzsäure angesäuertem Wasser farblos, in heissem Alkohol mit violetter Farbe löst. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SO}_3$ . Mit Benzoëssäure, Salpetersäure und Essigsäure wurden krystallische Salze erhalten, welche ebenfalls Farbstoffe sind.

Kocht man das Sulfit sehr lange Zeit mit Salzsäure, während man einen Luftstrom hindurchleitet, so entweicht schweflige Säure, aber niemals vollständig. Die rothgelbe Lösung giebt mit Alkalien rothe Niederschläge, welche aus Alkohol in kleinen orangegelben Prismen krystallisiren. Dieselben stellen das Oxyd  $(C_{20}H_{19}N_2)_2O + 4H_2O$  dar. Bei  $100^\circ$  verliert es 3 Mol. Wasser; das letzte Molekül lässt sich nur schwierig austreiben. Löst man die orangefarbige Verbindung in Salzsäure, so erhält man durch langsame Verdunstung farblose, anscheinend klinorhombische Prismen. Die Oxydverbindung entsteht auch, wenn man das Sulfit mit Schwefelsäure kocht; man erhält dann beim Verdunsten hübsche rechteckige farblose Blättchen, die im Exsiccator eine rosa Farbe annehmen, aber an der Luft durch Wasseraufnahme wieder verlieren. Auch in Lösung bei  $160^\circ$  wird die Verbindung rosa gefärbt. Das lufttrockene Salz hat die Zusammensetzung  $(C_{20}H_{19}N_2)_2O \cdot 4SO_4H_2 \cdot 8H_2O$ . Durch die verdünnten Säuren wird der Chlorwasserstoffäther des Carbinols zerlegt und in Oxyd verwandelt. Durch geeignete Behandlung des Oxydes mit Phosphor-pentachlorid wird der fuchsinrothe Farbstoff wieder gewonnen. Die orangefarbige Substanz ist nicht als wahrer Farbstoff zu betrachten. Wird der rothe Körper mit Zinkstaub destillirt, so geht eine nach Pyridin riechende Flüssigkeit über, welche die Zusammensetzung  $C_{20}H_{24}N_2$  oder  $C_{20}H_{22}N_2$  besitzt und ein entsprechendes Chloroplatinat bildet. Der Körper ist sehr veränderlich, so dass ihm die Formel der ungesättigten Verbindung zukommen dürfte; er stellt eine mehr oder weniger mit Wasser gesättigte Leukobase des Farbstoffes dar. Der rothe Farbstoff ist als Chlorhydrat des Dimethyldiazino-methyl-diphenylchloromethans, die orangefarbige Substanz als Oxyd des Dimethyldiazino-methyldiphenylmethyls zu betrachten.

Schertel.

Ueber einige Derivate der Campholsäure, von Guerbet (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 610 — 618.) (Vergl. diese Berichte 27, Ref. 752).

Campholsäureanhydrid,  $\begin{matrix} C_{10}H_{17}O \\ C_{10}H_{17}O \end{matrix} > O$ . Man erhält diese Verbindung, wenn man gleiche Aequivalente wohl getrockneter Campholsäure und Essigsäureanhydrid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im Oelbade erhitzt. Man destillirt dann die Essigsäure ab und giesst, sobald die Temperatur im Kolben auf  $240^\circ$  gestiegen ist, den Inhalt in Wasser, worin er fest wird. Die mit Natronlauge und Wasser gewaschene Masse wird aus Aether krystallisirt und in dicken farblosen Krystallen erhalten. Aus kochendem Alkohol krystallisirt sie in feinen Nadeln. In Wasser ist die Verbindung völlig unlöslich. Sie schmilzt bei  $56^\circ$  und siedet unter 20 mm Druck bei  $209 - 210^\circ$ . Durch Kochen mit absolutem Alkohol wird sie langsam in Campholsäureäthylester verwandelt. Durch kochende wässrige Kalilauge wird

das Anhydrid sehr langsam, durch alkoholisches Kali rasch gelöst. Campholsaures Silber und Campholylchlorid geben gleichfalls Campholsäureanhydrid. Erhitzt man das Anhydrid mit gesättigter Ammoniaklösung in geschlossener Röhre auf 100°, so bildet sich das bei 79° bis 80° schmelzende Amid. Das auf gleichem Wege erhaltene Campholsäureanilid krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 91° schmelzen. Campholsäurehydrazid bildet farblose perlmutterglänzende Krystalle, welche bei 171° schmelzen. — Campholylchlorid wurde von Kachler durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campholsäure erhalten. Nimmt man genau gleiche Moleküle beider Verbindungen, so wird die Ausbeute schlecht wegen secundärer Bildung von Campholen, vermuthlich in Folge der Einwirkung geringer Mengen gebildeter Phosphorsäure auf Campholylchlorid bei der Destillation. Man nehme deshalb einen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid (270 g PCl<sub>5</sub> auf 200 g der Säure). — Campholylcyamid, aus Campholylchlorid und Cyansilber erhalten, ist eine weisse, nach Campher riechende Verbindung, welche aus Aether in dicken rectangulären Tafeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 33° und siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 227°. Schon schwache Kalilösung zerlegt es in der Kälte in Campholat und Cyan-

kalium. — Dicumpholyl,  $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O} \\ \cdot \\ \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O} \end{matrix}$ , entsteht durch Einwirkung von gepulvertem Natrium auf Campholylchlorid unter Petroläther. Die reine Verbindung bildet schöne citronengelbe Krystalle, welche bei 90° schmelzen und bei 330—335° mit theilweiser Zersetzung sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in Chloroform und in Petroläther. Die Analyse und die Gefrierpunktsbestimmung führten zu der oben gegebenen Molecularformel. Das Dicumpholyl wird nicht verändert, wenn man es mit alkoholischer Kalilösung oder mit rauchender Salzsäure auf 150° erhitzt, Phosphorpentachlorid ist selbst bei 148°, seinem Siedepunkte, ohne Wirkung. Es verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin und reagirt nicht mit alkoholischem Ammoniak. — In ätherischer Lösung wird Dicumpholyl durch feuchtes Natriumamalgam reducirt. Die anfänglich gelbe Lösung wird langsam entfärbt und hinterlässt dann beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher nach einigen Tagen krystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man kleine prismatische Blättchen, welche bei 50° schmelzen. Die neue Substanz stellt einen Alkohol dar, von der

Formel  $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH} \\ \cdot \\ \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O} \end{matrix}$ , welcher unlöslich in Wasser, aber leicht löslich

in Alkohol, Aether und Benzol ist. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird der Alkohol in den Aether C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O) verwandelt. Derselbe bildet kleine farblose, bei 54° schmelzende Nadeln

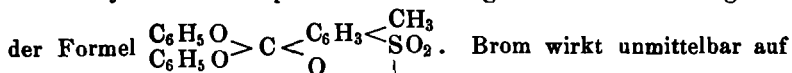
und giebt durch Verseifung wieder den Alkohol. Wird der Alkohol mit Chromsäure, welche in Eisessig gelöst ist, oxydirt, so entsteht wieder Dicumpholyl. Die Bildung des Alkohols aus Dicumpholyl und die Entstehung des letzteren durch Oxydation des Alkohols sprechen dafür, dass man das Dicumpholyl als ein Diketon zu betrachten habe.

Schertel.

**Reduction von Paranitrobenzoesäure in schwefelsaurer Lösung durch Elektrolyse**, von A. A. Noyes und A. A. Clement (*Americ. Chem. Journ.* 16, 511—513). Durch eine warme Lösung von 12 g Paranitrobenzoesäure in 100 ccm conc. Schwefelsäure wurde 24 Stunden lang ein Strom von 1 Ampère geleitet. Als Reductiionsproduct wurde Paramidophenolsulfonsäure erhalten (vergl. *diese Berichte* 26, 990, 1844 und 2816).

Schertel.

**Untersuchungen über die Sulfonylphthalaine.** Phthalaine der *o*-Sulfonylphthaloylsäure, von James A. Lyman (*Americ. Chem. Journ.* 16, 513—523). Phenolparamethylsulfonylphthalain,  $C_{20}H_{18}O_5S + 3H_2O$ . Ein Molekül *o*-Sulfonylphthaloylsäure mit 2 Mol. Phenol erhitzt giebt ein schwarzes harzartiges festes Product, aus welchem durch das übliche Verfahren das Phthalain rein erhalten wird. Dasselbe ist ein dunkelrothes amorphes Pulver, welches in Alkohol, Aether und Chloroform sowie in warmem Eisessig schwach löslich ist und beim Abkühlen der erwärmten Lösungen sich in Flocken ausscheidet. Aus der wässrigen, etwas Phenol enthaltenden Lösung schied sich das Phthalain, nachdem es einige Wochen in bedeckter Schale langsamer Verdunstung überlassen war, in Gruppen kleiner kurzer gelber Prismen aus, welche an der Luft einen grünen Schein annehmen. Die Analyse des amorphen Productes ergab Uebereinstimmung mit der Formel



die Verbindung unter Bildung eines Dibromsubstitutionsproductes, welches von Alkalien mit tief blauer Farbe gelöst wird; in grösserer Verdünnung erscheint die Lösung grünlich. Die Haut wird durch dieselbe dauernd blau gefärbt. Die Schwierigkeit der Reindarstellung verbinderte, zu entscheiden, ob die Verbindung zweifach oder dreifach gebromt sei. Mit Phosphorpentachlorid entstand ein Product von nicht aufgeklärter Constitution. — Als man 1 Mol. *o*-Sulfonylphthaloylsäure auf 2 Mol. Brenzcatechin wirken liess, erhielt man als Endproduct ein schwarzes Pulver, dessen Analyse auf eine Verbindung hindeutete, welche acht Brenzcatechinreste enthält. — Einwirkung auf Resorcinol. Wird *o*-Sulfonylphthaloylsäure (1 Mol.) mit 2 Mol. Resorcinol erhitzt, so entsteht ein Phthalain mit 4 Resorcinolresten. Ist das Verhältniss der Säure zum Resorcinol wie 1 : 4 oder 1 : 6, so entsteht das Hexaresorcinolparamethylsulfonylphthalain. Dasselbe ist

ein dunkelrothes idioelektrisches Pulver, welches sich in Alkalien mit rother Farbe und stark grüner Fluorescenz löst. Versuche, die Verbindung krystallisirt zu erhalten, blieben ergebnisslos. Die Analysen stimmten zur Formel  $C_{44}H_{30}O_{10}S \cdot 3 H_2O$ . Das Wasser kann bei  $200^{\circ}$  noch nicht ausgetrieben werden. — Durch Einwirkung von 1 Mol. Säure auf 8 Mol. Resorcinol wurde ein Phtalein gewonnen, welches der Analyse zufolge acht Resorcinolreste zu enthalten scheint. Brom verwandelt das Product in eine dem Eosin ähnliche Verbindung. — Mit Hydrochinon wurde eine braune Substanz erhalten, welche als Tetrahydrochinonparamethylsulfonphtalein gedeutet wird. — Einwirkung auf Pyrogallol. Aus der Reaction von 1 Mol. *o*-Sulfoparatoluylsäure auf 2 Mol. Pyrogallol geht eine Verbindung hervor, deren procentische Zusammensetzung mit Paramethylsulfongallein,  $C_{20}H_{16}O_9S$ , übereinstimmt. Dasselbe ist ein blauschwarzes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver. Verdünnte Lösungen haben gelbe Farbe, welche durch einen Tropfen Alkali schön himmelblau wird. Durch Umrühren wird die Lösung purpurfarbig, in stärkerer Concentration fast schwarz, während ruhigem Stehen an der Luft wird sie dagegen farblos und setzt einen braunen Niederschlag ab. Mit 4 Mol. Pyrogallol entsteht wahrscheinlich Hexapyrogallolparamethylsulfongallein. Schertel.

Orcinsulfonphtalein, von J. E. Gilpin (*Americ. Chem. Journ.* 16, 528—530). Lässt man *o*-Sulfobenzoëssäure (1 Mol.) auf 2 Mol. Orcin einwirken, so erhält man Diorcinsulfonphtalein als dunkelrothes Pulver, welches von Alkalien mit rother Farbe und grüner Fluorescenz gelöst wird. Daneben scheint auch ein Phtalein mit vier Resorcinresten zu entstehen. Schertel.

Ueber die Parachlormetasulfobenzoëssäure und einige ihrer Abkömmlinge, von H. M. Ullmann (*Americ. Chem. Journ.* 16, 530—544). Beim Kochen von Saccharin mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure beobachtete Verf. in dem aufsteigenden Kühler öfters die Erscheinung eines flüchtigen Productes, welches in weissen flockigen Massen sich ansetzte und mit dem condensirten Wasser zurückfloss, in welchem es unlöslich ist. Die weisse Masse besteht aus *p*-Chlorbenzoëssäure und kann aus den unlöslichen Rückständen durch Destillation mit Wasserdampf rein erhalten werden. Die Säure kann auch direct aus Saccharin, welches mit einer Mineralsäure versetzt ist, mittels Wasserdampf destillirt werden. Sie ist also wahrscheinlich im Saccharin in Form eines Salzes vorhanden, bisher jedoch übersehen worden; auch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen findet sich noch nirgends erwähnt. Die *p*-Chlorbenzoëssäure aus käuflichem Saccharin stimmt in allen Eigenschaften mit der aus *p*-Chlortoluol gewonnenen überein. Sie wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Säuren in weissen Flocken gefällt und sublimirt in Nadeln, welche bei  $234^{\circ}$

schmelzen. Das Calciumsalz krystallisirt in baumartig verwachsenen Krystallen mit 3 Mol. Wasser. — Der Versuch, *p*-Chlorbenzoësäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Sulfaminbenzoësäure zu gewinnen — als Mittelglied entsteht *p*-Chlorbenzonnitril — lieferte nur schwache Ausbeute. Dagegen gelang die Darstellung aus *p*-Chlortoluol nach der etwas veränderten Methode Emmerlings. Ein Kolben von vier Liter Inhalt wird mit drei Liter destillirtem Wasser, 150 g Kaliumpermanganat und 50 bis 70 ccm *p*-Chlortoluol beschiebt, mit einem aufsteigenden Kühler verbunden und 12 bis 15 Stunden lang auf kochendem Wasserbade erwärmt. Die Farbe des Permanganates ist dann verschwunden. Das überschüssige *p*-Chlortoluol wird durch Wasserdampf überdestillirt, die Lösung filtrirt, nach der Abkühlung mit Schwefelsäure angesäuert und die unlösliche *p*-Chlorbenzoësäure von der in Wasser löslichen *o*-Chlorbenzoësäure getrennt. Aus der Lösung und den Waschwassern lässt sich die *o*-Chlorbenzoësäure gewinnen; die derselben beigementen Antheile der *p*-Chlorbenzoësäure werden durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. — Parachlormetasulfobenzoësäure ist bereits von Th. Cölln und C. Böttiger (*diese Berichte* 9, 758, 1247) untersucht worden ohne Aufklärung der Constitution. Die Säure, nach dem Verfahren der genannten Chemiker dargestellt, krystallisirte aus Wasser in langen Nadeln von der Zusammensetzung  $C_6H_3Cl \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_3H \end{matrix} + 3H_2O$ . Das Baryumsalz ist dimorph, es bildet sowohl Tafeln als auch schwammige baumförmig verwachsene Formen. Die zuerst genannte Gestalt ist die gewöhnliche, die zuletzt genannte entsteht bei langsamer Verdunstung concentrirter Lösungen bei niedriger Temperatur. In beiderlei Formen enthält das Salz 3 Mol. Wasser. — Enthielte die Säure die Sulfogruppe in der Orthostellung zur Carboxylgruppe, so müsste sie bei geeigneter Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak das Sulfid liefern. Daraus dass dieses nicht erfolgt, wird geschlossen, dass die Sulfogruppe sich in Metastellung befindet. — Cölln und Böttiger haben durch Behandlung des parachlormetasulfobenzoësauren Natriums mit Phosphorpentachlorid eine Mischung zweier Chloride erhalten, welche sie als  $C_6H_3Cl \begin{matrix} \text{SO}_3Cl \\ \text{COOH} \end{matrix}$  und  $C_6H_3Cl \begin{matrix} \text{SO}_3H \\ \text{COCl} \end{matrix}$  betrachten. Verf. löste die Chloride in Aether, liess die Lösung in einem Strome trockner Luft rasch verdunsten, um Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen und behandelte den Rückstand mit trockenem, 70—80° warmem Ligroïn. Die Lösung setzt nach der Concentration auf dem Wasserbade das Dichlorid  $C_6H_3Cl \begin{matrix} \text{COCl} \\ \text{SO}_3Cl \end{matrix}$  in Flocken ab, welches aus Aether in Nadeln krystallisirt und bei 42—43° schmilzt. In ätherischer Lösung erleidet es langsam eine Veränderung. — Das in

Ligroin unlösliche Monochlorid wird aus ätherischer Lösung in Nadeln krystallisirt erhalten, die bei 163—167° schmelzen. Sie enthielten noch geringe Mengen des Dichlorides. — Behandelt man die Mischung beider Chloride mit überschüssigem Ammoniak, so geht das Diamid in Lösung und wird daraus durch Säuren gefällt. Aus heissem Wasser krystallisirt es in schönen nadelförmigen Krystallen, die bei 233° schmelzen. Cöllen und Böttinger beschrieben dieselbe Verbindung als Ammoniumsalz des Amides. Dasselbe giebt aber mit kaltem Natron kein Ammoniak ab. Das Ammoniumsalz des Monamides wurde nicht rein erhalten; es scheint weit löslicher zu sein als das Diamid. — Das Dianilid krystallisirt in Nadeln, welche bei 219—220° schmelzen.

Schertel.

Ueber die aliphatischen Aldehyde, von L. Henry (*Compt. rend.* 120, 837—840). Verf. hat eine Anzahl von Iminen aus aliphatischen Aldehyden und primären Aminen der Grenzreihe dargestellt und constatirt, dass sowohl die Bildungsenergie, wie auch die Neigung der Imine, sich zu polymerisiren, mit steigendem Moleculargewicht abnimmt. Ein Vergleich der Siedepunkte der Imine von der Formel  $(C_n H_{2n}) : N \cdot (C_{n+1} H_{2n+1})$  mit denjenigen der entsprechenden Amine von der Formel  $(C_n H_{2n+1}) \cdot NH \cdot (C_{n+1} H_{2n+1})$ , welche letztere sich durch ein Plus von 2 H von ersteren unterscheiden, zeigt sehr annähernde Uebereinstimmung beider Verbindungsgruppen; die Imine sieden wenig niedriger als die Amine. Die beiden isomeren Imine  $R_1 \cdot CH : N \cdot R_2$  und  $(R_2 - H) : N \cdot CH_2 \cdot R_1$  besitzen übereinstimmende Siedepunkte.

Täuber.

Einwirkung der Halogene auf Brenzcatechin, von H. Cousin (*Compt. rend.* 120, 840—842). Lässt man etwas weniger als die für 3 Mol. berechnete Menge Chlor in Eisessiglösung auf eine Lösung von 1 Gewichtstheil Brenzcatechin in 9 Th. Eisessig und 1.5 Th. Chloroform in der Kälte einwirken, so entsteht ein Trichlorbrenzcatechin, welches durch Eindampfen der Lösung und Zusatz von Wasser zum Rückstande isolirt werden kann. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_6 H_3 Cl_3 O_2 + H_2 O$  und den Schmp. 104—105°; im Vacuum über Schwefelsäure verliert es  $\frac{1}{2} H_2 O$  und schmilzt dann bei 134—135°. Durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Brenzcatechin in Eisessig wird ein Dibrombrenzcatechindibromid gewonnen, das die Formel  $C_6 H_4 Br_2 O_2$  und den Schmp. 92—93° besitzt.

Täuber.

Ueber das Trocknen der Fettsubstanzen im Allgemeinen und ihre Umwandlung in elastische, dem Linoxyn analoge Substanzen, von Ach. Livache (*Compt. rend.* 120, 842—845). Verf. hat durch Versuche constatirt, dass alle Fettsubstanzen ohne Ausnahme einer ähnlichen Umwandlung in elastische, trockne Substanzen fähig sind, wie das Leinöl und die sogenannten trocknenden



Oele überhaupt. Während aber diese die Fähigkeit, zu trocknen, schon an und für sich besitzen und diese Fähigkeit durch Kochen mit oder ohne sauerstoffabgebenden Substanzen nur erhöht wird, erlangen die übrigen, an und für sich nicht trocknenden Fettsubstanzen die Eigenschaft, in linolynähnliche Substanzen überzugehen, erst durch längeres Erhitzen an der Luft oder mit Bleiglätte etc. auf bestimmte Temperaturen.

Täuber.

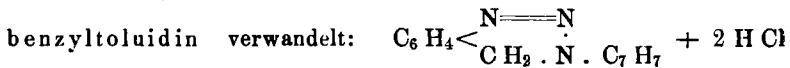
**Ueber Einwirkung von Cyanessigsäureäthylester auf Mononitrodiazobenzolsalze**, von P. W. Uhlmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 217—234). Ganz ähnlich, wie es Krückeberg (*diese Berichte* 27, Ref. 393) für andere Diazosalze gezeigt hat, vereinigen sich auch die Chloride der drei Nitrodiazobenzole mit grosser Leichtigkeit und in guter Ausbeute in alkoholischer Lösung mit Cyanessigäther unter Abspaltung von Salzsäure. Die so erhaltenen Rohproducte geben mit alkoholischem Kali schön krystallisirte Kalisalze, von denen das der Metaverbindung orangefarbig, in Lösung dunkelgelb, das der Orthoverbindung braunviolet, in Lösung congoroth, und das der Paraverbindung braunviolet und in Lösung violetroth gefärbt erscheint. Werden die alkoholischen Lösungen dieser Kalisalze mit starken Mineralsäuren gefällt, so besitzen die dabei abgeschiedenen Körper, die  $\alpha$ -Verbindungen, andere Eigenschaften als diejenigen, die  $\beta$ -Verbindungen, welche durch Kohlensäure aus den genannten Kalisalzen in Freiheit gesetzt werden; sie zeigen also ganz das Verhalten der von Krückeberg beschriebenen Körper. Da aus dem Kalisalz, welches aus der durch Einwirkung von *m*-Diazonitrobenzol auf Cyanessigester entstehenden rohen Verbindung erhalten wird, leicht ein in Nadeln vom Schmp. 148—149° aus Alkohol anschliessender Aethyläther gewonnen werden kann und dieser durch Zerlegung mit Salzsäure bei 120—130° in Aethylmetanitranilin (Schmp. 61—63°) übergeht, so liegen in den genannten Condensationsproducten keine Diazoverbindungen mehr vor, sondern statt ihrer handelt es sich bei ihnen um Hydrazoverbindungen, bei deren Entstehung ein Wasserstoffatom an den Stickstoff gewandert ist:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{NCl} + \text{H}_2\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$ . Der  $\alpha$ -*p*-Nitrophenylhydrazoncyanessigester schmilzt bei 168° und geht wenig oberhalb seines Schmelzpunktes in die stabilere  $\beta$ -Verbindung über (Schmp. 184°), welche aus Benzol in seideglänzenden, gelben Blättchen erscheint, und verhältnissmässig leicht aus der  $\alpha$ -Verbindung entsteht, schon wenn diese mit Benzol gekocht wird. Daher kann die letztere nicht aus heissem Benzol umkrystallisirt werden, sondern wird zur Reinigung in gelinder Wärme in einem Gemenge von Alkohol und Benzol gelöst und durch Ligroin gefällt.  $\alpha$ -*m*-Nitrophenylhydrazoncyanessigester ist etwas beständiger als die  $\alpha$ -*p*-Verbindung und kann aus Benzol umkrystallisirt werden. Beim Schmelzen

(136—137°) verwandelt er sich in die  $\beta$ -Verbindung (Schmp. 124—125°), welche sich hier wie in der  $p$ -Reihe vom  $\alpha$ -Körper auch durch erheblich grössere Löslichkeit in Benzol unterscheidet. Aus beiden Isomeren entsteht dasselbe Kalisalz, welches in der Metareihe ausser in die oben erwähnte Aethylverbindung auch in eine Benzoylverbindung, weisse Blättchen vom Schmp. 174—175°, und mit Hülfe von Chlorkohlenoxyd in die Carbonylverbindung  $\text{CO} \left[ \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{N} : \text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2$ , glänzende, braune Nadeln vom Schmp. 141—142°, übergeführt wurde.  $\alpha$ -*o*-Nitrophenylhydrazoncyanessigester krystallisirt aus Benzol in schuppenartigen Krystallen vom Schmp. 116° und geht erst beim Erhitzen auf 160° in die  $\beta$ -Verbindung über, welche grosse monokline Prismen vom Schmp. 146° bildet; diese ist im Gegensatz zu den beiden vorgenannten  $\beta$ -Verbindungen in Benzol wesentlich schwerer löslich als die  $\alpha$ -Verbindung.

Foerster.

Zur Kenntniss der *o*-Amidobenzylamine [I. Mittheilung], von M. Busch (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 257—284). Die Arbeit ist eine Fortsetzung der in (*diesen Berichten* 28, Ref. 238) referirten Mittheilung. Werden 2 Mol. *o*-Nitrobenzylamin mit 1 Mol. Benzylchlorid bei Anwesenheit der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol gekocht, so entsteht *o*-Nitrodibenzylamin,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  neben *o*-Nitrotribenzylamin,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , welches bei Abwesenheit von Alkohol fast als einziges Reactionsproduct entsteht. Beide Basen trennt man auf Grund der Thatsache, dass das Chlorhydrat der letzteren durch Wasser zerlegt wird, das der ersteren aber nicht; diese bildet gelbe Prismen vom Schmp. 56°, jene bleibt auch in der Winterkälte flüssig. Auch das *o*-Amidodibenzylamin ist flüssig, sein beständiges Chlorhydrat giebt mit Natriumnitrit des Benzyl- $\beta$ -phenylhydrotriazin, glänzende Nadeln vom Schmp. 91°; seine Salze mit Mineralsäuren sind gegen Wasser beständig. — *o*-Amidobenzylanilin (vergl. *diese Berichte* 23, 2193; 25, 448; 27, 3239) wird am besten dargestellt, indem man *o*-Nitrobenzylanilin in der 10-fachen Menge Eisessig löst, die doppelte Menge Zinkstaub ganz allmählich einträgt, indem man die Temperatur zwischen 15—20° hält und die dabei erhaltene Lösung in die doppelte Raummenge Wasser giesst; das sich ausscheidende Oel, welches aus Phenylindazol besteht, wird schnell abfiltrirt und aus dem Filtrat krystallisirt nunmehr, zumal nach dem Abstumpfen der freien Säure, die Amidobase aus. Ihre Diacetylverbindung (Schmp. 124°) ist das von Paal und Krecke (*diese Berichte* 24, 3053) beschriebene Acetamidobenzylacetanilid. *o*-Nitrobenzylanilin giebt mit Benzolsulfonchlorid *o*-Nitrobenzylanilidophenylsulfon (Schmp. 143°), welches nicht durch Zinkstaub und Eisessig, wohl aber durch Zink und Salzsäure zur Amidoverbindung (Schmp. 139—140°) reducirt werden kann; letztere

wird bei 130° durch alkoholische Salzsäure in Benzolsulfanilid und *o*-Amidobenzylalkohol bezw. dessen Aethyläther gespalten. Die vom *o*-Amidobenzylanilin sich ableitenden Phenylketo- und Phenylthio-tetrahydrochinazoline sind schon früher (*diese Berichte* 25, 2856) beschrieben; jenes wird durch Permanganat zu 3-Phenyldiketotetrahydrochinazolin, Nadeln vom Schmp. 272°, oxydirt, dieses lässt sich leicht in 1-Methyl-3-phenylthiotetrahydrochinazolin, derbe wasserhelle Krystalle vom Schmp. 92°, überführen. Diese methyilirte Verbindung bildet im Gegensatz zu der nicht methyilirten eine starke Base. — *o*-Amidobenzylparatoluidin (*diese Berichte* 23, 2189 und 25, 450) giebt einen ähnlichen Phenylsulfonabkömmling wie die homologe Anilinverbindung (s. o.): das von jenem sich ableitende *p*-Tolyl- $\beta$ -phenyldihydrotriazin zersetzt sich leicht unter Abgabe von Stickstoff, durch conc. Salzsäure wird es bei 110° in *o*-Chlorbenzyltoluidin verwandelt:



=  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{C} \text{H}_2 \text{NH} \end{array} \text{C}_7\text{H}_7$ , HCl + N<sub>2</sub>. Wird salzsaures *o*-Nitrobenzyltoluidin in alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, so geht es in sein Nitrosamin (Schmp. 80°) über, welches bei der Reduction (*diese Berichte* 27, 2897) mit schlechter Ausbeute in *o*-Amidobenzyl-*p*-tolylhydrazin, Nadeln vom Schmp. 66°, übergeht. — *o*-Amidobenzyl-*o*-toluidin wurde ganz wie *o*-Amidobenzylanilin dargestellt; das dabei zuerst ausfallende Oel enthält *o*-Tolyldiazol, (Schmp. 80—81°), welches durch Alkohol aufgenommen wird, neben *o*-Azobenzyl-*o*-toluidin (Schmp. 160°), welches in Alkohol schwer löslich ist. Aus dem Filtrat von diesem zunächst aus der rohen Reaktionsflüssigkeit durch Wasser gefällten Oels scheidet sich auf Alkalizusatz das *o*-Amidobenzyl-*o*-toluidin aus. Ein Triazin liess sich aus ihm bisher nicht gewinnen; *o*-Tolylketotetrahydrochinazolin bildet Blättchen vom Schmp. 189—190°, *o*-Tolylthiotetrahydrochinazolin flache Nadeln vom Schmp. 202°. Letzteres geht durch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Alkohol und bei 150° in ersteres, durch Permanganat in *o*-Tolyldiketotetrahydrochinazolin (Schmp. 241—242°) über. Durch Natrium konnte das Thiochinazolin nicht, wie in anderen Fällen, in das Tetrahydrochinazolin reducirt werden; es entstand gleich *o*-Amidobenzyl-*o*-toluidin. — *o*-Amidobenzylacetamid (*diese Berichte* 23, 2812) wurde bei 0° mit Natriumnitrit in Acetyl- $\beta$ -phenyldihydrotriazin übergeführt, welches in kochendem Alkohol Stickstoff abspaltet, bei 60° aber aus diesem Lösungsmittel in grossen Blättern vom Schmp. 136—138° krystallisirt; aus seiner alkoholischen Lösung wird ein in Blättchen anschliessendes Platinsalz erhalten, welches bei 90° verpufft. Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure entwickelt die Base Stickstoff und giebt *o*-Chlorbenzyl-

acetamid (Schmp. 79—80°), indem offenbar der Ring des Triazins zunächst unter Bildung einer Diazoverbindung aufgespalten wurde. Auch in Abwesenheit freier Säuren verhält sich dieses Triazin in alkoholischer Lösung ganz wie eine Diazoverbindung, indem sie bei schwachem Erwärmen mit  $\beta$ -Naphthol, Dimethylanilin oder *m*-Phenylendiamin zu gut krystallisirenden, gelben Azofarbstoffen zusammentritt. *o*-Amidobenzylbenzamid giebt ein dem acetylrten Triazin sehr ähnliches Benzoyl- $\beta$ -phenylhydrotriazin (Schmp. 114—115°), und zwar entstehen beide Basen in guter Ausbeute. Das Benzoyltriazin giebt mit conc. Halogenwasserstoffsäuren ziemlich glatt *o*-Chlor-, *o*-Brom- und *o*-Jodbenzylbenzamid (Schmp. 116—117°, 134° bezw. 154°), mit verdünnter Salzsäure gekocht, aber geht es in *o*-Oxybenzylbenzamid über, welches der Lösung durch Ausäthern entzogen wird und aus Essigäther in Nadeln mit dem Schmp. 139—140° krystallisirt. Auch das Benzoyltriazin giebt sehr leicht mit  $\beta$ -Naphthol, mit Dimethylanilin oder mit *m*-Phenylendiamin intensiv gefärbte, schön krystallisirte Verbindungen, von denen die aus  $\beta$ -Naphthol entstehende durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in *o*-Amidobenzylbenzamid und Amidonaphthol gespalten wird, ganz wie es die aus ihrer Entstehung abgeleitete Formel  $\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$  verlangt.

Foerster.

Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Aethylendiphenylsulfons und Aethylenditolylsulfons nebst Mittheilungen über das Verhalten von Merkaptiden gegen Halogenalkylene, von R. Otto (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 285—315). Nach der Otto'schen Synthese (vergl. *Journ. f. prakt. Chem.* 30, 171 und 321, und *diese Berichte* 23, 1832) wurde aus Propylenbromid und benzolsulfonsaurem Natrium ein Propylen-diphenylsulfon dargestellt; es krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in Nadelchen vom Schmp. 116° und wird ähnlich dem Aethylendiphenylsulfon beim Erwärmen mit zehntelnormaler Kalilauge in benzolsulfinsaures Kalium und einen Phenylsulfonpropylalkohol gespalten, welcher aus Aether in Nadeln vom Schmp. 46° krystallisirt. Dieser Alkohol giebt bei Behandlung mit Natriumamalgam sulfinsaures Natrium und normalen Propylalkohol, er ist daher als Phenylsulfonnormalpropylalkohol anzusprechen und nach der Gleichung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{K} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  entstanden. Mit Benzoylchlorid giebt dieser Alkohol einen bei 71 bis 72° schmelzenden Benzoësäureester. Propylen-diparatolylsulfon entsteht ganz wie das vorerwähnte Phenylsulfon und schmilzt bei 143—144°. Da die höheren Homologen des Aethylendibromids mit benzolsulfinsaurem Natrium nur sehr schwierig Sulfone bilden, wurde versucht, jene Alkylenbromide zunächst mit Hilfe von Merkaptiden in Sulfide zu verwandeln und diese dann zu Sulfonen zu oxydiren.

Hierbei ergab sich aber, wie in *diesen Berichten* (28, 1051) schon mitgetheilt ist, dass der Vorgang hierbei im Sinne folgender Gleichung verlief:  $C_n H_{2n} Br_2 + 2 Na SR = 2 Na Br + R_2 S_2 + C_n H_{2n}$ , also unter Bildung von Disulfiden und Abspaltung von Alkylenen. Dies wurde für Isobutylbromid, Pseudobutylbromid, Amylenbromid und Hexylenbromid beobachtet und zwar, gleichgültig ob man die Natriummerkaptide von Phenyl-, Toly- oder Aethylmercaptan oder auch deren Bleimerkaptide zur Anwendung brachte. Dabei wurden die Disulfide meist nahezu in der theoretischen Menge erhalten, während von den Alkylenen manchmal nur ein Theil aufgefangen werden konnte, vermuthlich wegen Zersetzung des anderen Theiles. Vielleicht entstehen mit Hülfe der Bleimerkaptide unter Umständen Spuren der den Bromiden entsprechenden Thioäther. Ganz anders als die Alkylenbromide verhalten sich Chloride, in welchen 2 Cl an einem C haften. Chloracetal und Propyldenchlorid wurden im Rohr mehrere Stunden mit Natriumphenylmerkaptid auf 120° erhitzt. Dabei entstanden chlorfreie, schwefelhaltige Oele, welche jedenfalls die den genannten Chloriden entsprechenden Thioäther waren. Aehnlich fand ja E. Fromm, dass aus Methylchlorid Dithiophenylmethan entsteht, welches Verf. krystallisirt mit dem Schmp. 40° erhielt. Vergl. hierzu auch *diese Berichte* 27, 3055.

Foerster.

Ueber das Vorkommen des Orthocumaraldehydmethyläthers im Cassiaöl, von J. Bertram und R. Kürsten (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 316—325). Bei der Rectification einer grossen Menge Cassiaöles zeigte sich im Nachlaufe ein krystallinischer Körper, welcher wahrscheinlich mit dem von Rochleder 1850 im gleichen Oel beobachteten Cassiastearopten übereinstimmt. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus  $\frac{1}{2}$  Theil Alkohol umkrystallisirt, wobei grosse sechsseitige, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Tafeln vom Schmp. 45—46° und dem Sdp. 160—161° (bei 12 mm Quecksilberdruck) erhalten wurden. Der Körper hat die Zusammensetzung  $C_{10} H_{10} O_2$  und ist ein Aldehyd, sein Hydrazon schmilzt bei 116—117°, sein Oxim bei 125—126°. Er giebt bei der Oxydation mit Permanganat Methylsalicylsäure und mit Silberoxyd  $\beta$ -Methylcumarsäure,  $CH_3 O \cdot C_6 H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$  (Schmp. 182—183°), ist daher als Methyl-*o*-cumaraldehyd aufzufassen. Dies wurde durch eine Synthese bestätigt, indem 10 Theile Methylsalicylaldehyd mit 15 Theilen Acetaldehyd, 700 Theilen Wasser und 10 Theilen 10-procentiger Natronlauge vermischt 14 Tage bei 30—35° stehen gelassen wurden, worauf die entstandene ölige Schicht unter vermindertem Druck destillirt und die in einer Kältemischung daraus abgeschiedene feste Masse aus Alkohol umkrystallisirt wurde. So wurde in einer Ausbeute von 20 v. H. der Theorie ein mit dem aus dem Cassiaöl abgeschiedenen in allen Eigenschaften übereinstimmender Methylcumar-

aldehyd erhalten. Bei dieser Untersuchung wurde beobachtet, dass  $\beta$ -Methylcumarsäure unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zerfällt in ein in Eisessig schwerer als jene lösliches Pulver, welches aus diesem Lösungsmittel mit dem Schmp. 260—262° krystallisirt und nach der Analyse und der Moleculargewichtsbestimmung nach dem Gefrierpunktsverfahren das doppelte Molekül der Methylcumarsäure besitzt. Aehnlich geht auch Zimmtsäure am Lichte in ein aus Eisessig krystallisirendes Polymeres vom Schmp. 274° über, vermuthlich die Liebermann'sche  $\alpha$ -Truxillsäure (*diese Berichte* 21, 2346, und 22, 783).

Foerster.

Ueber eine neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine, von O. Kym (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 325—335). Nach dem von Merz und Paschkowezky (*diese Berichte* 27, Ref. 74) angegebenen Verfahren hat Verf. die Einwirkung von Anilin bzw. *p*-Toluidin auf  $\alpha$ -Bromnaphtalin untersucht. Als die von den überschüssigen Basen befreiten Reactionsproducte mit Wasserdampf abgeblasen wurden, gingen in beiden Fällen kleine Mengen von Naphtalin über, während zähflüssige Massen zurückblieben. Diese wurden im luftverdünnten Raum fractionirt und so aus ihnen die bei dem Vorgange entstandenen secundären Amine abgeschieden. Statt der erwarteten Abkömmlinge des  $\alpha$ -Naphtylamins wurden aber in Folge eingetretener Umlagerung Phenyl- bzw. *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin erhalten, und letzteres entstand auch, als  $\alpha$ -Bromnaphtalin und *p*-Toluidin mit Natronkalk nicht wie sonst auf 350—360°, sondern auf 250 bis 260° mit einander erhitzt wurden, obgleich in diesem Falle ein verhältnissmässig grosser Theil des  $\alpha$ -Bromnaphtalins noch nicht zur Wirkung gelangt war. Auch beim Einschliessen von  $\alpha$ -Chlornaphtalin und *p*-Toluidin mit Natronkalk bei 350—360° wurde ausschliesslich *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin erhalten. Als *p*-Dibrombenzol in den Kreis der Versuche gezogen und mit *p*-Toluidin und Natronkalk auf 350—360° erhitzt wurde, entstand der Hauptmenge nach Di-*p*-tolyl-*m*-phenylendiamin vom Schmp. 138—139° (*diese Berichte* 19, Ref. 246), daneben in kleiner Menge Phenyl- $\beta$ -tolylamin.

Foerster.

Zur Geschichte der Dibromsebacinsäuren, von Ad. Claus, (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 335—338). Nach dem früher vom Verf. und Steinkauler (*diese Berichte* 20, 2882) beschriebenen Verfahren wurde zur Controle der damaligen Angaben Dibromsebacinsäure durch Erhitzen von Sebacinsäure mit Brom im Rohr bei 160° dargestellt. Die leicht zu reinigende Säure schmilzt bei 115° und besass auch alle ihr früher zugeschriebenen Eigenschaften. Sie ist daher von der kürzlich (*diese Berichte* 27, 1210) von Weger nach dem Hell-Volhard'schen Verfahren erhaltenen Dibromsebacinsäure sicher verschieden.

Foerster.

Zur sogenannten Tautomerie, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 338—343). Verf. glaubt das Zustandekommen tautomerer Verbindungen in der Weise deuten zu können, dass in ihnen, ähnlich wie es nach der Ansicht des Verf. im Benzolkern der Fall ist, vier Valenzen von vier einzelnen Atomen nach einer centralen Bindungsstelle gerichtet sind, wo sie sich alle gegenseitig sättigen. Der Cyansäure würde danach die Formel  $C \begin{matrix} \nearrow N \\ \downarrow \\ \searrow O \end{matrix} \leftarrow H$  zuzuertheilen sein, welche

besagt, dass der Wasserstoff gleichmässig von Stickstoff und Sauerstoff angezogen wird. Aber warum verhält sich dann nicht die Cyansäure auch einmal entsprechend der Formel  $HC \begin{matrix} \nearrow N \\ \downarrow \\ \searrow O \end{matrix}$ , muss man fragen.

Die Thatsache, dass tautomere Verbindungen bei Ersatz des sie kennzeichnenden Wasserstoffatoms durch Alkyle zwei wirkliche mehr oder weniger stabile Isomere geben, glaubte Verf. durch die Behauptung erklären zu dürfen, dass, wenn ein solcher Ersatz des Wasserstoffs eintritt, eine centrale Bindung der oben erwähnten Art nicht bestehen bleiben könne. Irgend welche Vorzüge dürfte diese neue Auffassung vor der alten nicht besitzen.

Foerster.

Zur quantitativen Bestimmung von Condensationsproducten, von G. Wendt (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 344—346). Siehe die Abhandlung selbst.

Foerster.

Ueber Versuche zur Darstellung von Kohlenmonosulfid, von A. Deninger (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 346—349). Die Darstellung von Kohlenstoffmonosulfid wurde nach einer der Gleichungen:  $3 Na_2S + 2 HCCl_3 = H_2S + 6 NaCl + 2 CS$  oder  $3 Ag_2S + 2 HClJ_3 = H_2S + 6 AgJ + 2 CS$ , unter mannigfach abgeänderten Bedingungen versucht; es wurden auch in Natronlauge nicht lösliche, schwefelhaltige Gase erhalten, doch waren die Ergebnisse der einzelnen Versuche aus unbekannt gebliebenen Gründen sehr abweichend. Alsdann wurde die Einwirkung von Natrium auf Schwefelkohlenstoff versucht, wobei Anilin als Lösungsmittel für die dabei entstehenden Natriumverbindungen diente; es entwichen auch hier schwefelhaltige, neutral reagirende Gase, jedoch nicht immer. Verf. glaubt nach seinen vielen Versuchen annehmen zu können, dass Kohlenmonosulfid besteht und eine niedrig siedende, dem Kohlendisulfid ähnlich riechende Flüssigkeit ist, welche von Alkohol und Anilin begierig verschluckt wird.

Foerster.

Zur Kenntniss der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf einige Derivate von Sulfo- und Sulfinsäuren, von P. Tischendorf (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 350—352). Benzolsulfonanilid und *p*-Toluolsulfonanilid wurden in ihre Natriumverbindungen übergeführt und diese alsdann mit Hilfe von Chlorkohlenoxyd in die entsprechen-

den Harnstoffabkömmlinge verwandelt, welche bei 198° bzw. 210° schmelzen. Unter den gleichen Bedingungen gaben Benzol- und *p*-Toluolsulfonamid complexere Harnstoffverbindungen, wohl gekennzeichnete Körper vom Schmp. 155° bzw. 180°, deren Natur aber nicht vollkommen aufgeklärt werden konnte. Während jener gegen Wasser sehr unbeständig ist, gilt von diesem das Gegentheil; beide besitzen je ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom. Foerster.

Ein neues Verfahren zur Synthese der Kohlenwasserstoffe der Diphenylreihe. Ueber *p*- und *o*-Phenyltolyl, von G. Oddo und A. Curatolo (*Gazz. chim.* 25, [1], 126—136, *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1895, I. Sem., 211—218). Die Bildung des Diphenyls bzw. seiner Homologen aus Diazosalzen ist schon von einer ganzen Anzahl von Forschern (*diese Berichte* 22, Ref. 741; 23, 1226; 26, 471, 484 und 1994; 27, Ref. 512) bei verschiedenen Umsetzungen jener Salze beobachtet worden. Das Verfahren, nach welchem Oddo vor Kurzem (*diese Berichte* 24, Ref. 369) aus Diazobenzolchlorid reichliche Mengen von Diphenyl erhielt, führte auch zu einer verhältnissmässig bequemen Darstellungsart von *p*- und *o*-Phenyltolyl, welche bisher nicht mit solcher Leichtigkeit und in solcher Reinheit erhalten wurden. Die zur Bereitung der Diazochloride nothwendigen Mengen gleicher Moleküle von Anilin (18,6 g) und *p*- bzw. *o*-Toluidin (21,4 g) werden mit 4 Äquivalenten Salzsäure übergossen, die Lösung alsdann unterhalb 10° gehalten und unter Anwendung von möglichst wenig Wasser mit Natriumnitrit diazotirt; das so erhaltene Gemisch von Diazosalzen wird nunmehr allmählich in eine Lösung von 16 g Natrium in 150 ccm absoluten Alkohols gegossen und das Ganze dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Man destillirt im Dampfstrom ab, wobei die Kohlenwasserstoffe der Diphenylreihe sehr langsam übergehen, schüttelt das Destillat mit Aether aus, wäscht mit Salzsäure und fractionirt nach Verjagen des Aethers. Es gehen Benzol und Toluol, später Diphenyl und *p*- bzw. *o*-Phenyltolyl über, die in den letzteren Fractionen noch vorhandenen Mengen an Diphenyl scheidet man durch Ausfrierenlassen ab. So wurde das *p*-Phenyltolyl (Sdp. 262—268°) mit den gleichen Eigenschaften erhalten, welche das in kleiner Menge nach der Fittig'schen Synthese dargestellte Präparat zeigte. Das *o*-Phenyltolyl siedet bei 261—264° und wird auch in einer Mischung aus Schnee und Kochsalz nicht fest; bei der Oxydation mit Chromsäuremischung gab es *o*-Diphenylcarbonsäure. Ausgezeichnet ist es dadurch, dass es sehr leicht ein in langen, dünnen, weissen Nadeln vom Schmp. 167—169° krystallisirendes Tribrom-*o*-phenyltolyl bildet, welches in Alkohol schwer löslich ist. Nur mit Hilfe dieser Verbindung liess sich nachweisen, dass bei der Fittig'schen Synthese aus Brombenzol und



*o*-Bromtoluol durch Nitrirung Spuren von *o*-Phenyltolyl gebildet werden. Die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff nach dem oben beschriebenen Verfahren betrug allerdings auch nur 5 v. H. der nach der Gleichung  $C_6H_5 \cdot N_2Cl + C_7H_7N_2Cl + Na_2 = C_6H_5 \cdot C_7H_7 + 2N_2 + 2NaCl$  zu erwartenden.

Foerster.

Ueber die Phenylnitrozimmtsäuren und ihre Raumisomeren, von M. Bakunin (*Gazz. chim.* 25, 1, 137—189). Die Phenylnitrozimmtsäuren,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot COOH$ , wurden durch 6stündiges Kochen von  $\alpha$ -toluylsaurem Natrium und den Nitrobenzaldehyden mit Essigsäureanhydrid dargestellt; die dabei erhaltenen, in der Kälte erstarrenden Producte wurden mit heissem Wasser aufgekocht und mit viel kaltem Wasser gefällt, worauf die dabei ausgeschiedenen Niederschläge in Soda gelöst und dann wieder mit Salzsäure gefällt wurden. Die so erhaltene rohe Phenyl-*o*-nitrozimmtsäure wird am besten mit Hülfe ihres Baryumsalzes gereinigt und dann aus Alkohol in strohgelben triklinen Prismen vom Schmp. 195—196° gewonnen. Ihr Na-Salz (+ 5 H<sub>2</sub>O) bildet in Wasser nicht ganz leicht lösliche trikline Tafeln; das Ba-Salz krystallisirt aus verdünnter Lösung in sehr leicht verwitternden Nadeln mit mindestens 8 Mol. H<sub>2</sub>O; aus concentrirterer Lösung jedoch erhält man es mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O; das Ag-Salz bildet ein in Wasser ein wenig lösliches, gelblich weisses Pulver, welches in den aus Alkohol in kurzen rhombischen Prismen krystallisirenden Methyläther (Schmp. 75—76°) übergeführt wurde. Wenn man die essigsäuren Laugen, aus denen die soeben beschriebene Säure mit Wasser gefällt wurde, mit Aether ausschüttelt und diesen verdunsten lässt, so erhält man eine mit der ersten isomere Säure, welche in glänzenden, prismatischen bis tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 146—147° erscheint. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um eine Raumisomerie wie bei Zimmtsäure und Allozimmtsäure; es konnten jedoch die beiden Isomeren, ebenso wenig wie es für die beiden weiter zu erwähnenden Paare vermuthlich raumisomerer Säuren möglich war, in einander übergeführt werden. Die Phenyl-*o*-nitrozimmtsäure giebt ein von dem isomeren im Aussehen ganz verschiedenes Silbersalz, aus welchem der in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 94—95° krystallisirende Methyläther dargestellt wurde. — In der rohen Phenyl-*m*-nitrozimmtsäure liegt ein Gemenge der beiden Raumisomeren vor, welches nur schwierig getrennt werden konnte; am besten gelang dies durch fractionirte Krystallisation der Magnesiumsalze und weitere Fractionirung der aus diesen abgeschiedenen freien Säuren aus Alkohol. Durch systematische Durchführung dieser Reinigung wurde eine in Alkohol etwas schwerer lösliche, bei 181° schmelzende Säure, deren Magnesiumsalz auch vom Wasser etwas weniger aufgenommen wird als das der anderen, von einer bei 195° schmelzenden Säure geschieden. Das sehr

leicht lösliche Na-Salz der ersteren Säure enthält 6 Mol.  $H_2O$ , dasjenige der letzteren ist zerfliesslich; die Ba-Salze beider Säuren krystallisiren sehr gut aus Wasser. Das der ersteren enthält 2  $H_2O$ , das aus der Säure vom Schmp.  $195^\circ$  entstehende Salz mindestens  $4\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . Die aus den amorphen Silbersalzen der Säuren dargestellten Methyläther krystallisiren in langen, monoklinen Prismen vom Schmp.  $78-79^\circ$  bezw. in dünnen, rhombischen Blättchen vom Schmp.  $114-115^\circ$ ; die Eigenschaften des letzteren Aethers sowie diejenigen der Salze der *m*-Säure vom Schmp.  $195^\circ$  zeigen deutlich ihren Unterschied von der bei der gleichen Temperatur schmelzenden *o*-Säure. — Am schwierigsten ist es, die rohe Phenyl-*p*-nitrozimmtsäure in ihre reinen Bestandtheile zu zerlegen; nur durch andauerndes, sorgfältiges fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol gelangt man dazu. Die schwerer lösliche in Nadeln erscheinende Säure schmilzt bei  $213-214^\circ$ ; die raumisomere Säure erscheint aus verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei  $95-105^\circ$ ; sie verliert ihr Wasser z. Th. sehr schnell, z. Th. erst bei  $110^\circ$  und schmilzt nunmehr bei  $138-142^\circ$ . Auch mit 1 Mol. Krystallalkohol oder 1 Mol. Krystallbenzol bildet diese Säure glänzende, aber leicht verwitternde Krystalle. Das Na-Salz der ersteren Säure bildet lange, seideglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln mit 4 Mol.  $H_2O$ ; der Wassergehalt des isomeren, ebenfalls krystallisirten Na-Salzes liess sich nicht sicher feststellen. Das Ba-Salz der Säure vom Schmp.  $214^\circ$  bildet monokline Tafeln mit 1  $H_2O$ , das der raumisomeren Säure Nadelchen mit vielleicht 2 Mol.  $H_2O$ . Die Silbersalze, von denen das der ersteren Säure krystallisirt, gaben die krystallisirten Methyläther vom Schmp.  $141-142^\circ$  bezw.  $147-148.5^\circ$ . — Bei der Behandlung mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung geht die Phenyl-*o*-nitrozimmtsäure in die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliche Phenyl-*o*-amidohydrozimmtsäure (Schmp.  $147-149^\circ$ ) über, welche von ihrem gleichzeitig entstehenden Lactam, dem Phenylhydrocarbostyryl, seideglänzende Nadeln vom Schmp.  $173-174^\circ$ , leicht getrennt werden kann; diese Verbindung selbst wurde am besten durch Krystallisiren aus Aceton gereinigt. Während Phenyl-*m*-nitrozimmtsäure (Schmp.  $181^\circ$ ) durch Natriumamalgam in keine gut gekennzeichneten Verbindungen verwandelt wird, giebt die *p*-Säure bei dieser Behandlung die in mikroskopischen Prismen vom Schmp.  $200-201^\circ$  krystallisirende, sehr schwer lösliche Phenyl-*p*-amidohydrozimmtsäure, welche noch am leichtesten sich in kochendem Alkohol löst. Ihr Chlorhydrat und ihr Sulfat sind in Wasser leicht löslich und können krystallisirt erhalten werden. Schwemmt man die Säure in kochendem Wasser auf und leitet salpetrige Säure ein, so entsteht Phenylhydroparacumarsäure in weissen Blättchen vom Schmp.  $180^\circ$ , welche auch durch

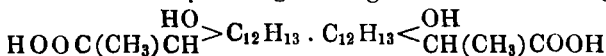


ganz wie es bei Lactonen gewöhnlich der Fall ist, in der Lactongruppe, und bei der Reduction des Santonins, wobei die anderen beiden Säuren sich bilden, tritt ausserdem Umlagerung der  $\text{.CH}_2\text{.CO.}$ -Gruppe in  $\text{.CH:C(OH).}$  ein. Zum Beweise für die Richtigkeit obiger Formel und gleichzeitig zur Beseitigung gewisser von Klein gegen des Verf. Santoninformel erhobenen Einwände (*diese Berichte* 26, 2506 und Ref. 243, 684 und 27, Ref. 24) erhärtet dieser folgende Thatsachen: 1) Das Hydroxyl in den santonigen Säuren ist ein Naphtolhydroxyl. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat und den betreffenden Alkyljodiden auf Desmotropo- und Isodesmotropo-santonin wurden in schönen Krystallen Methyl- und Aethyl-desmotroposantonin (Schmp.  $152^\circ$  bzw.  $168-169^\circ$ ) und Methyl- und Aethylisodesmotroposantonin (Schmp.  $111-112^\circ$  bzw.  $82^\circ$ ) erhalten. Diese Verbindungen besitzen sämmtlich die Kennzeichen einerseits der Phenoläther, andererseits der Lactone, sie sind nicht mehr wie die Desmotroposantonine in kalten Alkalilaugen löslich, wohl aber werden sie von diesen in der Wärme unter Bildung von Lactonsäuren aufgenommen, welche im freien Zustande alsbald wieder die Lactone zurückbilden. Durch Jodwasserstoff wird den alkylirten Desmotroposantoninen das Alkyl entzogen, und gleichzeitig erfolgt Reduction zu der entsprechenden santonigen Säure. Lässt man aber Zinkstaub und Essigsäure auf die genannten Körper einwirken, so entstehen aus Methyl- und Aethyl-desmotroposantonin quantitativ methyl-desmotroposantonige Säure (*diese Berichte* 26, Ref. 943) bzw. äthyl-desmotroposantonige Säure (trikline Prismen vom Schmp.  $127^\circ$ ), während Methyl- und Aethylisodesmotroposantonin in derselben Weise in methyl- bzw. äthyl-*l*-santonige Säure (Schmp.  $116-117^\circ$  bzw.  $120-121^\circ$ ) übergehen. Genau dieselben Säuren entstehen auch durch Alkylierung von desmotropo- und *l*-santoniger Säure und Verseifung der dabei zunächst gebildeten Aether. Die Uebereinstimmung der nach beiden Verfahren entstehenden alkylirten *l*-Säuren wurde zumal dadurch unzweifelhaft sichergestellt, dass diese in beiden Fällen durch Vereinigung mit den alkylirten *d*-Säuren, welche durch Alkylierung der *d*-santonigen Säure gewonnen waren, die racemische methyl- bzw. äthylsantonige Säure (Schmp.  $135$  bis  $135.5^\circ$  bzw.  $144-145^\circ$ ) gaben. Diese Thatsachen beweisen unzweifelhaft, dass es dasselbe Naphtolhydroxyl ist, welches in den Desmotroposantoninen und den santonigen Säuren vorkommt, und dass dasjenige der letzteren nicht aus der Lactongruppe jener stammen kann. 2) Die santonigen Säuren enthalten keine Aethylenbindung in der Seitenkette. Wirkt Brom in der Kälte auf die santonigen Säuren oder besser ihre Aethylester ein, so entsteht unter keinen Umständen ein Additionsproduct, sondern durch Substitution eines Wasserstoffs bilden sich in der theoretischen Ausbeute Brom-*d*-

und Brom-*l*-santonigsäureäthyläther (Schmp. 86°), H<sub>3</sub>Br. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> <  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , welche beim Verseifen mit warmer Alkalilauge in die entsprechende *l*- und *d*-Säure übergehen (Schmelzpunkt der aus Aether krystallisirten und vom Krystalläther befreiten Säuren bei 116°). Diese vereinigen sich zur racemischen bromsantonigen Säure (Schmp. 193—195°), welche auch durch Bromiren des racemischen Santonigsäureäthylesters und Verseifen des letzteren (Schmp. 104°) entsteht. Auch aus dem Desmotroposantonigsäuremethylester wurde die entsprechende bromdesmotroposantonige Säure gewonnen, welche wieder aus Aether mit Krystalläther anschiesst. Diese Säuren enthalten das Brom an Stelle eines Wasserstoffes des hydrirten Naphtalinringes; denn erhitzt man die brom-*d*-santonige Säure mit Kalihydrat auf 270°, so wird glatt 1 Mol. HBr abgespalten, und es entsteht eine bromfreie Säure vom Schmp. 170°, welche ihrer Entstehung nach eine um 2 Wasserstoffatome beraubte santonige Säure darstellt. Durch Einwirkung von Kali bei 360° wird diese alsdann weiter in Dimethylnaphtol und Propionsäure zerlegt, ein sicherer Beweis, dass die Propionsäuregruppe in der That in den santonigen Säuren enthalten ist.

Foerster.

Ueber die disantonigen Säuren, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendet.* 1895, I. Sem. 164—165). Ebenso wie aus der gewöhnlichen santonigen Säure, welche nach den neueren Erfahrungen die *d*-santonige Säure ist, durch Oxydation mit Eisenchlorid in kochender 40procentiger Essigsäure eine disantonige Säure



entsteht, (*diese Berichte* 26, Ref. 886), so können mit der gleichen Leichtigkeit auch die drei Isomeren der *d*-Säure (*diese Berichte* 26, Ref. 941) in die entsprechenden disantonigen Säuren verwandelt werden; sie scheiden sich aus der Lösung, in welcher sie entstehen, alsbald krystallinisch ab, werden mit Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die *l*-disantonige Säure schmilzt gleich der *d*-Säure bei 250—250.5°; die racemische disantonige Säure schmilzt bei 243—244°; vereinigt man gleiche Mengen der *d*- und *l*-Säure, so bleibt ein Theil derselben unverbunden, der andere bildet die racemische Säure. Die didesmotroposantonige Säure schmilzt bei 254—255° und ist in Alkohol und Essigsäure etwas löslicher als die übrigen Isomeren. Diese disantonigen Säuren unterscheiden sich, soweit sie optisch activ sind, von den santonigen Säuren durch ein erhöhtes specifisches Drehungsvermögen, welches um den gleichen Betrag, nämlich 11.3° dasjenige der zugehörigen santonigen Säuren übertrifft; es beträgt somit bei der *d*- bezw. *l*-disantonigen Säure + bezw. —85.9° und bei der didesmotroposantonigen Säure —64.5°.

Foerster.