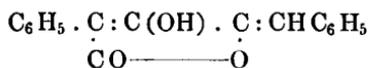


Phenylhydrazon, $(C_{17}H_{12}O_2) \cdot N \cdot NHC_6H_5$, eigelbe Blättchen oder Nadelchen vom Schmp. 181—182°. 5. Das Hydroxylaminderivat, $C_{17}H_3NO_3$, weisse Prismen vom Schmp. 183—184° (unter Zerfall), ist aus seiner alkalischen Lösung durch Mineralsäuren, aber nicht durch Essigsäure fällbar, also wohl kein Oxim. 6. Methyl-derivate: Das C-Monomethylderivat, $C_{17}H_{10}O_2(CH_3)OH$ entsteht aus dem Dinatriumsalz, $C_{17}H_{10}O_3Na_2$ und Jodmethyl in Form des gelben Natriumsalzes, $C_{17}H_{10}O_2(CH_3)ONa$, aus dem es durch Säuren in gelben Blättchen, vom Schmp. 167° abgeschieden wird; es wird durch Kochen mit Kali unter Bildung von Methyl-dibenzylketon, $C_6H_5CH(CH_3)CO \cdot CH_2C_6H_5$ (charakterisirt durch das Phenylhydrazon, $C_{16}H_{16} : N_2HC_6H_5$ vom Schmp. 92—93°) gespalten und liefert ein Acetylproduct, $C_{17}H_{10}O_2(CH_3)(OC_2H_3O)$ in schwefelgelben Prismen vom Schmp. 111—112°. Den *o*-Monomethyläther $C_{17}H_{11}O_2 \cdot OCH_3$ gewinnt man aus dem trocknen Silbersalz des Oxalyldibenzylketons, $C_{17}H_{11}O_3Ag$ und Jodmethyl in gelben Nadelchen vom Schmp. 94—95°, welches sich in warmer Soda mit intensiv violetter Farbe löst. Das Silbersalz der C-Monomethylverbindung sowie das Natriumsalz des *o*-Monomethyläthers setzte sich mit Jodmethyl um zum Dimethylderivat, $C_{17}H_{10}O_2(CH_3)OCH_3$ (gelbe Würfel vom Schmp. 79°), welches an sich keine Salze bildet und durch warmes Alkali zu Holzgeist und $C_{17}H_{10}O_2(CH_3)OK$ verseift wird. — Durch Oxydation mit Chamäleon wird Oxalyldibenzylketon in Benzoësäure verwandelt; als Zwischenproduct der Oxydation mit Chamäleon (oder besser mit Quecksilberoxyd) kann man einen Körper, $C_{17}H_{10}O_3$ (oder $C_{34}H_{22}O_6$) erhalten, welcher die Neigung besitzt, mit Lösungsmitteln zusammenzukrystallisiren z. B. mit Aether die Verbindung $C_{17}H_{10}O_3 + C_4H_{10}O$ (resp. $C_{34}H_{22}O_6 + 2 C_4H_{10}O$) liefert, die bei 237—239° unter Bräunung und Zerfall schmilzt; das Oxydationsproduct färbt sich in Alkohol durch Eisenchlorid dunkelbraungrün und ist eine starke Säure: ihr Natriumsalz, $C_{17}H_9O_3Na + 3 H_2O$, bildet gelbe Nadelchen.

II. Iso-Oxalyldibenzylketon (Pulvinon)



entsteht durch Umlagerung des Oxalyldibenzylketons, wenn dies wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt wird, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in hell- oder graugelben Blättchen vom Schmp. 248—249°, bildet gelbe Salze ($C_{17}H_{11}O_3K + 4 H_2O$, $C_{17}H_{11}O_3Na + 4 H_2O$, $[C_{17}H_{11}O_3]_2Ba + 8 H_2O$, $C_{17}H_{11}O_3Ag$), giebt ein Acetylderivat, $C_{17}H_{11}O_2 \cdot (OC_2H_3O)$ in blassgelben Nadeln vom Schmp. 137—139°, wird durch kochende Kalilauge glatt in CO_2 und Dibenzylglycolsäure $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)CO_2H$ gespalten (analog wie

die um CO_2 reichere Pulvinsäure in $2 \text{CO}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ zerfällt), wird durch Chamäleon zu Oxalsäure, Benzoësäure, Benzaldehyd und Kohlensäure resp. Benzoylameisensäure oxydirt, durch Natriumamalgam zu einem Dihydroderivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (einer einbasischen Säure, welche aus Eisessig in Blättchen vom Schmp. 220° bis 221° anschießt) reducirt und durch kochendes Barytwasser theils in Phenyllessigsäure und Phenylbrenztraubensäure, theils in CO_2 und Dibenzylglycolsäure gespalten, theils in eine zweibasische Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (aus Essigester-Ligroïn in Nadeln vom Schmp. $197-198^\circ$) übergeführt, welche eine carboxylirte Dibenzylglycolsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ sein dürfte. — Das von Volhard (*diese Berichte* 27, Ref. 870) beschriebene Dibenzylloxalylmonocarbonsäurelacton ist wohl trotz des zu niedrigen Schmp. $231-233^\circ$ mit dem Pulvinon identisch. — Dass die zwischen Pulvinon und Pulvinsäure (d. i. Pulvinoncarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) angenommene



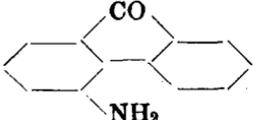
nen Beziehungen obwalten, bestätigt eine Vergleichung der physiologischen Eigenschaften beider Körper: vulpinsaures Natrium zeigte völlig gleichartige, charakteristische, in ihrer Gesamtheit sonst kaum vorkommende (allerdings etwa zehnmal stärkere) Wirkungen wie das Natriumsalz des Isooxalylidibenzylketons.

Gabriel.

Synthese von Sulfonen aus alkylsulfinsäuren Salzen mittels ätherschwefelsaurer Salze, von R. Otto (*Lieb. Ann.* 284, 300 bis 306). Die Reaction, welche gemäss der Gleichung $\text{RSO}_2\text{Na} + \text{SO}_4\text{KR}_1 = \text{KNaSO}_4 + \text{RSO}_2\text{R}_1$ sich vollzieht und vom Verf. durch Darstellung von Diäthyl-, Methylphenyl-, Aethylphenyl-, *n*-Propylphenyl-, Amylphenyl-, Methyl-*p*-tolyl-, Aethyl-*p*-tolyl-, *n*-Propyl-*p*-tolyl-, Amyl-*p*-tolyl-, α - und β -Naphthylmethylsulfon erprobt worden ist, hat kaum mehr als eine theoretische Bedeutung; da sie nur beim Methyl-*p*-tolyl- und Methyl-*p*-tolylsulfon leidliche Ausbeute gab; die anderen Sulfone bildeten sich erst unter Bedingungen, bei welchen das ätherschwefelsaure Salz in Alkohol und Monokaliumsulfat zerfällt, sodass sich die Ausbeute wesentlich verringerte.

Gabriel.

Ueber Biphenylmethyljodid (Lacton der *o*-Oxydiphenyl-*o*-carbonsäure), von C. Graebe und P. Schestakow (*Lieb. Ann.* 284,

306—324). *o*-Aminofluorenon  wurde aus

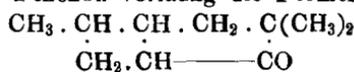
Fluorenoncarbonsäureamid (Schmp. 230° corr.) durch Kaliumhypobromit in rothgelben Nadeln vom Schmp. 138° erhalten¹⁾, welches sich

¹⁾ Als Nebenproduct tritt das Nitril der Fluorenoncarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 244°) auf.

bei der Kalischmelze fast glatt in Phenanthridon $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$ verwandelt, und durch Diazotiren etc. *o*-Oxyfluorenon $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$, orangegelbe, sublimirbare Krystalle vom Schmp. 249° , ergibt. Letzteres liefert dunkelrothe Alkalisalze und wird durch Kalischmelze *grösserentheils* in 2,6-Oxybiphenylcarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ verwandelt, welche wasserfrei bei 154° schmilzt, durch Vitriolöl in Oxyfluorenon zurückgeht, einen Methyl- resp. Aethylester vom Schmp. $84\text{--}85^\circ$ resp. 111° und ein Amid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CONH}_2$ vom Schmp. $262\text{--}263^\circ$ liefert. Zum *kleineren Theil* (15 pCt) wird *o*-Oxyfluorenon bei der Kalischmelze in 2,2'-Oxybiphenylcarbonsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ verwandelt. Diese anhydriert sich beim Freimachen aus dem Alkalisalz zu Biphenylmethyljodid $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$ (Nadeln vom Schmp. 92.5°), welches identisch ist mit dem von Richter (*Journ. f. prakt. Chem.* [2], 28, 294) aus Natriumsalicylat oder Salicylester und Phosphoroxychlorid erhaltenen sogen. Oxydiphenylketon und dem von Griess (*diese Berichte* 21, 981) aus trockenem *o*-Diazobenzoësäuresulfat und Phenol bereiteten, ebenfalls als Oxydiphenylketon angesprochenen Producte; bei der von Griess studirten Reaction treten ausserdem noch 2 Körper auf, welche nach vorliegender Untersuchung aus Salol und 2,4'-Oxybiphenylcarbonsäure (Schmp. 206.5°) hestehen. Das Biphenylmethyljodid liefert beim Eindampfen mit Kalkwasser und darauf folgender Destillation mit Kalk *o*-Oxybiphenyl vom Schmp. 53° . Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach (32. Abhandlg.). Zur Kenntniss des Fenchons, mitbearbeitet von G. Holste, J. Schwalm und A. Wicke (*Lieb. Ann.* 284, 324—345). Die Identität des Cymols aus der Harzessenz und des Cymols aus Fenchon (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 531) wird durch directen Vergleich nachgewiesen. — Tetrahydrofenchon $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (Sdp. $160\text{--}165^\circ$, $d_{20} = 0.7945$, $n_D = 1.4370$) wird aus Fenchylalkohol durch Jodwasserstoff und Phosphor bei $210\text{--}215^\circ$ erhalten. Durch Einleiten von Kohlensäure in eine mit Natriumdraht versetzte ätherische Fenchonlösung erhält man Fenchocarbonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (oder $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$) vom Schmp. $87\text{--}88^\circ$, welche bei der trockenen Destillation eine ungesättigte, in Blättchen oder Prismen vom Schmp. $173\text{--}174^\circ$ anschliessende, sublimirbare Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ergibt, deren Silbersalz $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Ag}$ in Alkohol und auch in Aether ziemlich löslich ist. Fenchylalkohol vom Schmp. 45° (nicht 40° , *diese Berichte* 24, Ref. 445) tritt bei der Darstellung der Fenchocarbonsäure auf; aus diesem Alkohol gewinnt man Fenchon, indem man ihn durch Chlorphosphor ins Chlorid überführt und diesem mittels Basen Salzsäure entzieht oder ihn direct mit Phosphorsäure-

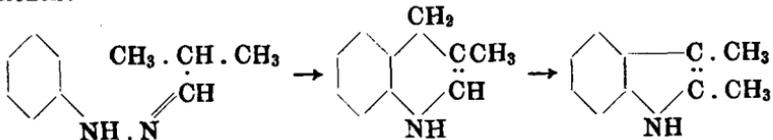
anhydrid behandelt; die geringen Ausbeuten rühren davon her, dass, wie Versuche mit Jodphosphor zeigten, der Alkohol sich leicht mit den Säuren des Phosphors esterificirt. Bei einer Oxydation des Fenchens wurde neuerdings statt der bei 137—138° schmelzenden Säure (*diese Berichte* 24, Ref. 446) eine Isomere $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmp. 152° beobachtet. Das α -Fenchonoxim (*diese Berichte* 25, Ref. 633) vom Schmp. 113—114° aus Fenchonitril, hat sich als Fencholensäureamid $C_9H_{15}CONH_2$ erwiesen; das aus diesem durch Erwärmen mit verdünnten Säuren sich bildende γ -Isofenchonoxim vom Schmp. 137° stellt eine gesättigte, basische Verbindung dar und muss ein Lactam oder ein dem Carbostyryl vergleichbarer Körper sein. Bei der Reduction des α -Fenchonoxims in alkoholischer Lösung mit Natrium tritt neben Fencholensäure und Fencholenamin Isofencholenalkohol $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 218°, $d_{20} = 0.927$, $n_D = 1.476$) auf, welcher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich in Fenchol $C_{10}H_{18}O$, eine gesättigte Verbindung vom Sdp. 183 bis 184°, $d_{20} = 0.925$, $n_D = 1.46108$ umlagert, die, vom Siedepunkt abgesehen, vom Cineol garnicht zu unterscheiden ist. Verf. stellt schliesslich für das Fenchon vorläufig die Formel



auf und formulirt unter Benutzung derselben die Constitution der beschriebenen Fenchenderivate (s. Orig.).

Gabriel.

Eine neue Bildungsweise des Pr-2.3-Dimethylindols, von K. Brunner (*Monatsh. f. Chem.* 16, 183—189). Das aus dem Phenylhydrazon der Isobutyrylameisensäure durch alkoholische Schwefelsäure oder Chlorzink erhaltliche vermeintliche Skatol (*diese Berichte* 28, Ref. 296) hat sich ebenso wie das aus dem Phenylhydrazon des Isobutyraldehyds (Sdp. 178—180° bei 68 mm Druck) auf nämlichen Wegen darstellbare Product als Pr-2.3-Dimethylindol vom Schmp. 106° erwiesen. Die Reaction vollzieht sich vielleicht unter intermediärer Bildung eines Dihydrochinolins im Sinne folgender Zeichen:



In ähnlicher Weise nimmt Bamberger (*diese Berichte* 27, 3421) ein Dihydrochinolin bei der Bildung des Skatols aus Phenylglycolinäthyläther an.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Inosinsäure, von F. Haiser (*Monatsh. f. Chem.* 16, 190—206). Die genannte Säure ist von Liebig irrthümlich für eine phosphorfreie Substanz ($C_{10}H_{14}N_4O_{11}$) gehalten worden:

Verf. hat sie aus Fleischextract »Liebig's Fray Bontos« dargestellt und in fast allen Fleischsorten aufgefunden. Zur Abscheidung diente das Baryumsalz, $C_{10}H_{11}N_4P Ba O_8 + 7\frac{1}{2}H_2O$ ¹⁾, welches in vierseitigen, perlmutterglänzenden Blättchen aus Wasser anschießt; es verwandelt sich durch siedendes Barytwasser in das basische, mikrokristallinische, wasserunlösliche Salz $C_{10}H_9Ba_3N_4PO_8 + H_2O$; das Calciumsalz, $C_{10}H_{11}N_4PCaO_8 + 6\frac{1}{2}H_2O$, tritt in anscheinend monoklinen Tafeln auf. Die freie Säure ist, wie auch Liebig fand, nicht in Krystallen zu erhalten. Durch längeres Erhitzen mit Wasser zerfällt sie, indem sich Sarkin, $C_5H_4N_4O$, und anscheinend Trioxyvalerianphosphorsäure resp. Phosphorsäure und Trioxyvaleriansäure bildet; erstere Säure wurde als alkoholunlösliches, gelblich-weisses Salz, $(O Ba)_2PO \cdot OC_4H_8O_2 \cdot CO_2Ba$, erhalten. Die hydrolytische Spaltung der Inosinsäure würde demnach, wie folgt, verlaufen: $C_{10}H_{13}N_4PO_8 + H_2O = C_5H_4N_4O + (OH)_2PO \cdot C_4H_8O_2 \cdot CO_2H$. — Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird aus der Inosinsäure quantitativ Sarkin und Phosphorsäure abgespalten. Gabriel.

Ueber *o*-Bromphenylnaphtylketon, von R. J. Knoll und P. Cohn (*Monatsh. f. Chem.* 16, 207—210). Das genannte Keton, $BrC_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, monokline Krystalle vom Schmp. 89°, wird durch Condensation von Brombenzoylchlorid mit Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung mittels Aluminiumchlorid erhalten. Gabriel.

Ueber Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur, von Ad. Lieben (*Monatsh. f. Chem.* 16, 211—247). Bei der Einwirkung von Kalium-, Natrium- oder Baryumamalgam auf wässrige Kohlensäurelösung, von Natriumamalgam auf alkoholische Kohlensäurelösung, von Natriumamalgam auf wässrige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Säuren, sowie von Aluminiumamalgam auf wässrige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Alkalisalzen bildet sich Ameisensäure. Dagegen tritt diese Säure nicht resp. nur spurenweise auf, wenn auf wässrige Kohlensäurelösung Zink, oder Aluminium, oder Magnesium, oder platinirtes Magnesium, oder Aluminiumamalgam, oder bei Anwesenheit von Alkalisalzen, Zink resp. Magnesium resp. Aluminium und Säuren, oder Magnesium resp. platinirtes Magnesium in Gegenwart von Alkalisalzen einwirken, oder wenn platinirtes Zink auf wässriges Kali resp. Ammoniak, während Kohlensäure durchgeleitet wird, einwirkt, oder wenn Kalilauge mit Zink und Zinkcarbonat erhitzt wird (entgegen Maly's Angabe), oder wenn neutrale Natriumcarbonatlösung mit Natriumamalgam behandelt wird. Verf. zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: 1. In Wasser gelöste Kohlensäure wird durch nascirenden Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur

1) $6\frac{1}{2}H_2O$ entweichen bei 100° unter gewöhnlichem Druck; das letzte Molekül Wasser dagegen erst im Vacuum bei 100°.

nicht reducirt. 2. Bicarbonate von Alkalien oder Erdalkalien (nicht von Magnesium), besonders, wenn sie in Entstehung begriffen, d. h. die Bedingungen zu ihrer Bildung gegeben sind, werden durch nasirenden Wasserstoff leicht und zwar immer zu ameisensaurem Salz reducirt. 3. Jedesmal, wenn bei den genannten Versuchen Ameisensäure entstand, hat sie sich nach 2. gebildet. 4. Das Licht ist bei diesen Reductionen einflusslos. 5. Ameisensäure ist das einzige Reductionsproduct.

Gabriel.

Ueber die Umwandlung des Triamidophenols in 1, 2, 3, 5-Phentetrol, von K. Oettinger (*Monatsh. f. Chem.* 16, 248—259). Die in der Ueberschrift bezeichnete Umwandlung wurde durch hydrolytische Spaltung bewerkstelligt in ähnlicher Weise, wie man nach Pollak (*diese Berichte* 26, Ref. 702) Diäthylamidooxybenzol und Amidoresorcin in Aethylamin resp. Ammoniak und Phloroglucin spalten kann. Zu dem Ende kocht man salzsaures 1, 2, 3, 5-Triamidophenol (aus Pikrinsäure) mit luftfreiem Wasser am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom 4—5 Stunden lang, und dampft die im Wasserstoffstrom erkaltete dunkelgelbbraune Lösung im Vacuum ein, wobei ein Gemisch von Salmiak und salzsaurem Trioxyamidobenzol hinterbleibt, welches mit Essigsäureanhydrid ein Gemisch von Tetraacetyltrioxyamidobenzol $C_6H_2(OC_2H_3O)_3NHCOCH_3$ (Krystallkörner, schwer in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Benzol löslich, Schmp. 182°) und Triacetyltrioxyamidobenzol (in Benzol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 182—184°) ergibt. Beide Acetylkörper liefern durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 100—110° unter Luftabschluss das sehr leicht lösliche salzsaure Trioxyamidobenzol $C_6H_2(OH)_3NH_2.HCl$ in fast farblosen Krystallen, welche mit Wasser bei 150° unter Luftabschluss in Salmiak und 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol zerfallen. Dieses wurde durch Ausäthern der tiefdunkelbraunen Lösung entzogen, in wässriger Lösung mit Bleizucker so lange versetzt, bis nicht mehr dunkelbraune, sondern hellgelbe Fällung entstand und dann durch Eindampfen des mit Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrates im Vacuum etc. schliesslich in haarfeinen Nadeln vom Schmp. 165° gewonnen; der Körper löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wird durch Eisenchlorid vorübergehend zwiebelroth gefärbt, giebt mit Kali eine schmutzig-grüne, beim Verdünnen blauviolette Lösung und ist sehr zersetzlich.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Acetylproducte des Triamidophenols, von K. Oettinger (*Monatsh. f. Chem.* 16, 260—265). Während sich nach E. Bamberger (*diese Berichte* 16, 2400) aus salzsaurem Triamidobenzol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ein Triacetylproduct bildet, hat Verf. als Hauptproduct Hexaacetyltriamidophenol (aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 184°) erhalten, welches beim Lösen in verdünnter Kalilauge und Wiederausfällen mit

Essigsäure ein Triacetylproduct in mikroskopischen Tafeln vom Schmp. 279° (wohl mit Bamberger's Verbindung vom Schmp. 263° identisch) ergibt. Dasselbe Triacetylproduct, sowie das in Alkohol und Wasser leichter lösliche Tetraacetyltriamidophenol, ein sandiges Krystallpulver vom Schmp. 255° (unter Zers.), treten in geringen Mengen neben der Hexaacetylverbindung auf. Gabriel.

Studien in der Bernstein- und Glutarsäure-Gruppe, von K. Auwers.

Ueber die Isomerieverhältnisse der Trimethylbernsteinsäure und der symmetrischen $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure, von K. Auwers (*Lieb. Ann.* 285, 241—282).

Ueber Trimethylbernsteinsäuren verschiedener Herkunft, von K. Auwers und A. Oswald (*Lieb. Ann.* 285, 283—309).

Ueber symmetrische $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure, von K. Auwers und I. F. Thorpe (*Lieb. Ann.* 285, 310—339). Die wesentlichen Ergebnisse der vorstehend aufgeführten 3 Abhandlungen sind von K. Auwers bereits in *diesen Berichten* 28, 263 mitgeteilt worden. Gabriel.

Ueber das Alantolacton (Helenin), von J. Brecht und W. Posth (*Lieb. Ann.* 285, 349—384). Wie die vorliegende Untersuchung lehrt, ist das Helenin, $C_{15}H_{20}O_2$, welches Gerhardt anfangs $C_{15}H_{20}O_2$, später irrtümlich $C_{22}H_{28}O_3$ formulirt hat, ein Lacton (Alantolacton); es enthält 2 ungesättigte Bindungen, deren eine leicht additionelle Verbindungen eingeht, die andere schwer. Die Constitution ist noch nicht aufgeklärt, doch lässt sich vermuthen, dass im Alantolacton, ähnlich wie es Canizzaro für Santonin nachgewiesen hat, ein Hexahydronaphtalinrest vorhanden ist: beide liefern nämlich bei der Zinkstaubdestillation Naphtalin und Propylen; ferner entstehen aus dem Alantolacton bei dieser Reaction zwei Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$ (Sdp. 93° bei 10 mm Druck) und $C_{12}H_{18}$ (Sdp. 122° bei 10 mm); letzterer ist gleich zusammengesetzt mit dem Dimethylhexahydronaphtalin, welches Zucco bei der Reduction des aus Santonin erhältlichen Dimethylnaphtols gewonnen hat; schliesslich wird das Alantolacton ähnlich dem Santonin durch Chamaeleon sehr leicht zu Kohlensäure und Oxalsäure verbrannt. Folgende Einzelheiten seien angeführt: Alantolacton, $CO \cdot C_{14}H_{20} \cdot O$,

schmilzt bei 76°, destillirt bei 192° (10 mm), krystallisirt in Nadeln, löst sich nicht in kaltem Alkalicarbonat, giebt dagegen mit warmem Alkali Salze der Alantolsäure, $C_{14}H_{20}(OH)(CO_2H)$, vom Schmp. 94° (vergl. Kallen, *diese Berichte* 9, 155), aus welcher die Salze $A_2Ba + 5H_2O$, $A_2Ca + 6H_2O$, AAg , die Ester $A \cdot CH_3$ (Schmp. 83°) und AC_2H_5 (Schmp. 79—80°) und das Amid, $C_{14}H_{20}(OH)CONH_2$, vom Schmp. 197° (unt. Zerf.) bereitet wurden. Aus dem Amid

erhält man ein Mono-Acetylproduct, $C_{17}H_{25}NO_3$, vom Schmp. 179° (unter Zerf.). Das Amid kann sowohl aus dem Alantolacton, wie aus dem Alantolsäureäthylester hergestellt werden, und lässt sich, ebenso wie der Methylester, durch Erhitzen in das Lacton zurückführen. — Additionsproducte des Alantolactons: 1. Mit 1 Mol. Halogenwasserstoff: $C_{15}H_{20}H_2 \cdot HCl$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 117°) entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lactonlösung oder Kochen des Dichlorhydrates (s. unten) mit Alkohol und zerfällt bei $150-160^{\circ}$ wieder in Lacton und Salzsäure. $C_{15}H_{20}O_2 \cdot HBr$ schmilzt bei 106° . 2) Mit 2 Mol. Halogenwasserstoff: $C_{15}H_{20}O_2 \cdot 2HCl$ bildet sich beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung des Lactons oder der Alantolsäure, krystallisiert in Nadeln oder Blättchen vom Schmp. $127-134^{\circ}$ (unter Zerf.) und verliert die Salzsäure durch Destillation oder besser durch Kochen mit Kalilauge. — $C_{15}H_{20}O_2 \cdot 2HBr$ zersetzt sich bei ca. 117° unter Schmelzen. 3. Mit 1 Mol. Wasserstoff: Hydroalantolacton, $C_{15}H_{22}O_2$ (vom Schmp. 123° und Sdp. 195° [13 mm], schwer löslich in Wasser) entsteht aus Alantolacton, sowie aus dessen Mono- und Dichlorhydrat durch Reduction mit Natriumamalgam, giebt mit Baryt das Salz $(C_{15}H_{23}O_3)_2Ba$ (daraus $C_{15}H_{23}O_3Ag$), mit Ammoniak das Hydroalantolsäureamid, $OH \cdot C_{14}H_{22} \cdot CONH_2$ (Schmp. 186° unter Ammoniakaustritt) und mit Salzsäure das Chlorhydrat, $C_{15}H_{22}O_3 \cdot HCl$ (Nadeln vom Schmp. 120° unt. Zerf.). — Bei der Destillation des Alantolactons mit Phosphorpentoxyd, welche nach Gerhardt zu einem Körper $C_{15}H_{16}$ (resp. $C_{19}H_{26}$) (Helenen) führt, erhielten Verff. zwei petroleumartig riechende Körper $C_{12}H_{16}$ (Sdp. 132° bei 10 mm) und $C_{13}H_{16}$ (Sdp. 152 resp. 288° bei 10 resp. 760 mm); beide liefern leicht Naphtalin (z. B. schon bei zu rasch geleiteter Elementar-Analyse.)

Gabriel.

Ueber die molecularen Modificationen der Glucose, von C. Tanret (*Compt. rend.* 120, 1060—1062). Seit Dubrunfaut weiss man, dass das Drehungsvermögen der kryst. Glucose, für welche sofort nach dem Lösen in Wasser $\alpha_D = +106^{\circ}$ gefunden wird, sich beim längeren Stehen der Lösung bis auf $\alpha_D = 52.5^{\circ}$ verringert. Diese schwächer drehende Lösung giebt beim Eindampfen einen amorphen, hygroskopischen Rückstand. Durch Zunutzemachung seiner Erfahrungen über den amorphen Zustand der geschmolzenen Körper« (*diese Berichte* 28, Ref. 318) ist es Tanret gelungen, die amorphe Glucose (β -Glucose) in krystallisierte Form umzuwandeln, sowie auch eine neue (γ)-Glucose von noch geringerem Drehungsvermögen ($\alpha_D = 22.5^{\circ}$) daraus zu erzeugen, und die drei Glucosen beliebig in einander überzuführen. 1. α -Glucose: In dieser Form wird die Glucose stets erhalten beim Krystallisiren aus kaltem Wasser und unter gewissen Bedingungen auch aus Alkohol. In wässriger Lösung

geht sie stets in β -Glucose über und zwar beim Kochen in einigen Minuten, bei 0° in 30 Stunden oder auch augenblicklich, wenn man 1 pCt. Aetzkali zusetzt. In Alkohol vollzieht sich die Umwandlung langsamer. Die für die gewöhnliche Glucose seither angegebenen Löslichkeitsverhältnisse beziehen sich mithin nicht auf reine α -Glucose.

2. β -Glucose: Dieselbe wird erhalten durch Eindampfen einer sehr conc. Lösung reiner Glucose auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren, wobei schliesslich eine krystallin. Masse von β -Glucose zurückbleibt; oder durch Schmelzen von α -Glucose und Zufügung eines Kryställchens β -Glucose zu der auf 100° erkalteten Masse. Aus wässrigem Alkohol kann man unter bestimmten Cautelen die β -Glucose in der Kälte umkrystallisiren. Die β -Glucose löst sich bei 19° rasch in ihrem halben Gewicht Wasser, die Lösung setzt nach kurzer Zeit Krystalle von α -Glucose ab.

3. γ -Glucose: Diese bildet sich aus der amorphen Glucose durch mehrstündiges Erhitzen auf 110° . Durch Krystallisiren aus Alkohol, worin sie schwerer löslich ist, kann man sie von beigemengter β -Glucose trennen. Sie verwandelt sich in wässriger Lösung in β -Glucose unter denselben Bedingungen, wie dies die α -Glucose thut. Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult hat für alle 3 Formen das gleiche Resultat ergeben. Täuber.

Ueber die Anwendung von Kohlenstofftetrachlorid zur Trennung von rohem Holzgeist und Aethylalkohol, von M. Cari-Mantrand (*Compt. rend.* 120, 1063—1064). Das näher beschriebene Verfahren beruht auf der Löslichkeit der Verunreinigungen des rohen Holzgeistes (Methylacetat, Methylacetal, Aldehyd, Methylamin, Phenol etc.) in CCl_4 und auf der Trennung des Acetons und des Methylalkohols von dem Aethylalkohol durch Destillation bei Gegenwart von gelösten Chloralkalien. Man erhält nach dieser Methode aus mit rohem Holzgeist denaturirtem Alkohol mit Leichtigkeit und in ergiebiger Menge reinen Aethylalkohol; das benutzte CCl_4 kann nach dem Durchschütteln mit conc. Schwefelsäure und mit Wasser wieder benutzt werden. Die Beobachtung zeigt, dass die Denaturirung des Alkohols mit Holzgeist dem Staate keine Gewähr gegen Steuercontraventionen leistet. Täuber.

Ueber Cellulose-Schwefelsäure und die Producte ihrer Hydrolyse, von A. L. Stern (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 74—90). Wird Baumwolle in Schwefelsäure bis zur Sättigung eingetragen, so entsteht, mag die Lösung bei 5° oder bei 15° vorgenommen sein, chemisch dieselbe Sulfosäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{SO}_4\text{H})_2$; die Producte sind aber physikalisch verschieden, indem $[\alpha]_D$ des Bariumsalzes $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{SO}_4)_2\text{Ba}$ im 1. Fall $+22^\circ$, im 2. Fall $+56^\circ$ ist. Beim Erhitzen der Schwefelsäure bzw. des Bariumsalzes mit zweiprocentiger Schwefelsäure bildet sich in einem ersten, nicht genau zu fixirenden Stadium die Mono-sulfosäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$; dann schreitet die Hydrolyse weiter bis

zur Bildung von $C_{17}H_{28}O_{13}(SO_4H)_2$, und gleichzeitig wird ein Theil des Moleküls in Zucker übergeführt, ohne dass aber dieser Zucker aus dem Molekül eliminirt wird. Daraus, dass das Endproduct mehr Barium sättigt, als den zwei Aequivalenten Schwefelsäure entspricht, wird geschlossen, dass es eine saure Eigenschaften besitzende, übrigens alkoholische Hydroxylgruppe enthält.

Schotten.

Ueber die Bestandtheile von *piper ovatum*, von W. Dunstan und H. Garnett (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 94—100). Die Pflanze wird auf den westindischen Inseln als Heilmittel bei Schlangenbiss und Wasserscheu angewendet. Bei der Destillation vorzugsweise der Blätter des 2—4 Fuss hohen Strauches mit Wasserdampf destillirt ein öliges Sesquiterpen, während in dem wässrigen Rückstand ein Kupferoxyd reducirender Zucker und Kaliumnitrat nachweisbar ist. Extrahirt man die vom Wasser befreiten Blätter mit Alkohol, so erhält man neben Fett, Wachs und Harz durch einen umständlichen Reinigungsprocess den wirksamen Bestandtheil der Pflanze, das Piperovatin, in Form farbloser Nadeln, die bei 123° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Das Piperovatin, $C_{16}H_{21}NO_2$, ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Petroleum und in Aether, leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton; es ist unlöslich in verdünnten Säuren und in Alkalien. Das Piperovatin hat vermuthlich eine derjenigen des Piperins ähnliche Constitution. Hierfür spricht auch seine physiologische Wirkungsweise, bezüglich deren hervorgehoben sein mag, dass es sich als locales Anästheticum verwenden lassen dürfte.

Schotten.

Notiz über die wirksame Substanz von *Anacyclus Pyrethrum*, von W. Dunstan und H. Garnett (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 100 bis 102). Die Substanz, welche schon Buchheim (*Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm.* 5, 458) als dem Piperin verwandt erkannte und welche er Pyrethrin nannte, halten Verff. auf Grund ihrer übrigens noch nicht abgeschlossenen Untersuchung für identisch mit dem oben besprochenen Piperovatin; trotzdem geben sie ihr — die Wurzel der Pflanze ist in England unter dem Namen *pellitory officinell* — den Namen *Pellitorin*, sodass also voraussichtlich für die in Rede stehende Substanz drei Namen da sein werden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung gewisser saurer Oxyde auf die Salze von Oxysäuren. I. Tartarsenite, von G. G. Henderson und A. R. Ewing (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 102—108). Die neuen Salze sind dem Brechweinstein analog zusammengesetzt. $AsO \cdot NaC_4H_4O_6 \cdot 2\frac{1}{2} aq$, bildet farblose Nadeln oder Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die sauer reagirende wässrige Lösung zersetzt Carbonate, das Salz zersetzt sich aber, wenn die Reaction neutral geworden ist, unter Abscheidung von arseniger Säure.

$\text{AsO}(\text{NH}_4)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{aq}$ krystallisirt in Nadeln, leicht löslich in Wasser; es ist weniger beständig, als das Natriumsalz, welches sich ohne Zersetzung auf 200° erhitzen lässt. $\text{AsO} \cdot \text{K} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1 \text{aq}$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln und wird von Wasser sofort zersetzt. Das Bariumsalz, $\text{Ba}(\text{AsO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 1 \text{aq}$, ist in Wasser mässig löslich und wird davon erst beim Kochen zersetzt. Leichter löslich und leichter zersetzlich sind das Strontium- und das Calciumsalz. Die freie tartarsenige Säure scheint in wässriger Lösung beständig zu sein, konnte aber nicht isolirt werden. Von den Formeln $\text{COOH} \cdot \text{CHO} \cdot \text{As}(\text{OH}) \cdot \text{COH} \cdot \text{COOH}$ und $\text{COOH} \cdot \text{CHO}(\text{AsO}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ wird einstweilen der ersteren der Vorzug gegeben. Vergl. auch Adam, *diese Berichte* 27, Ref. 506.

Schotten.

Die Condensation von Trimethyldicarbonsäureester mit Malonsäureester, von W. A. Bone und W. H. Perkin jun. (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 108—119). Für die Bildung von Butantetracarbonsäureester aus Trimethyldicarbonsäureester und Malonsäureester hat sich jetzt die Gegenwart von Aethylenchlorid als überflüssig erwiesen (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 733); der Trimethyldicarbonsäureester verhält sich bei der genannten Reaction, wie der Ester einer $\alpha\beta$ -ungesättigten Säure, und ist also nicht, wie Fittig angenommen hat, der Ester einer $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure. In analoger Weise bildet sich Methylbutantetracarbonsäureester, wenn Trimethyldicarbonsäureester mit Methylmalonsäureester in Gegenwart von Natrium und Alkohol erhitzt wird. Der Methylbutantetracarbonsäureester wird von alkoholischer Kalilauge verseift und die syrupöse Tetracarbonsäure zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck in Kohlensäure und α -Methyladipinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Die Säure schmolz in dem schlecht krystallisirten Zustand, in dem sie war, gegen 64° . Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether, wenig in kaltem, reichlich in heissem Benzol und Petroleum. Das in Nadeln krystallisirende Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser, das Silbersalz in kaltem Wasser sehr wenig löslich, leichter in heissem. — Der Tetramethyldicarbonsäureester setzt sich unter den angegebenen Bedingungen mit Malonsäureester nicht um; der Tetramethylenring erweist sich also hier beständiger als der Trimethylenring. — Die durch Destillation von Trimethyldicarbonsäure neben Butyrolacton gebildete Trimethylen-carbonsäure siedet bei $182\text{—}183^\circ$; sie mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser. Mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 175° erhitzt, liefert sie die bei etwa 33° schmelzende, bereits aus γ -Butyrolacton hergestellte γ -Brombuttersäure, sie verhält sich also gegen Bromwasserstoff wie die Trimethyldicarbonsäure, welche ebenfalls ein γ -Brom-Additionsproduct liefert.

Wegen der Dichte, der magnetischen Rotation und des Refraktionsvermögens der Trimethylencarbonsäure vergl. das Original. Schotten.

Cis- und trans-Hexahydro-*o*-toluylsäure, von H. Goodwin und W. H. Perkin jun. (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 119—128). Die aus Methylpentamethylendibromid und Natriummalonsäureester dargestellte, bei 236.5—237° siedende Hexahydro-*o*-toluylsäure (*diese Berichte* 21, 736) ist mit der durch Reduction von *o*-Toluylsäure hergestellten (*diese Berichte* 27, Ref. 195), bei 50—52° schmelzenden, bei 241—242° siedenden Hexahydro-*o*-toluylsäure structuridentisch und stereoisomer. Die erstere, die Cis-säure, lässt sich durch Erhitzen mit Salzsäure und Kochen mit Chinolin in die bei 50—52° schmelzende Trans-säure überführen. Zur Unterscheidung der Säuren eignen sich besonders die Anilide; das Anilid der Cis-säure schmilzt bei 66—68°, dasjenige der Trans-säure bei 148°. Schotten.

Die Condensation von Benzil mit Malonsäureäthylester, von F. Japp und W. B. Davidson (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 132 bis 139). Wird Benzil mit Malonsäureester und Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, so bildet sich der saure Ester der

Benzoïnylmalonsäure,
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{cases}$$
, und die

Desylenmalonsäure,
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{COOH})_2$$
. Die Trennung ge-

schieht mit Sodalösung, indem der saure Ester ein schwer lösliches, die Säure ein leicht lösliches Natronsalz bildet. Der Benzoïnylmalonsäureester, Schmp. 134°, wird durch Kochen mit Eisessig in den Desylenmalonsäure-monoäthylester, Schmp. 124°, übergeführt. Die Desylenmalonsäure, Schmp. 130°, wird von heisser Jodwasserstoffsäure in Desylessigsäure und Diphenylcrotolacton umgewandelt; über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Desylenessigsäure (β -Benzoylzimmtsäure), Schmp. 169°. Durch Krystallisiren aus Benzol scheint sich diese letztere Säure in zwei stereoisomere Formen zerlegen zu lassen. Schotten.

Ueber stereoisomere $\alpha\alpha'$ -Dimethylpimelinsäuren, von St. Kipping (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 139—155). Die $\alpha\alpha'$ -Dimethylpimelinsäure, welche bisher auf drei verschiedenen Wegen und in drei Modificationen dargestellt worden ist, existirt in zwei stereoisomeren Modificationen, Schmp. 81—81.5° und 76—76.5°. Das bei der Hydrolyse von Dimethyldiacetyl-pimelinsäureester resultirende Product (*diese Berichte* 24, Ref. 729 und 857) ist ein Gemisch beider, aus welchem sich die bei 81° schmelzende *para*-Säure durch fractionirte Krystallisation isoliren lässt. Am besten werden die beiden Säuren in der Form der Anilide getrennt. Das Anilid der *para*-Säure schmilzt bei

183—184° und nach dem Wiedererstarren erst bei 187—188°. Das leichter lösliche Anilid der bei 76° schmelzenden *anti*-Säure schmilzt bei 154—155°. Die Säuren unterscheiden sich ferner durch die Krystallform und die Löslichkeit; sie sind sich aber im Uebrigen sehr ähnlich und haben u. A. auch dasselbe elektrische Leitungsvermögen. Die von Perkin und Prentice (*diese Berichte* 25, Ref. 160) beschriebene Säure dürfte nur die *anti*-Säure, die von Zelinsky (*diese Berichte* 24, 3997) beschriebene ein Gemisch der beiden gewesen sein.

Schotten.

Ueber die Darstellung der Adipinsäure und über einige ihrer Derivate, von W. Ince (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 155—159). Die Einwirkung von Salpetersäure auf Rindstalg, auf welcher das älteste Verfahren zur Darstellung der Adipinsäure basirt, ist eine complexe und die Producte variiren mit der Concentration der Säure. Unter diesen Producten finden sich Sebacinsäure und Azelaänsäure, wenn man mit rauchender, und eine Säure $C_{11}H_{20}O_4$, wenn man mit gewöhnlicher Salpetersäure oxydirt. Sebacinsäure wird, entgegen der Angabe von Arppe (*Zeitschr. f. Chem.* 1865, 300), von Salpetersäure nicht zu Adipinsäure oxydirt, auch nicht von Permanganat. Verf. stellte die Säure im Wesentlichen nach dem Verfahren von V. Meyer dar, indem er Glycerin mit Salpetersäure oxydirte und die rohe Glycerinsäure in einer wässrigen Lösung vom spec. Gew. 1.26 mit Jod und Phosphor behandelte. Die gereinigte β -Jodpropionsäure wurde dann durch Erhitzen mit fein vertheiltem Kupfer auf 160° in Adipinsäure umgewandelt. Die durch Erhitzen von Adipinsäure mit Brom im Rohr auf 160° hergestellte α -Bromadipinsäure bildet farblose, bei 131° schmelzende Krystalle. Sie liefert beim Erhitzen mit Wasser und noch glatter beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge die bei 151° schmelzende, unzersetzt sublimirende α -Hydroxyadipinsäure.

Schotten.

Camphorsäure, von W. A. Noyes (*Americ. Chem. Journ.* 16, 500—511). Zur Darstellung der Camphorsäure wurde folgende verbesserte Vorschrift angewandt: 150 g Campher wurden mit 1200 ccm Salpetersäure (1.42) und 800 ccm Wasser 60—65 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, dann völlig abgekühlt (nicht, wie Beilstein vorschreibt, abgedampft) und die ausgeschiedene Camphorsäure abfiltrirt. Die saure Mutterlauge, welche man mit Waschwassern nicht verdünnte, hatte das spec. Gew. 1.26. Man versetzte sie mit 250 ccm starker Salpetersäure und 150 g Campher und verfuhr wie oben. Zu der Mutterlauge von dieser Operation wurden noch 400 ccm starker Säure und 170 g Campher gegeben. Insgesamt wurden 70 pCt. des angewendeten Camphers als Camphorsäure gewonnen. — Dihydroamino-campholytinsäure. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 19.9 g β -Camphoraminsäure in 100 ccm einer 10proc. Natron-

lange und fügt dazu eine Lösung von 16 g Brom in 140 ccm einer gleichen Natronlauge. Die Mischung erwärmt sich beträchtlich, wird auf dem Wasserbade noch kurze Zeit auf 75° erwärmt, nach dem Abkühlen mit etwas Natriumsulfit versetzt und mit Salzsäure sorgfältig neutralisirt. Beim Abdampfen scheidet sich die Säure $C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO_2H \\ NH_2 \end{smallmatrix} >$

in Krystallen aus. Ihr Nitrat krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 212—213° mit Zersetzung schmelzen. Das Chlorid bildet lange, dicke Nadeln, welche bei 261—262° schmelzen und sich zersetzen. Dieselben zeigen zum Unterschiede von der isomeren Lauronsäure keine Neigung, sich zu gruppieren. Das Chloroplatinat scheidet sich aus wässriger Lösung in dunkelorange gelben Tafeln aus. — Durch Destillation mit Aetzkalk wird die Säure in das Anhydrid,

$C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ NH_2 \end{smallmatrix} >$ verwandelt. Dasselbe ist weiss, wachsartig, schmilzt

scharf bei 188—189° und siedet ohne Zersetzung bei 285—287°. Es ist indifferent und leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Campholytinsäure. Wird Dihydroaminocampholytinsäure in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, so tritt sofort Zersetzung ein. Aus der Lösung scheidet man die Säure durch Destillation mit Wasserdampf in öligen Tropfen ab. Ihr Siedepunkt liegt bei 240—243° und bildet ein Dibromid, Schmp. 113—114°. Ihr Natriumsalz fällt aus Zinkchlorid ein schwer lösliches, halbkristallinisches Salz, $(C_8H_{13}CO_2)_2Zn$. — Aminolauronsäure. Dieselbe wird aus α -Camphoraminsäure auf gleiche Weise dargestellt wie aus der β -Säure die Dihydroaminocampholytinsäure. Doch übersättigt man besser die alkalische Lösung mit Salzsäure, statt sie nur zu neutralisieren und gewinnt dann durch Abdampfen das Chlorhydrat der Säure. Die Wärmeentbindung bei der Reaction von Natriumhypobromit auf α -Camphoraminsäure ist beträchtlich geringer als bei der β -Säure. Das Chlorhydrat krystallisirt in concentrisch vereinigten Nadeln, die bei 303—305° schmelzen und schwerer löslich sind als das Chlorhydrat der Dihydroaminocampholytinsäure. Das Chloroplatinat bildet leicht orange gelbe Krystallkörner, welche aus kleinen sechsseitigen Tafeln bestehen. — Durch Destillation mit Aetzkalk geht das Chlorid der Aminolauronsäure in das Anhydrid über. Es ist ebenfalls weiss und wachsartig und schmilzt bei 203°. Die Untersuchung der Producte, welche aus der Reaction von Natriumnitrit auf Aminolauronsäure entstehen, ist noch nicht abgeschlossen. Unter anderen tritt eine ungesättigte Säure auf, welche der Lauronsäure von Fittig und Woringer gleicht; doch wurden im Calciumsalz nur 2 Mol. Wasser gefunden. Bei derselben Reaction wird Kohlensäure entbunden und ein bei 120° siedender Kohlenwasserstoff (Tetrahydroxylen?) gebildet. — Ueber die wahrscheinliche Constitutionsformel der Camphorsäure werden Betrachtungen angestellt.

Ueber Paraisobutylsalicylaldehyd und einige seiner Derivate,
 von F. B. Dains und J. R. Rothrock (*Americ. Chem. Journ.* 16, 634—645; vergl. W. P. Bradley und F. B. Dains, *diese Berichte* 22, 1134). Verff. wollten versuchen, ob ein Orthohydroxyaldehyd mit einer substituirten Isobutylgruppe sich ebenso leicht zu einem Disalicylaldehyd condensire, als wenn eine Methyl- oder Aethylgruppe eingestellt wäre. Paraisobutylphenol wurde nach Liebmann (*diese Berichte* 14, 1845; 15, 150) dargestellt. Daneben entstand ein in Alkalien unlösliches Oel von der Zusammensetzung des Isobutyläthers des Isobutylphenols, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot OC_4H_9$. Durch directe Synthese wurde die Identität bestätigt. Der Aether ist ein lichtgelbes, stark lichtbrechendes Oel, leichter als Wasser und mit Wasserdampf langsam übergehend; es siedet zwischen 263—268°. — Erhitzt man Paraisobutylphenol mit Aetznatron, Chloroform und Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade, so färbt sich die Mischung tiefroth unter Bildung von Theer. Nach dem Ansäuern destillirt man mit Wasserdampf eine Mischung von Isobutylphenol und Paraisobutylaldehyd über. Versetzt man die alkoholische Lösung des Gemisches mit Phenylhydrazin, so scheidet sich das Hydrazon als gelber Niederschlag aus. Aus demselben wird der *p*-Isobutylsalicylaldehyd als gelbes, stark lichtbrechendes Oel mit aromatischem, an Salicylaldehyd erinnerndem Geruch erhalten. Er siedet bei 251—252° (729 mm Druck) unter geringer Zersetzung und erstarrt nicht bei -18° . Das Hydrazon krystallisirt aus Alkohol oder Petroläther in dünnen, goldglänzenden, monoklinen Tafeln, welche bei 178° schmelzen. Wird es kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht Diacetylparaisobutylsalicylhydrazon,



welches kleine, bei 128° schmelzende weisse Nadeln bildet. — Paraisobutylsalicylidenanilin, $(C_4H_9)C_6H_3(OH)CH:N \cdot C_6H_5$, gelbe, pleochroische monokline Tafeln, welche bei 87° schmelzen. — Paraisobutylsalicylaldoxim krystallisirt aus Petroläther in langen, monoklinen Nadeln vom Schmp. 112°. Der Dibenzoyl ester dieses Aldoxims bildet weisse, monokline Krystalle, welche bei 160° schmelzen. — Mit Essigsäureanhydrid bildet das Aldoxim den Acetyl ester des *p*-Isobutylsalicylonitrils, $(C_4H_9)C_6H_3 \begin{matrix} < OCOCH_3 \\ CN \end{matrix}$. Das *p*-Isobutylsalicylonitril wurde durch Verseifen des Acetylesters mit alkoholischem Kali gewonnen. Es krystallisirt aus Petroläther in feinen, weissen, monoklinen Nadeln. — Der Methylester des Paraisobutylsalicylonitrils, $(C_4H_9)C_6H_3 \begin{matrix} < OCH_3 \\ OCOH \end{matrix}$, bildet ein gelbes, stark lichtbrechendes Oel, welches zwischen 274—276° übergeht. Der

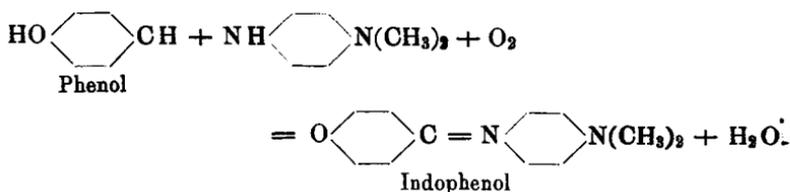
Benzylester tritt in langen, monoklinen Prismen auf vom Schmp. 70 bis 71°; der Aethylkohlen säure ester schmilzt bei 63°. — Wird Para isobutylsalicylaldehyd mit dem gleichen Volum Acetylchlorid gemischt, so erfährt es vollständig Condensation zu Paradiisobutylidisalicylaldehyd, $C_{22}H_{26}O_3$. Derselbe krystallisirt in schönen monoklinen Nadeln, welche bei 158° schmelzen, in organischen Lösungsmitteln leicht, in Alkalien unlöslich sind. In conc. Schwefelsäure löst er sich mit tiefrother Farbe; giesst man die Lösung in Wasser, so entsteht wieder quantitativ *p*-Isobutylaldehyd. Diese Umwandlungen nach vollem Gewichte sind ein Beleg dafür, dass bei der Condensation keine Kohlenwasserstoffgruppe in Reaction tritt. Das Condensationsproduct wird durch Kochen mit einer alkalischen Lösung von Permanganat nicht verändert. — *p*-Isobutylorthobromsalicylaldehyd krystallisirt in grossen, blassgelben, monoklinen, pleochroischen Tafeln (Winkel $\beta = 71^\circ 15'$); Schmp. 86—87°. Durch Behandlung mit Acetylchlorid entsteht kein Condensationsproduct. — Das Aldoxim des gebromten Aldehyds bildet weisse, monokline Tafeln vom Schmp. 163°, der Dibenzoyl ester des Aldoxims weisse, monokline Nadeln, die bei 189° schmelzen. Das Hydrazon krystallisirt in langen, monoklinen Krystallen vom Schmp. 152°.

Schertel.

Die polymeren Modificationen des Propionylaldehydes: Propionylparaldehyd und Propionylmetaldehyd, von W. R. Orndorff und Miss L. L. Balcom (*Americ. Chem. Journ.* 16, 645 bis 650). In einer früheren Arbeit hatte der eine der Verff. dargelegt, dass Metaldehyd und Paraldehyd durch dieselbe Molecularformel dargestellt werden und dass deshalb Stereoisomerie vorliegen müsse (*diese Berichte* 27, Ref. 306). In einer Untersuchung, über welche in *diesen Berichten* 23, 584 Mittheilung gebracht wurde, ist die Darstellung der polymeren Propaldehyde beschrieben. Die Moleculargewichte der frisch bereiteten Verbindungen wurden nach dem kryoskopischen Verfahren bestimmt und als identisch ($[C_3H_6O]_3 = 174$) befunden. Keine der beiden Modificationen reagirt mit fuchsinschweflicher Säure oder mit Hydroxylamin, somit enthalten sie die Aldehydgruppe CHO nicht mehr. Propionylmetaldehyd, welcher einige Wochen in Zimmertemperatur gestanden hatte, gab, wenn gepulvert, starken Geruch nach Propionylparaldehyd. War dieser Geruch verschwunden, so zeigte der Rückstand in Phenol gelöst das Moleculargewicht 218 bis 219. Der Modification $(C_3H_6O)_4$ entspricht der Werth 232. Es scheint sonach der Rückstand eine Mischung des Metaldehydes mit einem tetramolecularen Condensationsproducte zu sein. Aus den Beobachtungen ergeben sich in Bezug auf die polymeren Modificationen des Propionals dieselben Schlüsse wie bezüglich derjenigen des gewöhnlichen Aldehydes.

Schertel.

Ueber eine Reihe von Indophenolen. Allgemeine Methode der Darstellung, von H. P. Bayrac (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1131 bis 1136). Durch ein genaueres Studium der Reaction von H. Köchlin und O. N. Witt (*diese Berichte* 15, 92) gelangte Verf. zu einem allgemeinen Verfahren der Darstellung von Indophenolen. Dasselbe besteht darin, dass man das Chlorhydrat des Paramidodimethylanilins auf die Phenole wirken lässt und zwar nicht in alkalischer, sondern in essigsaurer Lösung. In einem Kolben von 5—6 L Inhalt löst man 37 g Chlorhydrat des Paranitrosodimethylanilins in 4 L Wasser, erwärmt auf etwa 40° und reducirt mittels 50 g Zinkstaub. Sobald die Reduction vollendet ist, filtrirt man die erkaltete Lösung in eine Schale, in welcher das Phenol gelöst in Eisessig sich befindet und rührt fortgesetzt um. Sobald die Lösung vollständig in die Schale gebracht ist, fügt man zu derselben eine kalte Lösung von 40 g Kaliumbichromat in 1 L Wasser und rührt lebhaft $\frac{1}{4}$ Stunde lang, während das Indophenol sich niederschlägt. Man sammelt dasselbe, verrührt es in 5—6 L Wasser und überlässt es 24 Stunden sich selbst. Dann wird es auf Gypsplatten getrocknet. Zur vollständigen Reinigung lässt man es eine Viertelstunde lang in Berührung mit dem 20-fachen Gewichte 60° Alkohols und krystallisirt dann aus 95° Alkohol. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 60 pCt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

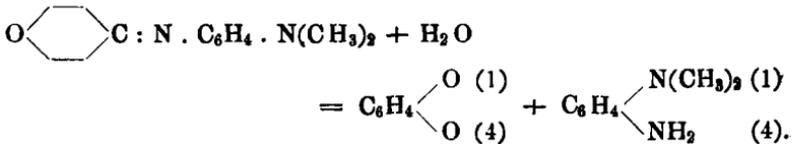


Nach diesem Verfahren wurden dargestellt: 1. Das Indophenol des gewöhnlichen Phenols. 2. Indophenol des *o*-Kresylols, rhombische Blätter, welche grünes Licht reflectiren und bei 123° schmelzen. 3. Indophenol des *m*-Kresylols, goldgelbe Prismen vom Schmp. 117—118°. 4. Indophenol des *p*-Xylenols, rothbraune längliche Krystallblätter, bei 125—126° schmelzend. 5. Indophenol des *o*-Aethylphenols, goldgelbe längliche, grosse rhombische Blätter, welche zu Dendriten vereinigt sind und bei 83—84° schmelzen. 6. Indophenol des Thymols (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 277). 7. Indophenol des Carvacrols, flachgedrückte Prismen des triklinen Systemes von goldgelbem Glanze, bei 87—88° schmelzend. — Alle diese Indophenole sind in Wasser fast unlöslich, ertheilen demselben jedoch eine schöne blaue Farbe. Mit Aether geben sie eine violette, mit Benzol eine blauviolette, mit Alkohol eine prachtvoll blaue Lösung. In Ligroïn lösen sie sich mit violetterer,

in Essigsäure mit blaugrüner Farbe. Von Mineralsäuren werden sie, besonders beim Erwärmen, zerstört.

Schertel.

Methode zur Darstellung der Parachinone aus den Indophenolen, von P. H. Bayrac (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1129—1130). Das Indophenol des gewöhnlichen Phenols wird durch Schwefelsäure zersetzt nach der Gleichung:



Die anderen Indophenole erleiden dieselbe Zersetzung. Man erhält das entsprechende Chinon und das *p*-Amidodimethylanilin. Auf diese Reaction gründet sich das neue Verfahren. Man pulvert 10 g des dem verlangten Chinon entsprechenden Indophenols, bringt das feine Pulver in einen langhalsigen Kolben, übergiesst und schüttelt es mit 50 g Wasser und lässt sodann allmählich 20 g reine Schwefelsäure zutropfen. Hierauf verschliesst man den Kolben mit einem Korke, welcher seitlich einen Einschnitt trägt und schüttelt den Inhalt durch. Die Reaction tritt sofort ein; man lässt erkalten und erschöpft mit Aether. Die ätherische Lösung wird in einem Kolben von etwa einem Liter Inhalt durch einen Luftstrom verdunstet und der Rückstand mittels Wasserdampf überdestillirt. Der grösste Theil des Chinons findet sich in der Vorlage krystallisirt, der gelöste Theil wird mit Aether der Lösung entzogen. Die Ausbeute ist eine sehr günstige.

Schertel.

Ueber ein neues Chinon: Aethylbenzochinon, von H. P. Bayrac (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1130). Nach dem in vorstehender Abhandlung beschriebenen Verfahren stellt man aus dem Indophenol des *o*-Aethylphenols das Aethylbenzochinon dar. Dasselbe bildet goldgelbe glänzende Blättchen oder bei der Krystallisation aus Aether lange prismatische Krystalle. Es besitzt sehr starken, zum Niesen reizenden Geruch und greift die Augen an. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich. Aethylbenzochinon schmilzt bei 38.2°. Es ist in kaltem Wasser wenig, in warmem weit mehr löslich, Aether nimmt es reichlich auf, Alkohol etwas weniger. Durch schweflige Säure oder Natriumbisulfit wird es in ein Hydrochinon verwandelt, welches entweder in prismatischen Nadeln oder glänzenden weissen Blättchen auftritt, die bei 112—113° schmelzen und leicht sublimiren. Dasselbe stellt das nächst höhere Homologe des Tolhydrochinons dar. Durch Oxydationsmittel wird es zu Aethylbenzochinon.

Schertel.