

Organische Chemie.

Ueber einige Derivate der Chinondi-*o*-amidobenzoësäure, von J. Ville und Ch. Astre (*Compt. rend.* 120, 878—880). Das Studium der kürzlich (*Compt. rend.* 120, 684) beschriebenen Chinondi-*o*-amidobenzoësäure führt Verf. zu dem Schluss, dass der Säure



die Constitution $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$ zukommt.



Täuber.

Campholenamide und Campholensäuren, von A. Béhal (*Compt. rend.* 120, 927—930). Verf. hat bisher angenommen, dass 4 verschiedene Campholensäureamide existiren, hat jedoch jetzt beobachtet, dass 2 von diesen Substanzen uneinheitlich und Gemenge der beiden anderen waren, und dass es somit nur zwei verschiedene Amide von den Schmp. 86° bezw. 130.5° giebt. Das bei 130.5° schmelzende Amid lässt sich durch Erwärmen mit verdünnter, wässrig-alkoholischer Salzsäure in das niedriger schmelzende Amid umwandeln. Auch mit Hilfe von Jodwasserstoff lässt sich in Benzollösung die Umwandlung bewirken. Es bildet sich zuerst ein Additionsproduct mit 2 HJ, das bei längerem Liegen an der Luft die Umlagerung erleidet. Bei den Säuren ist die entsprechende Umwandlung ebenfalls geglückt. Durch Esterificirung der flüssigen Säure mittels Alkohol und Salzsäure und nachherige Verseifung des Esters wird die feste Säure erhalten. Wird die Aethylirung jedoch mit Kalihydrat und Aethyljodid ausgeführt, so erhält man beim Verseifen die flüssige Säure zurück. Die feste Säure (Schmp. 50°) liefert beim Erhitzen ihres Ammonsalzes auf 280° das Amid vom Schmp. 86° , die flüssige dagegen, nach älteren Angaben von A. Goldschmidt und Zürrer, das bei 130.5° schmelzende Amid. Da die flüssige Säure, sowie das entsprechende Nitril und Amid optisch activ sind, während die feste Säure und ihre Derivate inactiv sind, so war in der festen Säure eine racemische Form zu vermuthen. Eine Zerlegung in 2 active Componenten ist indessen bisher nicht gelungen.

Täuber.

Doppelverbindungen des wasserfreien Aluminiumchlorids mit aromatischen Nitrokörpern, von G. Perrier (*Compt. rend.* 120, 930—932). Für die Darstellung der schon von Stockhausen und Gattermann (*diese Berichte* 25, 3521) beschriebenen Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ empfiehlt Verf., zu einer am Rückflusskühler kochenden Lösung von 5 g Nitrobenzol in 500 ccm Schwefelkohlenstoff 5 g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzuzufügen. Es tritt klare Lösung ein, aus welcher sich beim Erkalten grosse Krystallblätter

ausscheiden, die mehrere Centimeter Länge erreichen. Die Krystalle sind gelb, löslich in CCl_4 und CHCl_3 , wenig löslich in Ligroin; Schmp. $85-87^\circ$. Nach der beschriebenen Methode, unter geringen Abweichungen in den einzelnen Fällen, sind folgende neue Verbindungen hergestellt worden: 1. Mit *p*-Nitrotoluol: Grosse, gelbe Blätter; Schmp. 105° . 2. Mit α -Nitronaphtalin: Kleine, rothe Nadeln; Schmp. 115° . 3. Mit *m*-Dinitrobenzol: Kleine, gelbliche Schuppen; Schmp. $65-67^\circ$. 4. Mit *p*-Nitranisol: Kleine, gelbe Krystalle; Schmp. 120° . Alle diese Verbindungen besitzen die der Nitrobenzolverbindung analoge Zusammensetzung. Schliesslich theilt Verf. noch mit, dass, während *o*-Nitranisol und *o*-Nitrophenetol nach Stockhausen und Gattermann mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Al_2Cl_6 in Reaction treten, dies die Nitrokohlenwasserstoffe nicht thun, wahrscheinlich wegen der grossen Beständigkeit der Verbindungen, die sie mit Al_2Cl_6 eingehen.

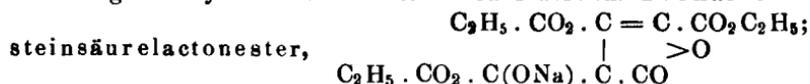
Täuber.

Ueber den Oxalbernsteinsäureester, von W. Wislicenus und M. Nassauer (*Lieb. Ann.* 285, 1—10). Die Spaltung des genannten Esters $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in CO und Aethantricarbonsäureester $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ist bereits in *diesen Berichten* 27, 797 beschrieben worden. Verff. machen in der vorliegenden Notiz ergänzende Angaben über den reinen Oxalbernsteinester. Letzterer ist nach der früheren Vorschrift (*ebenda* 22, 886) rein erhältlich, wenn man die Destillation (selbst unter vermindertem Druck) vermeidet. Versuche, bei dem Oxalbernsteinester die Ketonspaltung durchzuführen, d. h. ihn in α -Ketoglutarensäure $\text{CO}_2\text{HCO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ zu verwandeln, misslangen. Der Oxalbernsteinester wird durch Natriumamalgam zu Isocitronensäuretriäthylester (2-Pentanoldisäure-3-methylsäureester) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ vom Sdp. $149-150^\circ$ [14 mm] reducirt; die daraus hergestellte freie Säure, deren Salze und Lacton zeigen die von Fittig und Miller (*diese Berichte* 23, Ref 92) angegebenen Eigenschaften.

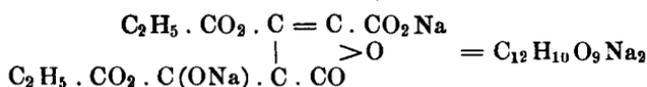
Gabriel.

Ueber den Dioxalbernsteinsäureester, von W. Wislicenus und A. Boechler (*Lieb. Ann.* 285, 11—34). Die Dinatriumverbindung des genannten Esters $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{Na}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\cdot\text{C}(\text{ONa})\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ scheidet sich als gelbliche Masse aus, wenn man trocknes Natriumäthylat (aus 11.5 g Na) mit 400 g Aether übergiesst, darin 80 g Oxalester unter Schütteln löst, dann 43 g Bernsteinester hinzufügt und die gelbrothe Lösung längere Zeit (ev. wochenlang) stehen lässt. Der aus der Natriumverbindung durch Säuren abgeschiedene Ester ist ein dickflüssiges Oel, welches manchmal zu einer halbfesten Masse erstarrt, die mit dem Lacton (s. unten) verunreinigt ist. Der Ester zerfällt bei der Vacuum-

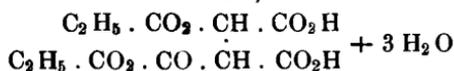
Destillation in Kohlenoxyd und Aethantetracarbonsäureester vom Schmp. 75°. Die Dinatriumverbindung giebt, wenn man ihre wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, nach einigen Stunden gelbe krystallinische Krusten von Natrium-Dioxalbern-



der aus dem Natriumsalz mittelst Schwefelsäure abgeschiedene freie Lactonester $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_9$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 89—90°, ist stark sauer, giebt in ätherischer Lösung mit 1 resp. 2 Mol. Natriumäthylat das vorangehend erwähnte Mononatrium- resp. das eingangs erwähnte Dinatriumsalz, liefert ferner ein Ammoniumsalz $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_9 \cdot \text{NH}_4$ in Blättchen (Schmp. etwa 160° unter Gasentwicklung), giebt mit essigsauerm Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erwärmt ein Doppelhydrazon (resp. Hydrazon-Hydrazid) $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$ in fast farblosen Krystallen vom Schmp. ca. 138°. Das nicht in Alkohol, leicht in Wasser lösliche Natriumsalz der Dioxalbernsteinlactonestersäure,



entsteht 1) aus der eingangs erwähnten Dinatriumverbindung durch Kochen mit Alkohol oder beim Stehenlassen ihrer wässrigen Lösung 2) aus dem Lactonester, wenn man ihn mit einer alkoholischen Lösung von 2 At. Na kocht oder ihn in wässriger Lösung mit 2 Mol. NaOH stehen lässt, 3) aus dem Mononatriumlactonester und 1 Mol. Alkali; die aus $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_9\text{Na}_2$ abgeschiedene freie Estersäure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_9$ löst sich leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in Nadelchen vom Schmp. 170—171° (unter Gasentwicklung). Bleibt das Salz $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_9\text{Na}_2$ mit 1 Mol. Natron in wässriger Lösung stehen, so wird es übergeführt in den Diäthylester der Dioxalbernsteinsäure,



(aus Wasser in Rhomben vom Schmp. 90—92°), welche ein krystallinisches Salz $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bei 105° getrocknet) liefert und beim Erhitzen auf ca. 120° in 4 H_2O und die oben beschriebene Lactonestersäure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_9$ vom Schmp. 170° zerfällt.

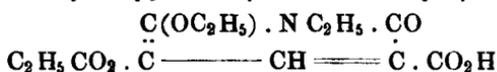
Die bei den vorangehend geschilderten Umbildungen angenommenen Sprengungen und Schliessungen des Lactonringes lassen sich durch eine eigenthümliche Farbenreaction leicht verfolgen: sämtliche beschriebenen Säuren und Ester reduciren in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung Kupferoxyd zu Oxydul und Quecksilberchlorid zu Calomel; und zwar färbt sich, wenn man die letztere Reaction mit

jenen Körpern, die keine Lactonbindung enthalten, anstellt, die Lösung tief dunkelroth, während die Lactonkörper unter gleichen Umständen keine oder nur blassrothe Färbung geben; sie wird intensiver, wenn man vorher mit Alkali kurze Zeit erwärmt hat und dann mit Essigsäure ansäuert — ein Zeichen, dass die Sprengung des Lactonringes die Farbreaction verursacht.

Gabriel.

Weitere Beiträge zur Synthese von Pyridinderivaten aus Abkömmlingen des »Cumalins« (» α -Pyrons«) (I. Abhandlung) von M. Guthzeit (*Lieb. Ann.* 285, 35—153). Uebersicht und Einleitung von M. Guthzeit (S. 35—60). Aus der vorliegenden Einleitung, welche Verf. den beiden folgenden, bereits in *diesen Berichten* 26, 2807 angekündigten, Abhandlungen vorausschickt, sei nur Folgendes hervorgehoben: die Natur der bei Einwirkung der Aminbasen auf den Aethoxycumalindicarbonsäureester entstehenden Producte steht in einem gewissen abhängigen Verhältniss 1) von der An- oder Abwesenheit von Wasser, 2) von der Stärke der Lösungen und der Menge der angewandten Stoffe, 3) von der Einwirkungsdauer und 4) von der Versuchstemperatur.

II. Abhandlung: Einwirkung von Aethylamin auf 6-Aethoxycumalin-3, 5-dicarbonsäureester, von E. Haussmann (S. 61—107). 1. *Wässrige* (2 procentige) Aethylaminlösung verwandelt, in grossem Ueberschuss angewandt, das genannte Cumalinderivat bei *kurzer* Einwirkungsdauer (ca. 10 Minuten) in *n*-Aethyl- α -keto- α' -äthoxy- $\beta^{\beta'}$ -dihydropyridin- β' -carboxäthyl- β -carbonsäure,



aus Benzol-Aether in Nadeln vom Schmp. 81°); diese liefert a) durch Behandlung ihres Silbersalzes mit Jodäthyl den zugehörigen Ester $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (aus Petroläther in Nadelchen vom Schmp. 56°); b) mit ätherischer Aethylaminlösung das Aethylamin-additionsproduct ihres Aethylammoniumsalzes $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6$ vom Schmp. 118°, welches durch Erhitzen in die noch anderweitig erhältliche Säure



(Nadeln vom Schmp. 165°) übergeht; c) durch Verseifung mit heisser Kalilauge das *n*-Aethyl- α' -oxy- α -pyridon $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$ (sublimirbar in Nadelchen vom Schmp. 141°), und d) durch 100° warmes Vitriol-Oel die *n*-Aethyl- α -keto- α' -oxy- $\beta^{\beta'}$ -dihydropyridin- β' -carboxyäthyl- β -carbonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_6$ vom Schmp. 103° (aus Benzol in rhomboëdrischen Formen).

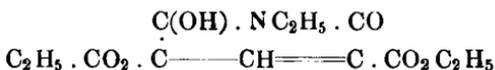
2. Durch *länger* (24 Stunden) andauernde Einwirkung der verdünnten wässrigen Aethylaminlösung geht das Cumalinderivat in die

oben erwähnte Estersäure $C_{13}H_{18}N_2O_5$ vom Schmp. 165° über, welche a) durch heisse, 6-procentige Kalilauge oder wochenlange Einwirkung verdünnter Aethylaminlösung verseift wird zu *n*-Aethyl- α -keto- α' -äthylamin- $\Delta^{3,5}$ -dihydropyridin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure $C_{11}H_{14}N_2O_5$ (aus Alkohol in Blättern vom Schmp. 191° unter Zersetzung) und b) durch heisses Vitriolöl in die um $1 CO_2$ ärmere Monocarbonsäure $C_{10}H_{14}N_2O_3$ (aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 207° unter Aufschäumen) übergeht.

3. In ätherischer oder benzolischer (5 procentiger) Lösung wirkt Aethylamin auf das Cumalinderivat bei kurzer Versuchsdauer (10 Minuten) unter Bildung eines Gemisches von Dicarboxyäthylglutaconsäureäthylimid,

$$C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot \overset{CO}{\underset{CO}{C}} \cdot CH = \overset{CO}{\underset{CO}{C}} \cdot CO_2 C_2H_5 = C_{13}H_{17}NO_6,$$

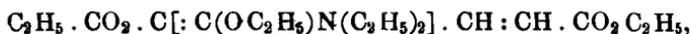
(Nadeln vom Schmp. 123°), und dessen ölförmigen Aethylaminadditionsproductes $C_{13}H_{17}NO_6 + 2 C_2H_7N$; vollzieht sich die Reaction in der Wärme, so tritt ausser den erwähnten Körpern noch der aus dem Imid vom Schmp. 123° durch Umlagerung in der Hitze entstehende, ihm isomere *n*-Aethyl- α -keto- α' -oxy- $\Delta^{3,5}$ -dihydropyridin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureester,



(aus Petroläther in Nadelchen vom Schmp. 89.5°) und dessen Aethylammoniumsalz, $C_{15}H_{24}N_2O_6$ (gelbes Pulver vom Schmp. 181°) auf; letzteres giebt nach Ueberführung ins Silbersalz mit Jodäthyl den Aethylester, $C_{15}H_{21}NO_6$ (aus Petroläther in Nadelchen vom Schmp. 56°).

4. bei längerer Reaktionsdauer wird das Cumalinderivat durch starke benzolische oder alkoholische Aethylaminlösung gespalten unter Bildung von Aethylmalonamid, $CH_2(CONHC_2H_5)_2$ vom Schmp. 149° .

5. Der Cumalinkörper wird ferner a) durch wässriges verdünntes Diäthylamin in die basische Verbindung



b) durch wässriges Triäthylamin in ein Oel (Isaconitsäure- oder Monocarboxylglutaconsäureester?), c) durch ätherisches Diäthylamin in das Monodiäthylamid des Dicarboxylglutaconsäureesters, $C_{17}H_{27}NO_7$. (Oel) verwandelt und d) durch ätherisches Triäthylamin nicht angegriffen.

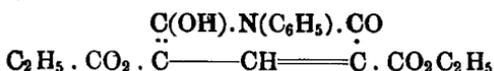
III. Abhandlung: Einwirkung von Anilin auf den Diäthylester der 6-Aethoxyleumalin-3.5-dicarbonsäure und der Dicarboxylglutaconsäure, von G. Band (S. 108—153). Die Reaction auf den Cumalinkörper vollzieht sich

I. bei Ausschluss von Wasser

A) unter Wahrung ringförmiger Constitution der entstehenden Producte, indem entstehen: 1. Dicarboxylglutaconsäureester-

monanil
$$\text{CO} - \text{N C}_6\text{H}_5 - \text{CO}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_6$$
 (aus Chloroformäther in Blättchen vom Schmp. 147°), welches beim Stehen oder Kochen mit Alkohol sowie durch Schmelzen sich umlagert in den isomeren *n*-Phenyl- α -keto- α' -oxy-dihydropyridin- $\beta^{\beta'}$ -dicarbonsäureester



(Nadelchen vom Schmp. 197°); letzteres liefert ein Natrium- und ein Silbersalz, ferner eine Aethylverbindung, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (aus verdünntem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 115°), sowie ein Dianilid (?) $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ vom Schmp. 265°.

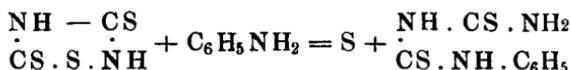
B. Unter völligem Zerfall des Cumalinringes bilden sich bei längerer Reaktionsdauer 1. das Malonanilid des β -Anilinoäthylen- α -dicarbonsäureesters, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CONHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ (aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 117° und 2. Malonanilid, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 (= \text{CH}_2[\text{CONHC}_6\text{H}_5]_2$ vom Schmp. 222°): ersteres ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$) lässt sich durch Alkali verseifen zur entsprechenden Anilidosäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ vom Schmp. 182.5° und kann auch aus Anilin und Dicarboxylglutaconsäureesteranil (Schmp. 147°) oder Dicarboxylglutaconsäureester bereitet werden. Das Malonanilid, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ entsteht ferner auch aus Dicarboxylglutaconsäureester, Aethoxycumalindicarbonsäureester und dem Anilidoester vom Schmp. 117°.

C. Oelige Nebenproducte: 1. Monanilidodicarboxylglutaconsäureester, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_7 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CONHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, welches auch aus dem Cumalinester durch ätherische, 1procentige Anilinlösung entsteht und bei 100° in in das Product A.2 (Schmp. 197°) übergeht. 2. Malonanilidoester, auch direct aus Dicarboxylglutaconsäureester erhältlich, aber vielleicht als isomere Verbindung(?) $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CONHC}_6\text{H}_5) \text{CH} : \text{C} \cdot (\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$, da diese erst bei 145° den Körper A,2 ergibt.

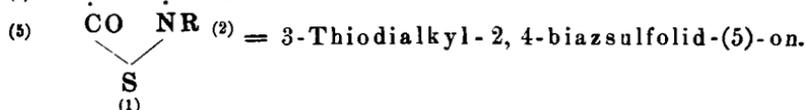
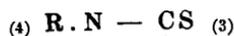
II. Bei Gegenwart von Wasser und kurzer Reaktionsdauer (5 bis 10 Minuten) wirkt Anilin in wässriger oder schwach essigsaurer Lösung auf den Cumalinkörper ein unter Bildung des Körpers A.1 (Schmp. 147°) und öligem Nebenproducte. Dicarboxylglutaconsäureester und Anilin setzen sich langsam bei gewöhnlicher, schneller bei erhöhter Temperatur um zu β -Anilinoäthylen- α -dicarbonsäureester vom Schmp. 48° (vergl. Ruhemann und Morrell, diese Berichte 27, 2744), welcher durch 1 Mol. siedendes Anilin

entsprechenden Substanzen erhalten worden (Nachweis der Formel I: Bildung von $\text{CS}(\text{NHR})_2$ bei der Reduction).

Die Constitution der Senföloxyde liess sich nicht völlig erweisen, doch werden sie im Hinblick auf die Beobachtung, dass sie sich zu Dialkylthioharnstoffen reduciren lassen, und dass sie analog der Persulfocycansäure, welche nach dem Schema:



Phenyldithiobiuret liefert, durch Anilin in Triphenylmonothiobiuret $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ übergehen, ähnlich der Persulfocycansäure und zwar, wie folgt, formulirt:



Ueber die Einwirkung von Brom auf Methylsenföl, von M. Freund und E. Asbrand (*Lieb. Ann.* 285, 166—183; vergl. die vorangeh. Einleitung von M. Freund).

$(\text{CH}_3\text{NCS})_2\text{OBr}_3$, aus dem Senföl in chloroform-alkoholischer Lösung entstehend, krystallisirt aus Nitrobenzol in orangefarbenen Säulen vom Schmp. 158° , verwandelt sich an der Luft oder schneller durch Wasser, Alkohol etc. in das Bromhydrat, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{OHBr}$ (grünlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 227°), aus welchem durch Soda das freie 3-Thiodimethyl-2, 4-biazsulfolid-5-on, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{O}$, in Säulen vom Schmp. 108° erhalten wird; es liefert die Salze RHCl (Schmp. 223°), RHAuCl_4 (Schmp. 182°), wird durch Ammoniumsulfid oder alkoholisches Ammoniak in Dimethylthioharnstoff vom Schmp. 61° (nicht $51^\circ.5$) verwandelt, durch Anilin in Triphenylthiobiuret, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{SO}$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 234°), übergeführt und lässt sich auch durch Oxydation des methylcarbaminthiosäuren Methylamins (Schmp. $120\text{—}121^\circ$) nicht gewinnen.

1-Methyl-2-methylimido-5-thio-3, 4-disulfazolidin, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_3$, kann aus Methylsenföl oder Methyldithiocarbaminsäure (s. Einleitung) gewonnen werden; bei der letzteren Darstellung tritt als Zwischenproduct Dimethylthiocarbamindisulfid, $(\text{CH}_3\text{NHCS}\cdot\text{S})_2$, auf, welches bei 109° unter Zerfall schmilzt. Der Körper $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_3$ bildet Blättchen vom Schmp. 86° , giebt ein orangefarbenes Bromadditionsproduct, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_3\text{Br}_3$, und die Salze RHCl (Schmp. 227°), RHBBr (Schmp. 248°), RH_2SO_4 (Schmp. 221°), RHNO_3 (Schmp. 130 bis 133° u. Zerf.) und lagert sich beim Erhitzen oder nicht allzu-

langem Digeriren mit Alkohol oder Alkali in 2, 5-Dimethylimido-dimethylentrisulfid, $C_4H_6N_2S_3$ (aus Alkohol in grünlich-weissen Säulen vom Schmp. 120°), um. Letzteres besitzt keine basischen Eigenschaften, liefert mit starker Bromwasserstoff- oder Schwefelsäure Salze der bei 86° schmelzenden isomeren Base, giebt mit alkoholischem Ammoniak Methylsulfoharnstoff, konnte dagegen auf keine Weise in Dimethylsulfoharnstoff verwandelt werden.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Aethyl-Phenylsenföl, von M. Freund und G. Bachrach (*Lieb. Ann.* 285, 182—203; vergl. die beiden vorangeh. Ref.). 1. Aus *Aethylsenföl* wurde gewonnen $(C_2H_5NCS)_2OBr_3$ (aus Nitrobenzol in orangerothern Prismen vom Schmp. 180 — 181°); daraus erhält man das Salz $C_6H_{10}N_2S_2O.HBr$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 202°), und schliesslich die freie Base $C_6H_{10}N_2S_2O$ (aus Alkohol in Tafeln und Säulen vom Schmp. 45° ; Sell, *diese Berichte* 6, 322), welche die Salze RHJ (Schmp. 145°), $RHCl$ (Schmp. 185°), $2RHCl.3HgCl_2$ (Schmp. 131 — 132°), $2RHCl.AuCl_3$ (Schmp. $167^{0.5}$) liefert und durch Ammoniumsulfid resp. Anilin in Diäthylsulfoharnstoff resp. Triphenylthiobiuret (s. vorig. Ref.) verwandelt wird. — 1-Aethyl-2-äthylamido-5-thio-3, 4-disulfazolidin, $C_6H_{10}N_2S_3$, wird aus Aethylsenföl oder aus *s*-Diäthylthiocarbamindisulfid, $(C_2H_5NH.CS.S)_2$ (aus Chloroform-Ligroin in Schuppen vom Schmp. 78 — 79°) gewonnen, krystallisiert aus Holzgeist in gelben Nadeln vom Schmp. $29^{0.5}$, giebt die gelben Salze $RHBr$ (Schmp. 207°), $RHCl$ (Schmp. 175°), $RHNO_3$ (Schmp. 70 — 72°), RH_2SO_4 (Schmp. 176 — 178°) und liefert mit Ammoniak Aethylsulfoharnstoff.

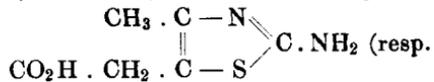
2. Aus *Phenylsenföl*: 3-Thiodiphenyl-2, 4-biazsulfolid-5-on, $C_{14}H_{10}N_2S_2O$, vom Schmp. 117 — 118° (vergl. Helmers, *diese Berichte* 20, 789), giebt die Salze $RHBr$ (Schmp. 203°), $RHCl$ (Schmp. 175°) und wird zu Diphenylsulfoharnstoff reducirt. 1-Phenyl-2-phenylimido-5-thio-3, 4-disulfazolidin, $C_{14}H_{10}N_2S_3$, ist bereits von Sell resp. Freund und Wolf resp. Gattermann (*diese Berichte* 9, 1262; 25, 1456; 25, 3526) erhalten worden; auch das von Losanitzsch (*ebend.* 24, 3022) aus phenyldithiocarbaminsaurem Ammonium und Jod erhaltene sogenannte Sulfanhydrid der Phenyldithiocarbaminsäure, $(C_6H_5NHCS)_2S$, ist wohl in Wirklichkeit unreines Phenylsenfölsulfid; letzteres konnte wenigstens aus jenem Ammonsalz und Brom bereitet werden. Versuche, Imidothiodisulfazolidin aus Thiuramidisulfid, $(NH_2.CS.S)_2$, durch Abspaltung von H_2S zu gewinnen, schlugen fehl.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Thioharnstoff auf Monobrommalonsäureester, Mono- und Dibromlävulinsäure, von M. Conrad und L. Schmidt (*Lieb. Ann.* 285, 203—211). 1. Aus Brommalon-

ester und wässriger Thioharnstofflösung bildet sich Thiohydantoïn-carbonsäureester, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO$, welcher

sich von 165^0 an bräunt, von 175^0 an unter Gasentwicklung schmilzt, sich mit Eisenchlorid bläut und beim Kochen der salzsauren Lösung Thiohydantoïn liefert. 2. Aus Monobromlävulinsäure und Thioharnstoff erhält man, wenn das mit wenig Wasser verriebene Gemisch nach 24 Stunden mit Natriumbicarbonat neutralisirt wird, glänzende Prismen vom Schmp. $259-260^0$ (unter Zers.), welche α -Methyl- π -amidothiazol- β -essigsäure,



deren tautomere Verbindungen) darstellen und ein Chlorhydrat $RHCl$ liefern; ihr Aethylester, $C_8H_{12}N_2O_2S$, wird aus dem Bromlävulinsäureester auf analogem Wege bereitet und bildet gelbliche Pyramiden vom Schmp. 123^0 . 3. Dibromlävulinsäure, $BrCH_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2CO_2H$, reagirt mit 2 Mol. Thioharnstoff, indem unter Abspaltung von $2 HBr + H_2O$ eine saure Thiazolverbindung, $C_7H_{10}N_4S_2O_2$, sich bildet, welche ein krystallinisches Pulver vom Schmp. $175-176^0$ (u. Zers.) darstellt und sich schwer in Alkohol und Wasser löst.

Gabriel.

Studien in der Bernsteinsäure- und Glutarsäure-Gruppe, von K. Auwers. Ueber Trennung und Identificirung alkylirter Bernsteinsäuren und Glutarsäuren, von K. Auwers (*Lieb. Ann.* 285, 212—229). Die von Bischoff (*diese Berichte* 23, 3397) empfohlene Trennung der genannten Säuren durch die fractionirte Destillation der Säuren bezw. ihrer Anhydride wird verbessert, wenn man die Fractionirung nicht unter gewöhnlichem Druck, sondern im Vacuum vornimmt und zuvor die Bernsteinsäuren in ihre Anhydride verwandelt: dabei destilliren zunächst die letzteren und erst später die Glutarsäuren; ferner kann das Gemisch von Säuren und Anhydriden durch Benzol getrennt werden, welches die mehrfach alkylirten Säuren schwer, deren Anhydride leicht löst. Ist die betreffende Glutarsäure leicht löslich in Benzol und in Wasser, wie die meisten Monoalkylglutarsäuren, so wird die Mischung von Anhydrid und Säure zweckmässig mit Wasser behandelt. Die ungleiche Leichtigkeit der Anhydridbildung gestattet ferner zuweilen nicht bloß Bernsteinsäuren von Glutarsäuren, sondern auch Glieder derselben Gruppe von einander zu trennen: in dieser Beziehung ist das Verhalten der Säuren gegen Acetylchlorid von Wichtigkeit, welches viele Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere erst bei oder über 100^0 anhydrisirt. Die Bernsteinsäureabkömmlinge zeichnen sich ferner durch grössere Flüchtigkeit im Wasserdampfströme, welche besonders in stark schwefelsaurer Lösung hervortritt, vor den isomeren Glutarsäuren aus; die Flüchtigkeit der verschiedenen Bernsteinsäurederivate

ist übrigens sehr verschieden und hängt offenbar mit der Leichtigkeit der Anhydridbildung und mit Zahl und Anordnung der Alkyle zusammen. Verf. stellt auf Grund der vorangehend erwähnten Beobachtungen einen allgemeinen Gang der Trennung der Bernstein- und Glutarsäuren auf (s. Orig.). — Zur Charakterisirung und Identificirung derselben ist die Schmelzpunktsbestimmung nur anwendbar, wenn der Schmelzpunkt völlig scharf (innerhalb 2 Grade) liegt, und zwar bietet er alsdann ein empfindlicheres Kriterium der Reinheit als die Constanz des Leitungsvermögens bei wachsender Verdünnung. Ferner kann die Temperatur, die bei der Anhydridbildung eintritt, sowie die Flüchtigkeit, nicht aber die Fluoresceïn- und Rhodaminbildung einen Anhalt angeben, ob ein Bernsteinsäurederivat vorliegt. Auch Krystallform und Löslichkeit sind diagnostisch wichtig, ferner die Eigenschaften von Salzen, zu deren Untersuchung indess grössere Mengen Substanz gehören. Mit weniger Substanz kann man die Identificirung der Säuren bewirken, wenn man ihre Anhydride durch aromatische Basen z. B. Anilin in Anilsäuren verwandelt und letztere nur kurze Zeit erhitzt, wobei nur die Anilsäuren der Bernsteinsäurederivate in Anile übergehen, während die entsprechenden Aminsäuren der Glutarreihe sich erst durch andauerndes Erhitzen oder kurzes Sieden in Anile verwandeln. Die Schmelzpunkte der betreffenden Producte sind in dem folgenden Referate aufgeführt.

Ueber Anilsäuren und Anile alkylirter Bernsteinsäuren und Glutarsäuren, von K. Auwers, A. Oswald und J. F. Thorpe (*Lieb. Ann.* 285, 229—239).

	<i>h</i> -Dimethyl- bernst. säure	<i>n</i> -Dimethyl- bernst. säure	Trimethyl- bernst. säure	Mal.-Dimethyl- glutarsäure
Anilsäure . . .	169°	135°	134°	157°
Anil	127°	146°	129°	209°
<i>p</i> -Tolilsäure . . .	198°	165°	126°	179°
<i>p</i> -Tolil	120°	153°	117°	233°
β -Naphtilsäure . .	209°	140°	153°	151°
β -Naphtil	200°	220°	148°	232°
α -Naphtilsäure . .	—	—	—	155°
α -Naphtil	—	—	—	199°

Gabriel.

Ueber esterartige Verbindungen des Holzgummis und der Xylose, von R. Bader (*Chem.-Ztg.* 1895, 55 u. 78). Die Arbeit enthält Angaben über Herstellung von Mono- und Diacetyl in Benzoyl-Holzgummi sowie Tetraacetylxylose.

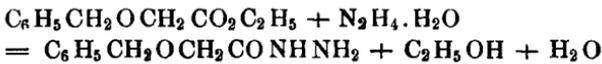
viii.

Ueber den Cellulosegehalt des Fichtenholzes zu verschiedenen Jahreszeiten, von R. Bader (*Chem.-Ztg.* 1895, 856). Die Proben waren ziemlich gleichalterigen Stämmen desselben Forst-

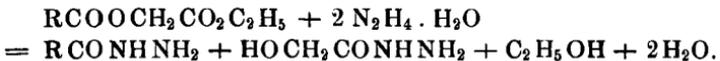
ortes an verschiedenen Monaten entnommen und wurden nach der Methode von Schulze-Henneberg (*Lieb. Ann.* 1867, 146) analysirt. Der Cellulose-Gehalt schwankt unregelmässig zwischen 47 und 53 pCt. Der Splint scheint etwas reicher an Cellulose als das Kernholz der Fichte.

Will.

Hydrazide und Azide organischer Säuren. V. Abhandlung. Ueber substituirte Glycolsäureester und das Glycolhydrazid, von Th. Curtius und N. Schwan (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 353 bis 371). Die Arbeit ist eine Fortsetzung der in *diesen Berichten* 27, Ref. 896 u. ff. und 28, Ref. 241 besprochenen Abhandlungen. Es wurden nach dem Curtius'schen Verfahren eine Anzahl substituierter Glycolsäureester durch Einwirkung von Alkoholen oder Säuren auf Diazoessigester dargestellt und in Wechselwirkung mit Hydrazinhydrat gebracht. Benzylglycolsäureester, $C_6H_5CH_2.OCH_2CO_2C_2H_5$, entsteht bei vorsichtigem Erhitzen von Diazoessigester mit Benzylalkohol in kleiner Menge und bildet eine unter 12 mm Druck bei 153—154° siedende wasserhelle Flüssigkeit; er giebt, wenn er mit Hydrazinhydrat im Rohr 8 Stunden auf 120° erhitzt wird, Benzylglycolhydrazid, welches nicht rein erhalten, sondern durch Ueberführung in seine Benzalverbindung vom Schmp. 95° abgeschieden und gekennzeichnet wurde. Der Benzylglycolsäureester verhält sich also wie jeder andere Ester gegen Hydrazin, indem er mit einem Molekül desselben nach der Gleichung:



reagirt. Anders verhalten sich die durch Säureester substituirten Glycolsäureester, welche stets gleichzeitig mit zwei Molekülen Hydrazin unter Spaltung in die betr. Säurehydrazide und Glycolhydrazid in Wechselwirkung treten:



So giebt Hippurylglycolsäureester, welcher durch sehr vorsichtiges Eintragen von Hippursäure in Diazoessigester unter gelindem Erwärmen dargestellt und aus Aether umkrystallisirt wurde, Hippurhydrazid (*diese Berichte* 23, 3025). Oxalylglycolsäureester entsteht unter beftiger, durch rechtzeitige Kühlung zu regelnder Reaction bei ganz langsamem Eintragen von entwässerter Oxalsäure in Diazoessigester und darauf folgendem Erhitzen des Reactionproductes bis zum Eintritt klarer Lösung; er krystallisirt aus Aether oder Alkohol und schmilzt bei 58°. Hydrazinhydrat wirkt auf ihn sehr stürmisch ein; man fügt zweckmässig etwas Alkohol hinzu, und es entstehen dann fast quantitativ Oxalylhydrazid (*diese Berichte* 28, Ref. 242) und Glycolhydrazid, für welches letztere dieser Vorgang die be-

quemste Darstellungsweise bietet. Succinylglycolsäureester entsteht unter weniger heftiger Reaction als die Oxalylester und schmilzt bei 72.5° ; bei 6-stündigem Erhitzen im Rohr auf dem Wasserbade giebt es nahezu glatt Succinhydrazid (a. a. O.) und Glycolhydrazid. Letzteres wurde früher (*diese Berichte* 23, 3029) als Hydrazinessigsäure oder Amidoglycocoll, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, angesprochen; dass ihm jedoch richtiger die Constitution $\text{HOCH}_2 \cdot \text{CONHNH}_2$ zukommt, folgt zunächst aus seiner Bildung aus Glycolsäureester. Ferner verhalten sich alkylirte Glycolsäureester ganz wie dieser selbst und geben alkylirte Glycolhydrazide, während nach der ersten Auffassung unter Alkoholabspaltung aus ihnen Hydrazinessigsäure sich bilden müsste. Glycolhydrazid wird durch wässrige Salzsäure leicht in Glycolsäure und Hydrazinchlorhydrat gespalten und wird auch beim Einleiten von Salzsäuregas in seine alkoholische Lösung nicht etwa verestert, sondern in sein krystallisirendes, leicht lösliches Chlorhydrat verwandelt. Wird schliesslich Glycolhydrazid etwa 10 Stunden genau auf $170\text{--}175^{\circ}$ erhitzt, so entweicht Wasser und wenig Ammoniak, und aus der erstarrten Schmelze gewinnt man durch Umkrystallisiren aus 90proc. Alkohol eine Verbindung (Schmp. $205\text{--}206^{\circ}$) von der Molecularformel $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$, welche ihrer Entstehung und ihrem Verhalten nach das Analogon des Glycolids ist und sehr wahrscheinlich die Constitution

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$$

besitzt, also Hydratiglycolid ist. Es hat basische Eigenschaften und giebt ein krystallisirtes Chlorhydrat; gegen Alkalien und verdünnte Säuren ist es beständig und giebt mit Benzaldehyd keine Condensationsproducte. Die aus Glycolhydrazid selbst mit *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd, Acetophenon und Acetessigester leicht entstehenden, aus Alkohol krystallisirenden Verbindungen werden beschrieben; die beiden ersteren schmelzen bei $220\text{--}221^{\circ}$ bzw. $215\text{--}216^{\circ}$, die letztere bei 112° .

Foerster.

Hydrazide und Azide organischer Säuren. VI. Abhandlung: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäure- und Maleinsäureanhydrid, von H. A. Foersterling (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 371—398). Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid 1 Mol. Hydrazinhydrat, so scheidet sich als weisses Pulver ein Gemenge verschiedener Körper aus, deren Natur bisher im Einzelnen nicht sicher festgestellt werden konnte. Durch mehrfaches Eindampfen mit Wasser wird es in einen einheitlichen Körper übergeführt, welcher aus viel heissem Wasser in feinen farblosen Nadeln krystallisirt, bei 200° sublimirt und bei hoher Temperatur ohne Zersetzung schmilzt und destillirt. Er ist Phtalhydrazid, C_8H_4 $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$, und deutlich von der von v. Rothen-

burg (*diese Berichte* 27, 691) aus Phtalimid und Hydrazin dargestellten

isomeren Verbindung, dem *n*-Amidophtalimid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C : N . NH}_2 \\ > \text{O} \\ \text{CO} \end{matrix}$, ver-

schieden. Das Phtalhydrazid besitzt gleich dem Phtalimid ein durch Metalle leicht ersetzbares Wasserstoffatom; Phtalhydrazidkalium krystallisirt, wenn man die mit der nöthigen Menge Kali erhaltene Lösung des Hydrazids mit Alkohol überschichtet, in grossen Prismen, welche 4 Mol. Wasser enthalten; auch das Natriumsalz krystallisirt, ebenso das Baryumsalz, welches mit 2 Mol. Wasser in Nadeln anschießt, während die Salze der Schwermetalle in Wasser unlöslich sind. Zwei Metallatome in das Hydrazid einzuführen, gelang nicht, jedoch entsteht beim Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid Diacetylphthalhydrazid (Schmp. 114°). Weitere Abkömmlinge wurden aus dem Phtalhydrazidkali erhalten, welches wasserfrei bei 150° mit Jodmethyl in Methylphthalhydrazid (Schmp. 235°) und mit Chloressigester bei 160° Phtalhydrazidessigester bildet. Letzterer wird durch verdünnte Säuren leicht in Phtalhydrazidessigsäure verwandelt. Diese schmilzt gleich ihrem Ester oberhalb 300°; bei der Spaltung wird sie in Phtalhydrazid und Essigsäure zerlegt, Hydrazin-essigsäure wird aber nicht gebildet. Das Phtalhydrazid ist ein sehr beständiger Körper, welcher auch dem Angriff heisser und concentrirter Säuren sowie von Brom widersteht, von Reductionsmitteln nicht angegriffen wird und bei der Oxydation unter Stickstoffentwicklung in Phtalsäure übergeht. Mit Benzaldehyd entsteht keine Spur eines Condensationsproductes, und dieses ganze Verhalten stimmt zu der oben angegebenen Constitutionsformel des Phtalhydrazids. Ebenso leicht wie Phtalsäureanhydrid wirkt Maleinsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat ein, und zwar in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung explosionsartig. Es entsteht ein Gemenge verschiedener Körper, welche in Wasser leicht, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform schwer löslich sind. Von ihnen konnten zwei rein dargestellt werden. Löst man das Gemenge in wenig Wasser und überschichtet dann die Lösung mit Alkohol, so scheidet sich ein weisses Pulver vom Schmp.

111° aus, in welchem *n*-Amidomaleïnimid, $C_2H_2 \begin{matrix} \text{C : N . NH}_2 \\ > \text{O} \\ \text{CO} \end{matrix}$,

aller Wahrscheinlichkeit nach vorliegt; es wird in wässriger Lösung durch Schütteln mit Benzaldehyd leicht gespalten, und es scheidet sich Benzalazin ab. Beim Eindampfen seiner Lösung mit Eisessig krystallisirt Acetylamidomaleïnimid (Schmp. 280°) aus. Wird die wässrige Lösung des Reactionsproductes von Maleinsäureanhydrid und Hydrazinhydrat mit Alkohol so vorsichtig erhitzt, dass sich noch kein Amidomaleïnimid ausscheidet, und dann eingedampft, so scheidet sich ein über 250° schmelzendes Isomeres dieser Verbindung in

kleinen Krystallen ab, das Maleinhydrazid, $C_2H_2 < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{matrix}$, welches in Bezug auf seine grosse chemische Beständigkeit dem Phtalhydrazid sehr ähnlich ist. Es hat auch die Eigenschaften einer starken Säure und giebt mit den Salzen der Schwermetalle in Wasser unlösliche Niederschläge. Durch Hinzutropfen von 1 Mol. Hydrazin zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Maleinsäure bezw. Fumarsäure krystallisiren maleinsaures bezw. fumarsaures Hydrazin aus, von denen jenes 1 oder 2, dieses 3 Mol. Krystallwasser enthält, und welche bei 127° bezw. 157° schmelzen. Ihr verschiedenartiges Verhalten bei der Condensation mit Aceton ist schon in *diesen Berichten* 27, 770 mitgetheilt worden.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Ist Argon in Pflanzen- oder Thierstoffen enthalten? von W. Mac Donald und M. Kellas (*Mith. a. d. Roy. Soc.* 19. März 1895). In Erbsen und Mäusen konnte kein Argon nachgewiesen werden.

Le Blanc.

Ueber die Gegenwart einer Diastase in verdorbenen Weinen, von G. Gouirand (*Compt. rend.* 120, 887—888.) Verf. hat durch Versuche festgestellt, dass die theilweise oder vollständige Entfärbung, welche bei Rothweinen bisweilen beobachtet wird, nicht, wie man bisher angenommen hat, auf rein chemische Ursachen zurückzuführen ist, sondern dass sie durch eine besondere Diastase veranlasst wird.

Täuber.

Ueber den Irrthum, den man begehen kann, wenn man Fehling'sche Lösung benutzt, um den Harn solcher Personen auf Zucker zu untersuchen, die mit Sulfonal behandelt werden, von Ph. Lafon (*Compt. rend.* 120, 933.) Der Harn reducirt, wie durch zahlreiche Versuche festgestellt worden ist, nach dem Genuss von Sulfonal beim längeren Kochen Fehling'sche Lösung, auch wenn er frei von Zucker ist. Dieselbe Reduction bewirkt auch zuckerfreier Harn, dem man nachträglich kleine Dosen Sulfonal zugesetzt hat. Man muss also die Prüfung des Harns solcher Personen, die Sulfonal einnehmen, auf Zucker stets mit dem Polarisationsapparat ausführen.

Täuber.

Ueber schwarzes Brod, von J. Chappuis (*Compt. rend.* 120, 933—934.) Die dunkle Farbe des Brodes entsteht durch Einwirkung einer Diastase auf den Teig. Diese Diastase ruft eine Gärung her-