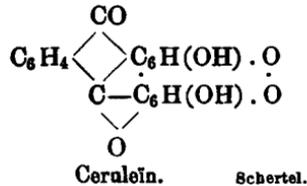
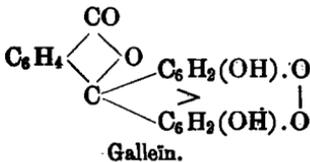


Ueber die Einwirkung von Alkalinitriten auf Mercurosalze, von L. L. de Koninck (*Chem.-Ztg.* 19, 750). Setzt man zur Lösung eines Mercurosalzes eine solche von Alkalinitrit, so erfolgt alsbald Ausfällung von metallischem Quecksilber, während Mercurinitratlösung durch Alkalinitrit nicht gefällt wird. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass Mercuronitrit nicht beständig ist, sondern alsbald im Sinne der Gleichung $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2 = \text{Hg}(\text{NO}_2)_2 + \text{Hg}$ zerfällt. In der That entsteht bei obigem Vorgange in reichlicher Menge Mercurisalz. Das Mercuronitrit reiht sich also in seinem Verhalten dem Mercurcyanid oder den ammoniakalischen Mercurverbindungen an, welche ebenfalls im Augenblick der Entstehung unter Abgabe metallischen Quecksilbers in die entsprechenden Mercurisalze übergehen. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber einige Thioacetale des Naphtalins, von Em. Colson (*Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique* [3], 27, 594—605). Benzaldehyd und α -Thionaphtol vereinigen sich bei blossem Mischen. Aus dem mit Ligroin versetzten Gemenge scheidet sich ein weisser Körper aus, eine compacte Kruste bildend. Die Vereinigung erfolgt nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COH} + \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SH} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$. Der Körper schmilzt bei 48—49° und krystallisirt aus Aether in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln. Er ist wenig beständig und lässt auch im reinen getrockneten Zustande den Geruch der beiden Componenten bemerken. Durch einen Strom Chlorwasserstoffgas wird er verflüssigt und verwandelt sich dann zum Theil in ein weisses Product, das Mercaptal: $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \right. + \text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$. Das Benzaldehyd- α -naphtylmercaptal krystallisirt aus Aether in prachtvoll seidenglänzenden Nadeln, die bei 136—137° schmelzen. Seine Bildung ist begleitet von derjenigen eines gelben Oeles, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. — Das Sulfid des Oxybenzyl- β -naphtalins schmilzt bei 49° und bildet sternförmige Gruppen. Seine Löslichkeit ist etwas geringer, als die der isomeren Verbindung. Das daraus entstehende Mercaptal krystallisirt in zugespitzten zu Sternen angeordneten Blättchen, die bei 137° schmelzen. Die Mercaptane der Naphtalinreihe besitzen sonach dieselbe Fähigkeit, sich mit Aldehyden zu condensiren, wie die einfacheren Mercaptane. Schertel.

Ueber die Constitution des Ceruleins, von M. Prud'homme (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1136—1138). Das Cerulein condensirt sich direct mit Anilin zu einem Farbstoffe. Man erwärmt einen Theil Cerulein mit drei bis vier Theilen Anilin in einer Schale auf dem Wasserbade, bis die Masse trocken erscheint und erhitzt dann vorsichtig bis gegen 180°, um den Ueberschuss von Anilin auszutreiben. Die Substanz bildet dann ein violettes Pulver mit Goldkäferglanz. Die Gewichtszunahme entspricht zwei Molekülen Anilin weniger zwei Molekülen Wasser. Der neue Körper ist wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, aber leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser bildet sich eine blaue Lösung, aus welcher Alkalien eine grüne Base fällen, die von verdünnten Säuren mit schön blauer Farbe gelöst wird. Das Acetat färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle blaugrün, Wolle und Seide tiefblau, aber die Farbe widersteht der Seife nicht. Die Basis färbt mit Eisen, Thonerde oder Chrom gebeizte Stoff nicht, ein Beweis, dass sie kein Hydroxyl besitzt, sondern dass der Wasserstoff der beiden Hydroxylgruppen durch Anilin vertreten ist. Nach der Regel von Liebermann und Kostanecki besitzen die auf Metallbeizen färbenden Stoffe zwei Hydroxyle, die zu einander in Orthostellung sich befinden. Gleiches Verhalten zeigen die Oxychinone, in welchen das Hydroxyl in Orthostellung zu einem der Oxychinonsauerstoffe ist. In Gallein und Cerulein können zwei Oxychinongruppen angenommen werden, für beide werden folgende Formeln aufgestellt:



Ueber das Chlorhydrosulfat des Chinins, von Ch. Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1138). Nach Versuchen des Verf. stellt das Chlorhydrosulfat des Chinins eine wirkliche chemische Verbindung dar und nicht, wie Marty behauptet, ein Gemenge. Schertel.

Ueber die vom Triphenylmethan abstammenden sulfonirten Farbstoffe, von M. Prudhomme (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 1188 bis 1190). Die sulfonirten Derivate der Diamido- und Triamidotriphenylcarbinole (saures Malachitgrün, saures Fuchsin u. a.) werden durch caustische Alkalien entfärbt. Das saure Fuchsin ist nach Rosenstiehl (*diese Berichte* 26, Ref. 150) ein Aether von der Formel $\text{Cl} \cdot \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2)_3$. Durch Natron wird er verseift zu $\text{NaO} \cdot \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{NH}_2)_3$. Diese Verbindung ist farblos; sie nimmt auf Zusatz von Chlorammonium sofort wieder eine fuchsin-

rothe Färbung an, welche an Intensität zunimmt. Beim Erwärmen tritt die Färbung sofort auf, indem aus $\text{NH}_2\text{NH}_4\text{O}$ abgespalten wird. Auf gleiche Art verhalten sich die übrigen sulfonirten Farbstoffe desselben Typus.

Schertel.

Ueber die reduoirenden Eigenschaften der Natriumalkoholate bei hoher Temperatur, von A. Haller und J. Minguin (*Compt. rend.* 120, 1105—1106). Natriumalkoholate wirken, wie Verff. schon früher (*diese Berichte* 24, Ref. 730 u. 731) beim Campher gezeigt haben, reduoierend auf ketonartige Verbindungen, wenn sie mit diesen im geschlossenen Rohr auf Temperaturen von ca. 200° erhitzt werden. Die Reduction geht in den einzelnen Fällen verschieden weit; so wurde aus Desoxybenzoin Stilben, aus Benzophenon Benzhydrol, aus Anthrachinon Anthracen erhalten. Die Ausbeute war in den meisten Fällen eine gute, wenn auch geringe Mengen von Nebenproducten beobachtet wurden. Das Rohr enthielt nach dem Erhitzen stets freien Wasserstoff und die dem angewandten Alkohol entsprechende Fettsäure.

Täuber.

Ueber das Phenylsulfo-*o*-toluidin und einige Derivate desselben, von Ch. Rabaut (*Compt. rend.* 120, 1123—1126). Verf. hat aus Phenylsulfochlorid und *o*-Toluidin das Phenylsulfo-*o*-toluidin dargestellt und versucht, diese Verbindung, die bei $122\text{--}123^\circ$ schmilzt und im Vacuum gegen 300° unzersetzt siedet, durch Kaliumpermanganat und durch verdünnte Salpetersäure zu oxydiren. Dabei hat sich gezeigt, dass nicht, wie erwartet wurde, die CH_3 -Gruppe in COOH umgewandelt wird, sondern dass Permanganat eine Zerstörung des Moleküls herbeiführt, während Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.10 bei 20stündigem Kochen ein Dinitroderivat erzeugt. Der Nitrokörper enthält beide NO_2 -Gruppen im Toluidinrest, in der Stellung 2.4 zur NH -Gruppe; er besitzt ausgesprochen saure Eigenschaften, Schmelzpunkt $167\text{--}168^\circ$. Man erhält die gleiche Verbindung auch durch stärkere Salpetersäure bei niedrigerer Temperatur. Durch Reduction wird die entsprechende Amidoverbindung erhalten, die bei 217° schmilzt und sich glatt diazotiren lässt.

Täuber.

Ueber die Campholensäurederivate, von A. Béhal (*Compt. rend.* 120, 1167—1170). Verf. macht, nachdem er sich in einigen Punkten mit den von Tiemann kürzlich (*diese Berichte* 28, 1079 ff.) mitgetheilten Beobachtungen einverstanden erklärt hat, in einigen anderen Punkten abweichende Anschauungen geltend: Während Tiemann behauptet, die Lösung des Campheroxims in Salzsäure lasse sich lange Zeit ohne Veränderung kochen, giebt Béhal an, dass das Oxim unter diesen Bedingungen in energischer Reaction in Nitril übergehe. Tiemann hat ferner die Vermuthung ausgesprochen, dass die Bildung von Campholen beim Erhitzen von Campholensäure mit kleinen Mengen Alkalihydrat von einer Verunreinigung der Säure

durch Campholenolacton herrühre. Béhal widerlegt diese Annahme durch die schon früher gemachte Angabe, dass er 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Campholen erhalten habe, und dass die Darstellungsweise der Säure die Gegenwart von Lacton ausschliesse. Tiemann hat sodann Béhal den Vorwurf gemacht, er habe das Campholenolacton nur in unreinem Zustande in Händen gehabt. Béhal entgegnet zunächst, dass nicht nur ein, sondern, wie er früher nachgewiesen hat, zwei verschiedene Lactone existiren, und dass die Abweichung im Schmelzpunkt der daraus erhaltenen Oxy-säuren von dem von Tiemann gefundenen sich leicht erklären lasse, weil beim Schmelzen Lactonbildung eintrete und daher der Schmelzpunkt schwanke, je nachdem man rasch oder langsam erhitzt. — Béhal tritt im Weiteren den theoretischen Anschauungen Tiemann's entgegen: Die Existenz zweier Klassen von sauren Aethern der Camphorsäure, wovon die einen durch Alkali verseift werden, die anderen nicht, widerspreche der Auffassung der Säure als Glutar-säureabkömmling. Die von Guerbet nachgewiesenen Beziehungen des Campholens zum Pseudocumol, sowie die glatte Bildung des Campholens aus Campholensäure durch einfache Abspaltung von CO_2

stehe mit der Formel

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 : \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{CH} \quad \text{COOH} \end{array},$$

die Tiemann der

Campholensäure giebt, im Widerspruch. Béhal ist endlich der Ansicht, die beiden Formeln, die Tiemann für die active und inactive Campholensäure aufstellt, stünden im Widerspruch mit der von Tiemann selbst behaupteten Thatsache, dass beide Säuren dasselbe Lacton liefern.

Täuber.

Ueber das krystallisirte Cinchonin, von F. Roques (*Compt. rend.* 120, 1170—1173). Das von Pasteur i. J. 1853 entdeckte Cinchonin ist bisher nicht krystallisirt erhalten worden. Verf. ist dies gelungen, indem er zunächst die Methode von Hesse (*Lieb. Ann.* 178, 253) befolgte und sodann, mit Rücksicht auf die Oxydirbarkeit der Base durch Luft, die sorgfältig getrocknete ätherische Lösung im Wasserstoffstrome eindampfte. Der durch Chlormethyl stark abgekühlte Rückstand setzte nach einigen Stunden Krystalle ab. Die Analyse dieser schwach gelblichen, ziemlich grossen Krystalle führte zur Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Die Substanz ist sehr veränderlich; an feuchter Luft nimmt sie bald eine syrupöse Beschaffenheit an, Schmp. 49—50°. Das krystallisirte Cinchonin ist rechtsdrehend: In absolutem Alkohol bestimmt wurde $\alpha_D = +48.25$, in Wasser und 2 Mol. $\text{HCl} = +28.72$ gefunden. Verf. beschreibt zuletzt eine Anzahl von Doppelsalzen und Halogenalkyladditionsproducten, deren Zusammensetzung die angegebene Formel bestätigt.

Täuber.

Umwandlung eines Anilinsalzes in eine Anilsäure, (*Compt. rend.* 120, 1174—1177). Während die Brenztraubensäure auf das Anilin nicht als Säure, sondern als Keton reagirt, bildet die analog constituirte Phenylglyoxyssäure zunächst ausschliesslich ein Salz mit Anilin. Dieses Salz verliert beim Erhitzen Wasser und Kohlendioxyd, und es bildet sich Benzylidenanilin. Das Zwischenproduct, die Anilphenylglyoxyssäure, konnte hierbei nicht erhalten werden. Dasselbe entsteht dagegen in guter Ausbeute, wenn man das Anilinsalz in der dreifachen Menge kalten Methylalkohols löst. Nach wenigen Minuten erfüllt sich die Lösung mit Krystallen der Anilphenylglyoxyssäure. Diese Verbindung kann man auch durch Kochen der Lösung des Anilinsalzes in Chloroform oder Benzol darstellen. Die Säure bildet weisse Krystalle, die bei 151° unter Zersetzung schmelzen. Durch kochendes Wasser tritt Rückverwandlung in phenylglyoxyssaures Anilin ein.

Täuber.

Ueber das Ozobenzol, von A. Renard (*Compt. rend.* 120, 1177—1179). Verf. hat in Gemeinschaft mit Houzeau vor langer Zeit (*Compt. rend.* 76, 572) durch Einwirkung von Ozon auf Benzol einen Explosivkörper erhalten, den er Ozobenzol genannt hat. Die Existenz dieser Verbindung ist dann von Leeds (*diese Berichte* 14, 975) angezweifelt worden. Verf. hat nun die Bedingungen genau festgestellt, unter welchen die Verbindung in ergiebiger Menge gebildet wird und hat ihre Eigenschaften und Zusammensetzung studirt. Er hat gefunden, dass man nur absolut reines Benzol verwenden darf, und dass Verunreinigungen, auch das Thiophen, einen anderen Verlauf der Reaction herbeiführen. Er glaubt daher, dass Leeds mit unreinem Benzol operirt hat. Zur Darstellung des Ozobenzols leitet man durch einige ccm reinen Benzols bei einer Temperatur unter 10° einen Strom trockenen Ozons. Das Benzol verwandelt sich innerhalb 10—12 Std. in eine gelatinöse, durchsichtige Masse, ohne dass Nebenproducte gebildet werden. Durch einen trocknen Luftstrom wird unverändertes Benzol entfernt und das Ozobenzol als weisse, amorphe Masse erhalten. Jede Spur Feuchtigkeit führt Zersetzung herbei. Bei raschem Erhitzen, sowie durch Reibung und Stoss explodirt es mit grosser Heftigkeit; es muss daher trocken mit grosser Vorsicht behandelt werden. Conc. Schwefelsäure, Ammoniak und conc. Kalilauge bewirken gleichfalls Detonation. Durch Wasser wird das Product langsam zersetzt unter Bildung von Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und einer syrupösen Säure, die nicht näher untersucht wurde. Das Ozobenzol ist unlöslich in Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, wasserfreiem Alkohol und Aether; löslich in Eisessig. Die Zusammensetzung wurde in der Weise ermittelt, dass die Substanz durch eine gewogene Menge Wasser zersetzt, das entwickelte CO₂ bestimmt und das Zersetzungsgemisch dann in gewöhnlicher Weise

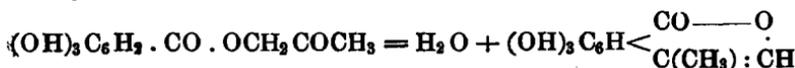
der Elementaranalyse unterworfen wurde. Die Analyse führte zu der Formel $C_6 H_4 O_6$.

Täuber.

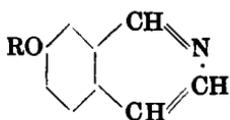
Ueber die Fixation des Jods durch die Kartoffelstärke, von G. Rouvier (*Compt. rend.* 120, 1179—1180). Die Kartoffelstärke verhält sich bezüglich ihrer Aufnahmefähigkeit für Jod verschieden von der Weizen- und Reisstärke, die untereinander übereinstimmen. Während diese letzteren im Minimum 8.9, im Maximum 19.6 pCt. Jod binden, beträgt bei der Kartoffelstärke das Minimum 13.5, das Maximum 18.6.

Täuber.

Synthesen in der Isochinolinreihe, von P. Fritsch [I. Abhandlung]; Ueber substituirte Isochinoline und deren Tetrahydroderivate. Synthese des Hydrastinins (*Lieb. Ann.* 286, 1—26). Verf. hat vor einiger Zeit gezeigt (*diese Berichte* 26, 419), dass die Acetolester gewisser aromatischer Säuren durch conc. Schwefelsäure zu Isocumarinderivaten condensirt werden, wenn condensationsfördernde Gruppen vorhanden sind: so gelang die Herstellung eines Isocumarinkörpers aus dem Acetolester der Gallussäure (nicht der Benzoë- oder *m*-Oxybenzoësäure):

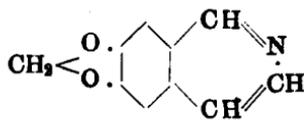


Hiernach lag die Annahme nahe, dass auch bei Acetalaminderivaten solcher aromatischer Aldehyde, welche condensationsfähige Gruppen in bestimmter Stellung enthalten, die Isochinolinsynthese durch jene Gruppen erleichtert oder ermöglicht werden würde. (Vergl. hierzu die Isochinolinsynthesen von Pomeranz, *diese Berichte* 26, Ref. 372, 27, Ref. 628). Verf. zeigt in vorliegender Abhandlung, dass die Acetalaminderivate des *m*-Oxybenzaldehyds (bezw. seiner Aether) $\text{RO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NCH}_2 \text{CH}(\text{OC}_2 \text{H}_5)_2$ und des Piperonals $\text{CH}_2 \text{O}_2 : \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NCH}_2 \text{CH}(\text{OC}_2 \text{H}_5)_2$ durch 76.5 bezw. 72.6 proc. Schwefelsäure in der That wesentlich in 2 Mol. Alkohol und



B-2-Alkoxyisochinolin

resp.



B, 2, 3-Methylenedioxyisochinolin.

gespalten resp. condensirt werden. Dem experimentellen Theile der Abhandlung seien folgende Einzelheiten entnommen.

I. *Substituirte Benzolacetalamine*: *m*-Oxybenzalacetalamin, Schmp. 71°; *m*-Methoxy- resp. *m*-Aethoxybenzalacetalamin resp. Piperonalacetalamin sieden unter 50 mm Druck bei 222° resp. 228.5° resp. 238.5°, haben $d_4^{20} = 1.0345$ resp. 1.0175 resp. 1.1106 und $n_D = 1.5178$, resp. 1.5131 resp. 1.5283; sie liefern folgende

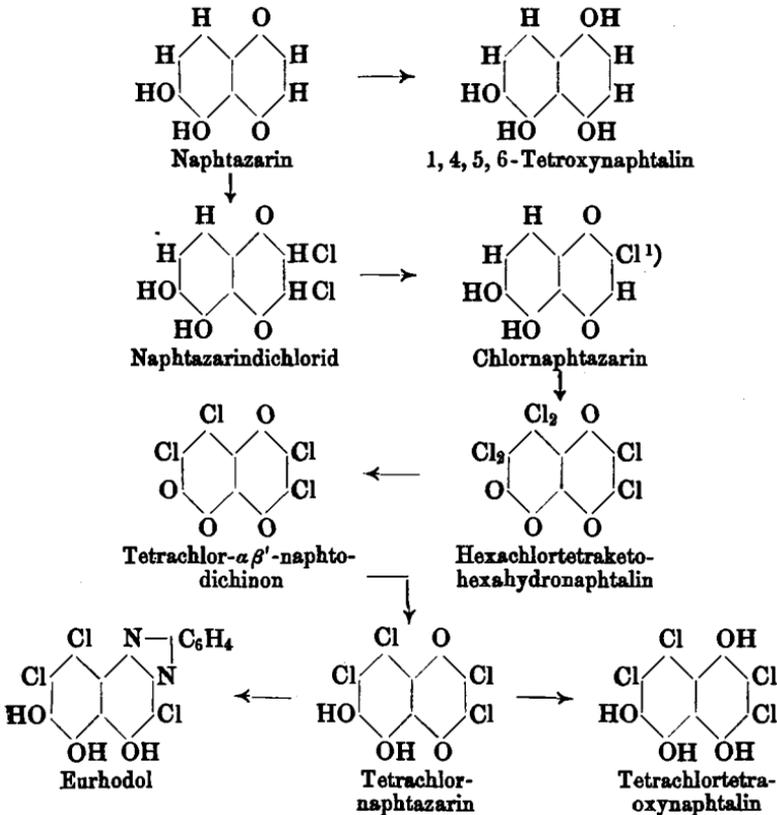
II. *substituirte Isochinoline*: *B*, 2-Oxyisochinolin aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 226—227° (Pt-Salz: Schmp. 252° unter Zers.); *B*, 2-Methoxyisochinolin, aus Ligroïn in Nadelchen vom Schmp. 49°, Sdp. 194—195° bei 50 mm (Pt-Salz: Schmp. 235 bis 236° unter Zers.), *B*, 2-Aethoxyisochinolin vom Schmp. 7 bis 9°, Sdp. 199° bei 50 mm, $d_4^{20} = 1.0768$, $n_D = 1.6062$ (Pt-Salz: Schmp. 245° unter Zers.); *B*, 2, 3-Methylendioxyisochinolin, aus Ligroïn in Nadeln vom Schmp. 124°, Sdp. 214—216° bei 50 mm. Durch Reduction dieser Basen bezw. ihrer Jodalkylate mittels Alkohol und Natrium bezw. Zinn und Salzsäure wurden folgende

III. *Tetrahydrirte substituirte Isochinoline* bereitet: *B*-2-Methoxytetrahydroisochinolin, Sdp. 184—186° [50 mm], $d_4^{20} = 1.0987$, $n_D^{20} = 1.5638$, Schmp. des salzsauren resp. Pt-Salzes: 228—229°, 202°; *B*-2-Methoxy-*n*-methyltetrahydroisochinolin, Sdp. 179°, $d_4^{20} = 1.0503$, $n_D^{20} = 1.5481$, Schmp. des salzsauren resp. Pt-Salzes: 201 bis 202°, 206°; *B*-2-Methoxy-*n*-äthyltetrahydroisochinolin, Sdp. 188—189°, $d_4^{20} = 1.0352$, $n_D^{20} = 1.5415$, Schmp. des salzs. resp. Pt-Salzes: 219—220°, 184—185°; *B*-2-Aethoxytetrahydroisochinolin (bezw. dessen *n*-Methyl- resp. *n*-Aethylderivat), Sdp. 194—195° [187—188°, 197—198°], $d_4^{20} = 1.0916$ [1.0255, 1.0309], $n_D^{20} = 1.5523$ [1.5389, 1.5417], Schmp. des salzs. resp. Pt-Salzes: 256° resp. 218° [196—197° resp. 209°, 210—211°, 170—171°]; *B*-2, 3-Methylendioxy-*n*-methyltetrahydroisochinolin, aus Ligroïn in Tafeln vom Schmp. 60—61°. Letztere hat sich identisch mit Hydrohydrastinin (Freund, *diese Berichte* 20, 93) erwiesen, konnte wie dieses zu Hydrastinin oxydirt werden und enthält also, wie für Hydrohydrastinin erwiesen worden ist, die Methylendioxygruppe wie *B*-2, 3- (nicht in der Stellung *B*-3, 4-, welche nach obiger Synthese ebenfalls möglich war). — Der Beweis, dass auch bei der Condensation der *m*-Oxy- resp. *m*-Alkyloxybenzalacetamine der in *p*-Stellung zu (OH) resp. (OR) befindliche Wasserstoff austritt, wurde dadurch erbracht, dass man das Aethoxy-*n*-methyltetrahydroisochinolin in β -Aethoxyphthalsäure ($\text{OCH}_3\text{:CO}_2\text{H:CO}_2\text{H} = 1:3:4$) überführte: Zu dem Ende wurde die genannte Base durch Chamäleon zu einem Analogon der Hydrastininsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ vom Schmp. 100° (unscharf), diese durch Chromsäure zu Aethoxyphthalmethylimid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NCH}_3$, (Schmp. 110—111°) oxydirt und alsdann in Aethoxyphthalsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, (Blättchen, wasserfrei bei 163° schmelzend) verwandelt, welche sich mit dem entsprechenden aus β -Oxyphthalsäure bereiteten Präparat identisch erwies.

Gabriel.

Ueber Naphtazarin, von Th. Zincke und M. Schmidt (*Lieb. Ann.* 286, 27—57). Verff. weisen für das Naphtazarin die weiter unten folgende Constitutionsformel nach, welche kürzlich (*diese Berichte*

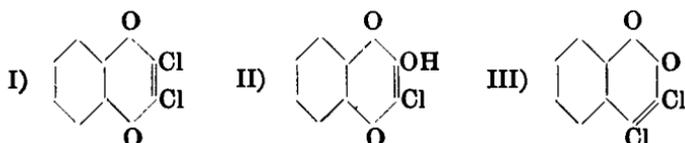
27, 3462) von Schunck und Marchlewski aufgestellt worden ist. Zur bequemeren Uebersicht sind nachstehend die wichtigsten in der Abhandlung beschriebenen Verbindungen nebst ihren Constitutionsformeln vorangeschickt:



Naphtazarin wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Diacetylproduct, $C_{14}H_{10}O_6$ (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 189°) und durch Zinnchlorür in 1, 4, 5, 6-Tetroxynaphthalin (schmutzig-gelbe Nadeln oder Täfelchen vom Schmp. 154° [unter Rothfärbung]) verwandelt, dessen Acetylderivat $C_{10}H_4(OC_2H_3O)_4$ noch nicht bei 270° schmilzt. Das aus Naphtazarin (in Chloroform) und Chlor erhaltliche Naphtazarindichlorid (dunkelgelbe Prismen, bei 220° unter vorangehender Tropfenbildung sich zersetzend) ist beständig. Demnach ist Naphtazarin ein α -Naphtochinonderivat, denn α - (nicht β -) Naphtochinon giebt ein beständiges Additionsproduct (*diese Berichte* 27, 2753). Chlornaphthazarin, schwarzgrüne, me-

¹⁾ Cl kann auch die zweite β -Stellung einnehmen.

tallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 176⁰, entsteht aus dem Dichlorid durch Erwärmen mit Natriumacetat in Eisessig, giebt mit Essigsäureanhydrid ein Acetylproduct, $C_{10}H_3ClO_2(O_2C_2H_3O)_2$, (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 192⁰) und liefert in Eisessig mit Chlor behandelt Hexachlortetraketohexahydronaphtalin in hellgelben Krystallen. Aus diesem entsteht 1) durch Erhitzen Tetrachlor- $\alpha\beta$ -naphtodichinon in goldglänzenden Blättchen, 2) durch vorsichtige Reduction ($SnCl_2$) oder auch durch Erhitzen (160⁰) mit Salzsäure Tetrachlornaphtazarin in dunkelrothen, metallisch glänzenden Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 244⁰¹⁾. Letzteres wird 1) durch Anilin in das Anilid, $C_{10}Cl_3(NH_2C_6H_5)(OH)_2O_2$ (braune Nadeln vom Schmp. 224⁰), 2) durch Chlor oder Chlorkalk in das obige Hexachlorderivat verwandelt, 3) durch Zinnchlorür (in Eisessig) zu Tetrachlortetraoxynaphtalin (blauviolette Nadeln) reducirt, dessen Tetracetylderivat, $C_{10}Cl_4(O_2C_2H_3O)_4$, farblose, noch nicht bei 250⁰ schmelzende Nadeln darstellt, und 4) durch *o*-Phenylendiamin in das Eurhodol, $C_{16}H_7Cl_3N_2O_3$, grünlich-braunrothe, noch nicht bei 250⁰ schmelzende Blättchen oder Nadeln, verwandelt, aus welchem sich ein Tri- und ein Monoacetylderivat bereiten liess. Diese Eurhodolbildung, d. h. Ersatz von O und Cl durch den Rest des Diamins war nur möglich, wenn diese Atome sich in $\alpha\beta$ -Stellung befanden: daraus lässt sich die oben angeführte Constitution des Tetrachlornaphtazarins erschliessen. Um die Zulässigkeit dieses Schlusses zu prüfen, wurden noch die Verbindungen



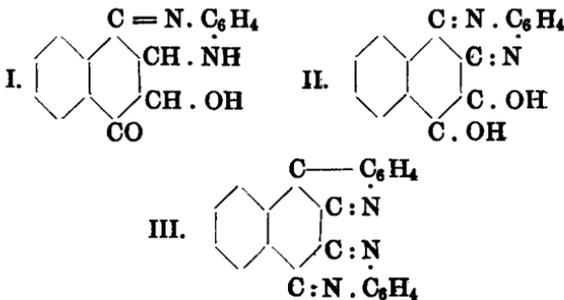
auf ihr Verhalten gegen *o*-Phenylendiamin geprüft: dabei entstand, wie erwartet, aus dem Dichlor- β -naphtochinon III) ein Azin ($\alpha\beta$ -Dichlor-naphtophenazin, $C_{16}H_8Cl_2N_2$, gelbe Nadeln vom Schmp. 202⁰), und aus dem Dichlor- resp. Chloroxy- β -naphtochinon (I resp. II) dasselbe Oxyazin (β -Chlor-naphteurhodol, $C_{16}H_9N_2ClO$, braunrothe Nadeln). Letzteres wird durch Salpetersäure zu Diketonnaphthophenazin (vgl. d. folg. Ref.) oxydirt. Gabriel.

Untersuchungen über $\alpha\alpha$ -Diketotetrahydronaphtylenoxyd. von Th. Zincke und P. Wiegand (*Lieb. Ann.* 286, 58—89). Bei der weiteren Untersuchung des genannten Oxydes $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.CH \\ CO.CH \end{matrix} > O$ (*diese Berichte*, 25, 3599) haben Verff. Folgendes gefunden.

¹⁾ Nebenproduct: Dichlormaleinsäure.

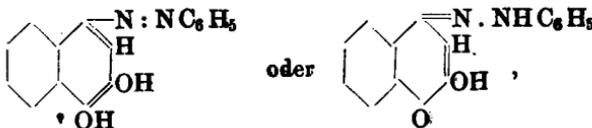
1. *p*- und *o*-Toluidin sowie α -Naphthylamin geben in alkoholischer Lösung mit dem Oxyd nur Verbindungen vom Typus $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.C(OH) \\ CO.C.NHX \end{matrix}$, nämlich β -*p*-Toluidooxy- α -naphtochinon (tiefblaue Blättchen, Schmp. 188°), β -*o*-Toluidooxy- α -naphtochinon (ähnlich dem Vorigen, Schmp. 172°), β - α -Naphthylamidooxy- α -naphtochinon (dunkle, fast schwarzblaue Blättchen, Schmp. 174°), während man unter Anwendung von β -Naphthylamin — ebenso wie es beim Anilin (l. c.) der Fall war — nicht blos $\beta\beta$ -Naphthylamidooxy- α -naphtochinon (dunkelblaue Blättchen, Schmp. 178°) sondern auch ein Additionsproduct der Componenten, d. i. $\beta\beta$ -Naphthylamidooxy- α -diketotetrahydronaphthylamin, in goldglänzenden Nadeln erhält.

2. Aus *o*-Phenylendiamin und dem genannten Oxyd bilden sich bei längerer Einwirkung gleichzeitig die folgenden 3 Derivate



Körper I krystallisirt aus Alkohol in braunrothen Nadeln, aus Aceton in grünlich glänzenden Blättchen, zersetzt sich oberhalb 150° unter Blaufärbung und liefert dabei den Körper II ($\alpha\beta$ -Dioxy-naphthophenazin, $\alpha\beta$ -Oxynaphteurhodol, ein tiefblaues, krystallinisches Pulver vom Schmp. 241°), welcher ein Diacetylproduct, $C_{20}H_{14}N_2O_4$ (weisse Nadeln vom Schmp. 208°) giebt, durch Salpetersäure zu $\alpha\beta$ -Diketonaphthophenazin (Naphthophenazinchinon) $C_{16}H_8N_2O_2$ (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 265° unter Zerf.) oxydirt und durch Zinkstaubdestillation zu $\alpha\beta$ -Naphthophenazin reducirt wird. Körper III, Naphtodiphenazin, wird auch, und zwar leicht, aus Diketonaphthophenazin und *o*-Phenylendiamin bereitet, und bildet gelblich-weiße Nadelchen, die noch nicht bei 275° schmelzen.

3. Phenylhydrazin setzt sich mit dem genannten Oxyd um zu einer Verbindung



welche Benzolazo- β -naphthohydrochinon (1-Benzolazo-3.4-dioxynaphtalin) genannt wird; sie bildet sich auch aus β -Naphthohydrochinon und Diazobenzolchlorid, ist eine hellrothe, zähe, bei 214° unter Schäumen schmelzende Masse, giebt eine rothe Mono- und eine orangefarbene Diacetylverbindung¹⁾ vom Schmp. 133° resp. 153°, wird durch Zinkstaub und Essigsäure in Anilin und eine farblose Verbindung, die sich rasch zu Oximidonaphtol oxydirt, gespalten und wird in alkalischer (tiefblauer) Lösung durch Sauerstoffgas zu α -Benzolazo- β -naphthochinon (1-Benzolazo-3.4-diketodihydronaphtalin, $C_6H_4 < \begin{matrix} C(N_2 C_6 H_5) \cdot CH \\ CO \text{-----} \dot{C}O \end{matrix}$, schwefelgelbe, bei 250° unter Gasabgabe schmelzende Täfelchen, oxydirt. Während das aus Phenylhydrazin und Diketotetrahydronaphtylenoxyd entstandene, im Vorhergehenden beschriebene Product sowohl als Azo- wie Hydrazonderivat (s. d. beiden Formeln) gelten kann, halten Verff. das aus

4. Phenylhydrazin und Oxynaphtochinon herstellbare Product trotz Kostanecki's Einwände (*diese Berichte* 22, 3163) nach wie vor für ein Hydrazon Oxynaphtochinonphenylhydrazon $C_6H_4 < \begin{matrix} C(N_2 HC_6 H_5) \cdot C \cdot OH \\ CO \text{-----} \ddot{C}H \end{matrix}$, und nicht für ein Dioxyzoderivat:

denn es liefert Salze mit nur einem Aeq. Metall und giebt ausser dem Diacetylproduct auch leicht eine Monoacetylverbindung (tiefrothe Nadeln vom Schmp. 173°). Das Diacetylproduct wird in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure gespalten in Acetanilid, Essigsäure und Amidodioxy-naphtalin (OH:OH:NH₂ = 1:3:4), farblose Krystallwarzen, bei 162° unter Bläuung schmelzend. Durch Oxydation des letzteren scheint das zweite Oximidonaphtol zu entstehen, liess sich aber von gleichzeitig entstandenem Oxynaphtochinon nicht trennen.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach [33. Abhdlg.] (*Lieb. Ann.* 286, 90—118). 32. Abhdlg. siehe *diese Berichte* 28, Ref. 456. In seiner 26. Abhdlg. (*diese Berichte* 26, Ref. 869) hat Verf. gezeigt, dass die Oxime cyclischer Ketone sich leicht isomerisiren: dabei tritt entweder eine Verschiebung der am Kohlenstoffring befindlichen Radicale (*ebenda* 27, Ref. 363, 648) oder eine Verschiebung der Kohlenstoffbindungen im Ringe ein; ein Beispiel für letzteren Vorgang ist im Folgenden beschrieben:

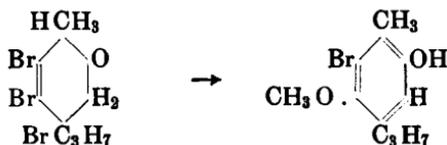
I. Ueber Thujon (mitbearbeitet von O. Scharfenberg). Thujon ist mit Tanaceton und Salvon chemisch identisch (vergl. da-

¹⁾ Durch Zinkstaub und Essigsäure reducirbar zu diacetylirtem Benzolhydrazo- β -hydronaphtochinon C₁₆H₁₂(C₂H₃O)₂N₂O₂ in alkalilunlöslichen Nadeln vom Schmp. 178°.

gegen Semmler, *ebenda* 27, 897): die beobachteten Unterschiede sind auf Verunreinigungen zurückzuführen. — Das bei 51—55° schmelzende Thujonoxim (I) giebt mit Phosphorchlorid ein isomeres Oxim (II), $C_{10}H_{16}NOH$, vom Schmp. 90° (monoklin) und mit Vitriolöl ein anderes isomeres Oxim (III) vom Schmp. 119 bis 120°; alle drei werden durch Natrium und Alkohol zu Thujonaminen reducirt und zwar entsteht aus I eine Base vom Sdp. 195°, $d = 0.8735$, $n_D^{20} = 1.4608$, aus II eine Base vom Sdp. 193°, $d = 0.875$, $n_D^{20} = 1.46256$, aus III eine Base vom Sdp. 200—201°, $d = 0.865$, $n_D^{20} = 1.468$; die Phenylharnstoffe der Basen, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH C_{10}H_{17}$, schmelzen bezw. bei 120°, 110° und 178°. Thujen, $C_{10}H_{16}$; Thujonamin aus Thujon und Ammoniumformiat (*diese Berichte* 25, Ref. 861) und Thujonamin aus dem Oxim vom Schmp. 54° (*ebenda* 25, 3343) liefern beim Erhitzen ihrer Chlorhydrate dasselbe Thujen; fraglich ist, ob hiermit dasjenige Thujen (Sdp. 170—172°, $d = 0.836$, $n_D^{20} = 1.47145$) identisch ist, in welches auf gleichem Wege das aus Oxim III erhältliche Isothujonamin übergeführt werden kann. — Wie in früheren Abhandlungen bereits erörtert, war sicher zu erwarten, dass sich die sauerstoffhaltigen Terpenderivate ähnlich den Terpenen selber durch verdünnte Säuren würden isomerisiren lassen. In der That finden Verff., dass durch kochende verdünnte Schwefelsäure Thujon in Isothujon (Sdp. 230—231°, $d = 0.9285$, $n_D^{20} = 1.48227$) umgelagert wird; das Oxim des Isothujons schmilzt bei 119—120° und ist identisch mit dem oben erwähnten Oxim III. Durch Alkohol und Natrium wird das Isothujon reducirt zum terpinolartig riechenden Bihydro-Isothujol, $C_{10}H_{20}O$ (Sdp. 211—212°, $d_{20} = 0.9015$, $n_D = 1.46306$), welches in Eisessig durch Chromsäure oxydirt wird zu menthonartig riechendem Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 208—211°, $d_{20} = 0.897$, $n_D^{20} = 1.4541$), dessen Semicarbazon, $C_{11}H_{21}N_3O$, bei 178° schmilzt. — Bihydroisothujol ist sicher von Tetrahydrocarveol und Bihydrotanacetol, Thujamenthon sicher von Tetrahydrocarvon, Bihydrocarvotanacetol und *l*-Menthon verschieden. Die nahe Beziehung des Thujons zum Carvon zeigt sich darin, dass es fast ebenso leicht wie dieses in Carvacrol übergeführt werden kann, z. B. durch Kochen mit Eisenchloridlösung.

II. Ueber Thujontribromid (mitbearbeitet von J. T. Conroy). Die drei Bromatome dieser Substanz $C_{10}H_{13}Br_3O$ (*diese Berichte* 26, Ref. 532) zeigen verschiedenes Verhalten: durch eine holzgeistige Lösung von Natriummethylat wird es in die phenolartige Verbindung $C_{10}H_{11}Br(OH)(OCH_3)$ vom Schmp. 156—157° verwandelt, aus welcher sich in üblicher Weise die Derivate $C_{10}H_{11}Br(O \cdot C_2H_3O)OCH_3$ vom

Schmp. 63—64° und $C_{10}H_{11}Br(OCH_3)_2$ vom Schmp. 42—43° bereiten lassen. Das entsprechende Aethylproduct $C_{10}H_{11}Br(OH)(OC_2H_5)$ schmilzt bei 144—145°. Verff. formuliren den Uebergang vorläufig wie folgt:



Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach; [34. Abhdlg.] (*Lieb. Ann.* 286, 119—143). Ueber gebromte Derivate der Carvonreihe (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 648). Tribromid des inactiven Carvons, $C_{10}H_{14}O \cdot HBr \cdot Br_2$, aus Essigester in monoklinen Krystallen vom Schmp. 74—76°. Tetrabromide aus *l*- und *d*-Carvon, $C_{10}H_{14}O \cdot Br_4$, krystallisiren rhombisch-hemiëdrisch und schmelzen beide bei 120—122°; durch Vermischen der *d*- und *l*-Modificationen oder, weniger gut, durch Bromiren des *i*-Carvons erhält man das *i*-Tetrabromid (monoklin) von Schmp. 107—109° (nicht 74—76°, loc. cit.). α -Pentabromid, $C_{10}H_{13}OBr_5$ (monoklin), aus *d*- und *l*-Carvon schmilzt unter Zerfall bei 142—143°; durch Vereinigung der Bromide beider Modificationen erhält man ein racemisches, inactives α -Pentabromid in Nadeln vom Schmp. 124—125°. β -Pentabromid (*d*- und *l*-) schmilzt bei 86—87°, ein racemisches Gemisch beider bei 96—98°. — Verhalten der Carvonbromide: sie gehen durch Reduction in Carvon zurück. Das *i*-Tribromid giebt in äthyl- oder amyalkoholischer Lösung mit Ammoniak eine sehr veränderliche Base, welche langsam von selbst, schneller durch Wasserdampf in Ammoniak und eine mit Dampf flüchtige, ungesättigte Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ (Schmp. 69—70°, Sdp. 123° bei 10 mm) zerfällt und sich mit Brom zu $C_{10}H_{14}O_2Br_2$ vom Schmp. 94—96° vereinigt. Dibromid, $C_{10}H_{14}OBr_2$, aus Bihydrocarvon: die activen Modificationen schmelzen bei 69—70°, die racemische bei 96—97°. Tribromid aus Dihydrocarvon, $C_{10}H_{15}O \cdot Br_3$: die activen, rhombisch-hemiëdrischen Modificationen schmelzen bei 88—89°, die racemische, rhombische bei 65°. — Die aus dem Oxydationsproduct des Terpeneols, $C_{10}H_{20}O_3$ durch Wasserabspaltung erhaltliche Substanz $C_{10}H_{16}O$ nennt Verf. »Carvenon«¹⁾ (*diese Berichte* 28, 34); aus ihr war kein Beweis zu erhalten, wohl aber entstand aus jenem Körper $C_{10}H_{20}O_3$ (Trioxyhydrocymol) ein Bromid, und zwar erwies es sich identisch mit dem Bihydrocarvon-dibromid vom Schmp. 96—97° (s. oben). Eine weitere Beziehung zwischen Bihydrocarvon zu Carvenon ergibt sich daraus, dass ersteres

¹⁾ Früher (*diese Berichte* 26, Ref. 870): Carveol (?).

durch verdünnte Säuren glatt in letzteres übergeht. — In dem die Abhandlung beschliessenden Abschnitt »über Racemin« stellt Verf. Schmelzpunkte und Krystallform der beschriebenen Bromide zusammen und verweist auf diese und seine zahlreichen früheren Angaben, welche einen Vergleich und Charakteristik der activen und inactiven Formen krystallisirender Körper der Terpenreihe ermöglichen; er betont, dass über die Gesetzmässigkeiten, nach denen sich Krystallform und sonstige Eigenschaften der activen Formen beim Uebergang in racemische Gemische verändern, noch völliges Dunkel herrscht und theilt schliesslich eine Untersuchung von Th. Liebisch mit, welche Folgendes ergibt: die Vereinigung von + und — Weinsäure zu wasserfreier Traubensäure erfolgt unter Volumenverminderung; die gleiche Wandlung zeigte sich bei sieben (von acht untersuchten) racemischen Verbindungen aus der Terpenreihe.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Kyaphenins und einiger substituirtten Benzonnitrile, von A. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 399—414). Wie bekannt ist, kann man Kyaphenin leicht nitriren; man erhält so ein Trinitrokyaphenin, welches beim Erkalten der heissgesättigten salpetersauren Lösung in kleinen Nadelchen auskrystallisirt. Es geht schon beim Kochen mit Schwefelsäure in *m*-Nitrobenzoesäure über, woraus folgt, dass alle Nitrogruppen mit Trinitrokyaphenin in Metastellung sich befinden. Dieses lässt sich nun aber nicht aus dem *m*-Nitrobenzonitril durch Condensation mit Schwefelsäure gewinnen; letzteres geht vielmehr durch Schwefelsäurehydrat in *m*-Nitrobenzamid (Schmp. 143°, Sdp. 310—315°) und durch rauchende Schwefelsäure in Di-*m*-nitrobenzoylimid über, welches aus Aceton in weissen Täfelchen vom Schmp. 199° krystallisirt. Aehnlich wird *p*-Nitrobenzonitril durch Schwefelsäurehydrat in *p*-Nitrobenzamid verwandelt, während es von rauchender Schwefelsäure schon in der Kälte völlig zerstört wird. Noch empfindlicher ist *o*-Nitrobenzonitril gegen Schwefelsäure, welches nur mit Hülfe verdünnter Säure (spec. Gew. 1.6) ohne nebenher laufende erhebliche Zersetzung in das zugehörige Amid überzuführen ist. Ebenso wenig wie Nitrobenzonitrile können auch Halogenbenzonitrile in Kyaphenine verwandelt werden und zwar ganz gleichgültig, ob man die Condensation mit Schwefelsäure oder mit Natrium versucht. Als weiteres Beispiel dafür, wie weitere Substitution im Benzolkern unter Umständen das Verhalten gewisser Benzolabkömmlinge verändern kann, wird angeführt, dass 2, 3, 5, 6-Tetrabromanilin, welches leicht durch Nitriren von Tetrabrombenzol und Reduction der dabei entstehenden *m*-Nitroverbindung (farblose Blättchen vom Schmp. 168°) gewonnen wird, und aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln vom Schmp. 130° krystallisirt, unter keinen Umständen diazotirt werden kann. Ein

solches Verhalten war bisher namentlich bei solchen Anilinen beobachtet worden, in denen in der *p*-Stellung zur Amidgruppe Substitution stattgefunden hatte. Die 2, 4, 6-Trihalogenaniline lassen sich unter geeigneten Bedingungen glatt diazotiren. Pentabromanilin aber ist bekanntlich der Diazotirung unzugänglich.

Foerster.

Metaanadichlorchinolin, von A. Claus und A. Ammelburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 415—422). Das Metaanadichlorchinolin kann in bekannter Weise leicht und in guter Ausbeute aus 3, 5-Dichloranilin dargestellt werden; es krystallisirt in Nadeln oder Säulen vom Schmp. 116—117°; mit concentrirten Säuren vereinigt es sich zu Salzen, von denen das Chlorhydrat, Sulfat, Bichromat und Platinsalz krystallisirt erhalten wurden. Das Jodmethylat wurde, zum Unterschiede von dem des *m*-ana-Dibromchinolins (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 572), nur in einer Form und zwar in langen, gelben Nadeln erhalten. Das *m*-ana-Dichlorchinolin lässt sich leicht nitriren. Das dabei entstehende *o*-Nitro-*m*-ana-dichlorchinolin krystallisirt aus Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmp. 168.5°; aus seinen Lösungen in concentrirten Säuren scheidet es sich unverändert aus. Doch liess sich ein Platinsalz aus der ganz concentrirten Lösung in Salzsäure abscheiden. Bei 100° lässt sich die Nitroverbindung mit Zinkstaub und etwas Essigsäure zu *o*-Amido-*m*-ana-dichlorchinolin reduciren, welches aus Aether in grossen Säulen vom Schmp. 125° krystallisirt. In Mineralsäuren löst es sich mit intensiv rother Farbe, aus der salzsauren Lösung wurden das Chlorhydrat und das Platinsalz krystallisirt erhalten. Das Jodmethylat der Base entsteht nur schwer und bildet gelbe Nadelchen vom Schmp. 154°. Mit Hilfe der Diazoreaction geht die Amidoverbindung leicht in *o*-*m*-ana-Trichlorchinolin über, welches aus Aether oder Alkohol in langen, atlasglänzenden, salpeterähnlichen Säulen vom Schmp. 150° krystallisirt. Bemerkenswerth ist, dass die Schmelzpunkte der vorbeschriebenen Chlorchinolinverbindungen höher liegen, als die der entsprechenden bromirten Körper.

Foerster.

Beiträge zur Kenntniss des Anethols [I. Mittheilung]. Ueber die Einwirkung von Brom auf Anethol, von C. Hell und G. Gärtner (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 424—434). Lässt man in eine ätherische Lösung von Anethol 2 Mol. Brom oder mehr eintröpfeln, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als Hauptproduct Monobromanetholdibromid, $C_6H_5Br \cdot (OCH_3) \cdot C_3H_5Br_2$, welches aus Petroleumäther und Aether in Nadeln vom Schmp. 107 bis 108° krystallisirt. Wird die Lösung des Körpers in Eisessig mit Chromsäure auf dem Wasserbade erhitzt, und später der Eisessig abdestillirt, so kann man dem dabei verbleibenden Rückstande das entstandene Oxydationsproduct mit Petroleumäther entziehen. Die Verbindung bildet Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 98° und ist

ein Keton von der Zusammensetzung $C_6H_3Br \cdot (OCH_3) \cdot C_3H_4BrO$. Seine Constitution musste Aufschluss darüber geben, ob die C_3H_5 -Gruppe im Anethol die Allyl- oder die Propenylgruppe ist. Bei der Reduction mit Zinkstaub wird das Bromatom in der Seitenkette durch Wasserstoff ersetzt. Die entstehende Verbindung krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 99° ; essigsäures Kali führt an Stelle des gleichen Bromatoms die Acetylgruppe in die Seitenkette ein, und diese Acetylverbindung schmilzt bei $82.5-83^\circ$. Ammoniak nimmt das Brom aus dem bromirten Keton heraus, die entstehende Amidoverbindung aber spaltet alsbald Wasser ab, und man erhält den Körper, $C_6H_3Br(OCH_3) \cdot C_3H_4N$, welcher aus Eisessig in gelblichen Krystallen vom Schmp. $210-211^\circ$ anschießt. Das Keton wird durch Chromsäure schwierig weiter oxydirt, leicht jedoch mit Kaliumpermanganat; es entsteht dabei *m*-Bromanissäure. Ausserdem wurde einmal in kleiner Menge eine Ketonsäure erhalten, welche aus Wasser in weissen Nadelchen vom Schmp. 78° krystallisirt und die Constitution $C_6H_3Br(OCH_3) \cdot CH_2COCOOH$ hatte. Diese konnte aber bei späteren Versuchen, bei denen anderes und zwar sehr reines Anethol als Ausgangsmaterial diente, nicht wieder erhalten werden; ihre Entstehung ist daher wahrscheinlich auf kleine Mengen eines Isomeren des Anethols zurückzuführen, welches dem im ersten Falle verwendeten Anethol beigemischt war.

Foerster.

Oxydationsversuche mit einigen durch die Einwirkung von Ortho- bzw. Paratoluolsulfonchlorid auf Amidokörper erhaltenen Derivaten, von J. Tröger und P. W. Uhlmann (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 435—443). *p*-Toluolsulfonchlorid condensirt sich leicht mit *p*-, *m*-, *o*-Amidophenol oder Phenylhydrazin zu krystallisirten Verbindungen $C_7H_7SO_2NHC_6H_4OH$ bzw. $C_7H_7SO_2NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, welche, aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bei 143 , 157 , $138-139$, $150-151^\circ$ schmelzen. Bei der Oxydation findet Abspaltung des in das Sulfonchlorid eingeführten Benzolkernes statt, und es entsteht, je nachdem in saurer oder neutraler Lösung oxydirt wird, *p*-Toluol, Sulfaminbenzoësäure oder *p*-Toluolsulfonamid. Ebenso werden *o*- und *p*-Toluolsulfanilid (*diese Berichte* 12, 1348) in neutraler Lösung zu *o*- bzw. *p*-Toluolsulfonamid oxydirt.

Foerster.

Der Benzolkern, IV, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 444—447). Verf. benutzt seine Auffassung über den Benzolkern dazu, die verschiedene Wasserlöslichkeit isomerer Disubstitutionsproducte des Benzols, sowie einige die Acetylierung aromatischer Amidosulfosäuren betreffenden Beobachtungen zu erklären; vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 900.

Foerster.

Ueber Pyrazine und Piperazine [4. Abhdlg.], von C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 449—476). Aus dem nach des Verf.

Verfahren leicht in reichlicher Menge darstellbaren Dimethylpyrazin (*diese Berichte* 26, Ref. 441; 27, Ref. 436 und 812) kann man bequem zum reinen Pyrazin gelangen, wenn man die dimethylirte Base zu Pyrazindicarbonsäure oxydirt und diese dann mit Eisessig auf 200° erhitzt. Man treibt die freie Base mit Wasserdampf über und trocknet sie in ätherischer Lösung. Sie siedet bei 768.4 mm Barometerstand bei 118° und schmilzt bei 47° (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 396). Das Pyrazin besitzt weit schwächere basische Eigenschaften als das Pyridin: beim Eindampfen seiner Lösungen in Säuren verflüchtigt es sich stark. Auch gegen Permanganat ist es nicht so beständig wie Pyridin. Pyrazin tritt meist als einsäurige, selten als zweisäurige Base [auf Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat werden gut krystallisirt erhalten, wenn man zu der alkoholischen Lösung der Base die betreffenden wasserfreien Säuren hinzusetzt und die dabei zunächst entstehenden Ausscheidungen durch Erwärmen löst. Sehr schwer löslich ist das monosymmetrische $C_4H_4N_2 \cdot HgCl_2$. Gut krystallisiren auch: P. $ZnCl_2$; P. $AgNO_3$; P. $CuSO_4 + 5H_2O$. Pyrazin bildet die beiden Goldsalze P. $HCl \cdot AuCl_3$ (Schmp. 245°) und P. $AuCl_3$ (Schmp. 202—203°); gleich dem ersteren giebt auch das Platinsalz leicht Salzsäure ab und zwar so leicht, dass eine Reindarstellung von ihm nur schwer gelingt; es scheinen zwei salzsäureärmere Platinsalze zu bestehen, welche stets gemengt auftreten. Das Jodmethylat des Pyrazins, P. CH_3J , bildet sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur; die stark salzsaure Lösung des Chlormethylats giebt $(P \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ in rothgelben Prismen, die wässrige Lösung P. $CH_3Cl \cdot PtCl_4$ in gelben Nadeln; P. $CH_3Cl \cdot 6HgCl_2$ bildet derbe, sehr schwer lösliche Krystalle. Wenn man Dimethylpyrazin mit der zur Oxydation beider Methylgruppen nöthigen Menge einer zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung bei Wasserbadtemperatur allmählich versetzt, so entstehen neben einander gleiche Mengen von Pyrazindicarbonsäure und Methylpyrazincarbonsäure. Erstere scheidet sich aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat vom Braunsteinniederschlage fast vollständig ab, letztere wird aus der mit Ammoniak neutralisirten Mutterlauge in Gestalt ihres schwer löslichen Silbersalzes gefällt, in Freiheit gesetzt und durch Erhitzen mit Eisessig auf 180—190° in Methylpyrazin übergeführt, welches aus der alkalischen Lösung abgeblasen, in das Quecksilbersalz $C_5H_6N_2 \cdot 2HgCl_2$ übergeführt und aus diesem mit Alkali und durch Dampfdestillation abgeschieden wird. Die wasserhelle Base siedet bei 761 mm Barometerstand bei 135°, in Wasser löst sie sich unter Erwärmen. In salzsaurer Lösung giebt sie das Goldsalz $C_5H_6N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (Schmp. 116—117°), welches beim Uebergiessen mit Wasser in das heller gefärbte, schwer lösliche Salz $C_5H_6N_2 \cdot AuCl_3$ (Schmp. 145—146°) übergeht. Das Jodmethylat schmilzt bei 129—130°. Oxydirt man das Methylpyrazin mit 1-pro-

centiger Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur, so entsteht Pyrazincarbonsäure, welche aus Wasser in Nadeln krystallisirt, mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung giebt und bei ihrem Schmelzpunkt (229—230°) in Pyrazin übergeht. Ihre Salze mit den alkalischen Erden, von denen das Ba-salz $3\frac{1}{2}$ H₂O enthält, krystallisiren besonders gut; schwer löslich in kaltem Wasser ist das Cu-salz (+ 2H₂O), sehr schwer löslich das Silbersalz. Die früher (*diese Berichte* 26, Ref. 442) als Pyrazincarbonsäure beschriebene Verbindung vom Schmp. 117° ist jedenfalls eine Dicarbonsäure. Durch Reduction mit Natrium geht Methylpyrazin in alkoholischer Lösung quantitativ in Methylpiperazin über, welches alle Eigenschaften der Piperazine hat; die Spaltung seines Chlorhydrates in zwei Raumisomere, welche beim Dimethylpiperazin durchgeführt wurde, gelang nicht. Die Base siedet unter 763 mm Barometerstand bei 155—155.5° und erstarrt beim Abkühlen zu grossen Blättern. Ihr Chlorhydrat C₅H₁₂N₂·2HCl ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 248—249°, gleich ihm krystallisiren auch Platinsalz, Quecksilbersalz und Pikrat gut. Das Methylpiperazindinitrosamin schießt aus seiner wässrigen Lösung in grossen Blättern vom Schmp. 71° an; das Dibenzoylmethylpiperazin wird aus verdünntem Alkohol bald wasserfrei (Schmp. 146—147°), bald mit 2H₂O in Tafeln krystallisirt erhalten. Im Ganzen ist das Methylpiperazin selbst und in seinen Abkömmlingen dem β -Dimethylpiperazin ähnlich.

Foerster.

Ortho-para-dibromchinolin, von Ad. Claus und A. Caroselli (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 477—490). Das Mononitro-*o-p*-dibromchinolin (*diese Berichte* 27, Ref. 110) vom Schmp. 162° giebt mit rauchender Salzsäure ein in grossen Platten krystallisirendes Chlorhydrat, dessen Lösung durch Platinchlorid gefällt wird. Wird die salzsaure Lösung der Nitroverbindung mit so viel Wasser versetzt, dass bei gewöhnlicher Temperatur bleibende Trübung entsteht, diese durch Erhitzen zum Verschwinden gebracht und hierauf die berechnete Menge Zinnchlorür hinzugefügt, so krystallisirt das rothe Zinndoppelsalz des Amido-*o-p*-dibromchinolins aus; die freie Base schießt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 178—180° an; ihr salzsaures Salz bildet rubinrothe, durch Wasser leicht zersetzbare Nadeln. Mittels der Diazoreaction wird die Base in *o-p-ana*-Tribromchinolin übergeführt, welches in glänzenden Nadeln vom Schmp. 159° krystallisirt und sublimirt, und dessen Constitution durch folgende Thatsachen festgestellt ist: es entsteht 1) aus dem 2.4.5-Tribromanilin, 2) aus *p*-Nitro-*o-ana*-dibromchinolin und 3) aus *o*-Nitro-*p-ana*-dibromchinolin; ferner bildet sich das oben genannte Amido-*o-p*-dibromchinolin durch Bromiren von *ana*-Amidochinolin; durch diese Beziehungen ist in dieser und der zugehörigen Nitroverbindung die

ana-Stellung des NO_2 bzw. NH_2 dargethan. Das Chlorhydrat des *o-p-ana*-Tribromchinolins bildet grosse, sehr unbeständige Prismen, auch das Platinsalz (bronceglänzende Nadelchen) giebt leicht Salzsäure ab. Die bisher als *o-p-γ*-Tribromchinolin angesprochene Verbindung muss nach den neueren Erfahrungen von Claus und Howitz (*diese Berichte* 27, Ref. 732) richtiger als *o-p-β*-Tribromchinolin (Schmp. 169.5°) betrachtet werden. Bei der Darstellung dieses Körpers braucht man sich nicht des Claus-Collischonn'schen Verfahrens zu bedienen, sondern *o-p*-Dibromchinolin lässt sich schon in seiner siedenden Lösung in Chloroform leicht und mit guter Ausbeute in jene Tribromverbindung verwandeln. Am bequemsten gelangt man zu ihr, wenn man 20 g *o*-Chinolinsulfonsäure in 1 L Wasser löst, vorsichtig 3 Mol. Brom hinzutropfen lässt und dann das Ganze einige Zeit zum Kochen erhitzt. Die von dem entstandenen Tribromchinolin abfiltrirte Flüssigkeit wird bei einer zweiten Operation statt des Wassers als Lösungsmittel benutzt. Das *o-p-β*-Tribromchinolin giebt beim Nitriren nur das eine *ana*-Nitro-*o-p-β*-tribromchinolin (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 243, 330) vom Schmp. 215°; doch ist bei seiner Gewinnung die in der Chinolinreihe häufig auftretende Erscheinung im Auge zu behalten, dass ihm leicht durch kleine, hartnäckig anhaftende Verunreinigungen ein anderer constanter Schmelzpunkt und veränderte Löslichkeitsverhältnisse ertheilt werden können. Auch dem bisher (*diese Berichte* 27, Ref. 572) als *o-p-ana-γ*-Tetrabromchinolin bezeichneten Körper muss nach den neueren Erfahrungen die Constitution einer *o-p-ana-β*-Verbindung zuertheilt werden; sie lässt sich nicht durch einfaches Bromiren, sondern nur mit Hilfe des Hydrobromatdibromids, und zwar bei 200°, aus dem *o-p-ana*-Tribromchinolin gewinnen.

Foerster.

Ortho-ana-dibromchinolin, von Ad. Claus und F. Wolf (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 490—497). Der aus dem *o-ana*-Dibromchinolin entstehende Mononitrokörper und die daraus zu erhaltende Amidoverbindung (*diese Berichte* 23, Ref. 110), für welche letztere jetzt der Schmelzpunkt 162° angegeben wird, und welche sich nicht mit Jodmethyl zu verbinden vermag, enthalten die NO_2 - bzw. NH_2 -Gruppe in Parastellung, da das aus dem Amido-*o-ana*-dibromchinolin entstehende Tribromchinolin (Schmp. 159°) die *o-p-ana*-Verbindung ist (vergl. das vorhergehende Referat). *o-ana*-Dibromchinolin kann nicht gleich dem *o-p*-Dibromchinolin in kochender Lösung in Chloroform weiter bromirt werden (vergl. das vorhergehende Referat), sondern nur nach dem Verfahren von Claus und Collischonn; das dabei entstehende Tribromchinolin ist als *o-ana-β*-Tribromchinolin (Schmp. 126°) zu betrachten, während es früher (*Journ. f. prakt. Chem.* 42, 335) irrthümlich als *o-ana-γ*-Tribromchinolin bezeichnet wurde. Bei seiner Nitrirung, welche man so vornimmt, dass man den

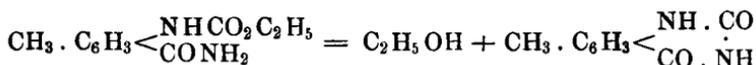
Körper in Schwefelsäure löst, unter Erwärmen auf dem Dampfbade das Doppelte der berechneten Menge rauchender Salpetersäure hinzufügt, alsdann bald die Behandlung unterbricht und die Lösung in kaltes Wasser giesst, erhält man zwei durch Alkohol trennbare Körper, welche, durch Sublimation gereinigt, bei 195—196° bzw. 236° schmelzen. Sie wurden in sehr geringer Menge erhalten, so dass über ihre Natur noch nichts Sicheres angegeben werden kann; vielleicht ist der erstere, in gelben Nadelchen auftretende Körper der gesuchte Nitroabkömmling des *o-ana-γ*-Tribromchinolins. Foerster.

Umwandlung der Ketone in α -Diketone, von M. Fileti und G. Ponzio (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 498—510; *Gazz. chim.* 25, 1, 233—245). Die Reaction, durch welche Verff. kürzlich (*diese Berichte* 27, Ref. 890) aus Methylnonylketon neben Essigsäure und Nonylsäure 2, 3-Undecadion und Dinitrononan erhielten, besitzt eine ziemlich ausgedehnte Anwendbarkeit und kann manche α -Diketone in so reichlicher Menge liefern, neben Dinitrokohlenwasserstoffen, dass sie zur Darstellung jener Körper empfohlen werden kann. Ihre Bildung aus den Ketonen unter dem Einfluss der Salpetersäure verläuft so, dass diese zunächst einen Theil des Ketons zu Fettsäuren oxydirt und dabei in salpetrige Säure übergeht, welche nun das Keton in eine Isonitrosoverbindung verwandelt: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R} + \text{HNO}_2 = \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{R} + \text{H}_2\text{O}$; letztere wird dann durch Wasser in das α -Diketon und Hydroxylamin zersetzt. In der That konnte auch z. B. unter den aus Methylbutylketon entstehenden Körpern die Isonitrosoverbindung $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{C}_3\text{H}_7$ gefasst werden. Das Hydroxylamin setzt sich alsbald mit salpetriger Säure weiter um, doch wurde in einem Falle im Reactionsproducte ein Dioxim aufgefunden, welches wohl nur vorübergehend vorhandenem Hydroxylamin seine Entstehung verdankte. Es wird hierbei also stets, entgegen der von Claisen und Manasse (*diese Berichte* 22, 526) aufgestellten Regel, die der CO-Gruppe benachbarte Methylengruppe der Ketone angegriffen. Zur Ausführung des Verfahrens arbeitet man zweckmässig jedesmal nur mit kleinen Mengen: 5 g der zu oxydirenden Ketone, und je nach deren grösserer oder geringerer Angreifbarkeit 5—10 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.38. Man fügt von dieser zunächst die Hälfte hinzu, erwärmt vorsichtig bis zum Eintritt einer Gelbfärbung und mässigt die bald darauf eintretende heftige Reaction durch Abkühlen; ist sie beendet, so kocht man auf, kühlt ab und setzt den Rest der Säure zu. Es beginnt eine neue Reaction, nach deren Beendigung man 1 oder 2 Minuten kocht. Die erhaltenen Flüssigkeiten bestehen aus öligen und wässrigen Theilen, von denen jene zumeist die Dinitrokohlenwasserstoffe enthalten und die Diketone aber nur dann, wenn diese in Wasser schwer löslich sind. Letztere werden mit Wasserdampf übergetrieben und in ihre Dioxime übergeführt; von diesen wurden

20—30 pCt. der angewandten Ketone erhalten. Es wurden so Methyläthylketon in Diacetyl, Methylpropylketon in Acetylpropionyl, Methylbutylketon in Acetylbutyryl und Methylhexylketon in Acetylcaproyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$, übergeführt. Das Dioxim des letzteren krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmp. 170° .

Foerster.

Abkömmlinge des *m*-Methyl-*o*-uramidobenzoyls, von St. von Niementowski (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 510—517). Uebergiesst man *o*-Amido-*p*-toluylamid (Schmp. 146°) mit Chlorameisensäureester, so entsteht unter Wärmeentwicklung Carboxäthylamidotoluylamid (Schmp. 171°), welches bei 180° oder beim Auflösen in heisser Alkalilauge und Ausfällen mit Mineralsäuren sich nach der Gleichung



in *m*-Methyl-*o*-uramidobenzoyl (Schmp. 317°) verwandelt. Wird dies mit 4 Theilen rauchender Salpetersäure bei $30\text{--}40^\circ$ nitriert, so entsteht Nitro-*m*-methyl-*o*-uramidobenzoyl, welches mit 1 Mol. Eisessig aus diesem Lösungsmittel krystallisirt und saure Eigenschaften besitzt, sein Ammonium- und Kaliumsalz wurden krystallisirt erhalten. Amido-*m*-methyl-*o*-uramidobenzoyl krystallisirt aus siedendem Amylalkohol, in welchem es noch am leichtesten löslich ist, in Nadeln vom Schmp. 308° . Nitriert man das Methyluramidobenzoyl in der Kochhitze, so entsteht Dinitro-*m*-methyl-*o*-uramidobenzoyl (Schmp. 294°), dessen Ammoniumsalz mit 3 Mol. H_2O krystallisirt. Die entsprechende Diamidoverbindung schießt aus heissem Ammoniak enthaltendem Wasser in Nadelchen vom Schmp. 333° an; ihre Salze, zumal das Sulfat, sind in Wasser schwer löslich. Sie giebt eine Diacetylverbindung und dürfte daher die beiden Amidogruppen nicht in *o*-Stellung enthalten, wobei ja als Acetylierungsproduct eine Anhydroverbindung zu erwarten wäre.

Foerster.

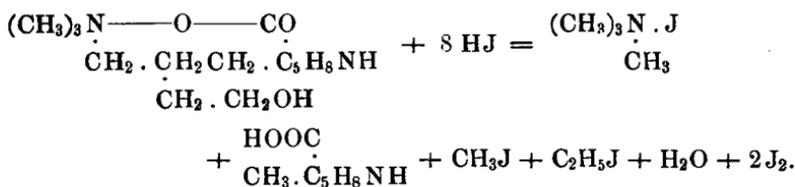
Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylenen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits und Mercaptide andererseits, von R. Otto und K. Mühle (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 517—521). Die Halogenalkylene mit weniger als vier Atomen Kohlenstoff geben mit Natrium wie mit Natriummercaptiden (*diese Berichte* 28, Ref. 385) Alkylene; von den kohlenstoffreicheren Halogenalkylenen aber werden nicht alle, welche mit Natriummercaptiden leicht Alkylene geben, durch Natrium unter Alkylenbildung zerlegt.

Foerster.

Zur Constitutionsfrage der *n*-Phenylpyrazolone, von R. von Rothenburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 522—525). Polemische Bemerkungen, vergl. auch *diese Berichte* 28, 35.

Foerster.

vom Verf. für die Constitution des Chrysanthemins aufgestellte Formel (*diese Berichte* 24, Ref. 910—911) hat bei weiterer Bearbeitung dieses Gebietes wichtige Stützpunkte erfahren. Wird Chrysanthem in etwa der fünffachen Menge höchstconcentrirter Jodwasserstoffsäure gelöst, der Ueberschuss der letzteren hierauf abdestillirt und der Rückstand dann weiter erhitzt, bis er eine Temperatur von 150° erhält, so erfolgt unter Aufschäumen eine Reaction, bei welcher Jodmethyl und Jodäthyl überdestilliren. Dieselbe verläuft ganz regelmässig und glatt, wenn man sorgfältig darauf achtet, dass die Temperatur 160° nicht übersteigt. Ist die Reaction vorüber, so findet sich kein Chrysanthem in mehr im Rückstande, in dessen mit schwefliger Säure entfärbter Lösung wird aber mit Wismuthkaliumjodid ein Niederschlag hervorgerufen, aus welchem Tetramethylammoniumsalze erhalten wurden. Aus der vom Wismuth und auch von Jodwasserstoff befreiten Mutterlauge wurde ein Chlorhydrat abgetrennt, aus dessen wässriger Lösung nach Zusatz von Goldchlorid beim Eindampfen prismatische Krystalle eines Goldsalzes erschienen. Dieses erwies sich seiner Zusammensetzung nach als einer Methylpiperidincarbonsäure, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_8\text{NH}\cdot\text{COOH}$, angehörend. Diese ganze Zersetzung des Chrysanthemins kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Bezüglich der hier angegebenen Chrysantheminformel ist zu bemerken, dass Verf. angesichts des Umstandes, dass das Chrysanthem in sich als völlig optisch inactiv erwies, die Asymmetrie des einen Kohlenstoffatoms der früher (a. a. O.) angegebenen Formel dadurch beseitigt hat, dass er die Methylgruppe aus der Seitenkette in den stickstoffhaltigen Ring als Methylengruppe zwischen jenes Kohlenstoffatom und den Piperidinkern verschob.

Foerster.

Ueber die Alkaloide von *Cannabis indica* und *Cannabis sativa*, von F. Marino-Zuco und G. Vignolo (*Gazz. chim.* 25, 1, 262—268 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1895, I. Sem. 346—351). Im Anschluss an die Arbeit über das Oel von *Cannabis indica* (*diese Berichte* 27, Ref. 406) wurden die Alkaloide, welche in diesem Hanf sowie in *Cannabis sativa* vorhanden sind, aufgesucht. Von ersterem wurden die Blüten- und Fruchtsände zusammen, von letzterer Pflanze die Samen und die Spitzen der Stengel gesondert untersucht. Diese Pflanzentheile wurden andauernd mit durch Schwefelsäure angesäu-

tem, kochendem Wasser ausgezogen und die Flüssigkeiten dann eingedampft, von den sich ausscheidenden anorganischen Salzen wiederholt abgossen und dies fortgesetzt, bis die Auszüge Syrupdicke erlangt hatten. Darauf wurden sie mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, neutralisirt und mit Kaliumwismuthjodid gefällt. Die erhaltenen Niederschläge wurden in üblicher Weise in die Chlorhydrate der in ihnen enthaltenen Basen verwandelt und diese mittels Hindurchführung durch ihre Goldsalze gereinigt. Aus der alkoholischen Lösung der aus *Cannabis indica* so gewonnenen Chlorhydrate wurde zunächst dasjenige des Trigonellins krystallisirt erhalten; in den Mutterlaugen desselben wurde neben Cholin auf verschiedenen Wegen auch Muskarin aufgefunden. In den Auszügen von *Cannabis sativa*, und zwar sowohl der Samen wie der Stengelspitzen, wurde jedoch nur das Vorhandensein von Trigonellin und Cholin, nicht aber das von Muskarin ermittelt. In Uebereinstimmung hiermit steht der physiologische Befund; während die Chlorhydrate der Alkaloïde von *Cannabis sativa* so gut wie wirkungslos auf den thierischen Organismus sind, bilden diejenigen, welche aus *Cannabis indica* erhalten wurden, ein starkes Gift, welches die Herzthätigkeit zu lähmen vermag. Der Befund bei *Cannabis sativa* bestätigt die kürzlich gemachten Mittheilungen von E. Schulze und S. Frankfurt (*diese Berichte* 27, 769). Andererseits ist von Warden und Wadell schon früher und auch gelegentlich von den Verff. während ihrer Untersuchung der durch verdünnte Schwefelsäure aus *Cannabis indica* oder den daraus bereiteten Drogen erhaltene Auszug nicht giftig gefunden worden. Dies kann darin seinen Grund haben, dass durch Gährung in den Drogen das Muskarin sich zersetzt; wahrscheinlich liegt dieser aber meistens darin, dass manchmal die vegetativen Bedingungen, welche die Pflanze braucht, um Cholin in Muskarin umzuwandeln, fehlen. Dann würde sich auch erklären, wie, mehrfachen Beobachtungen zu Folge, gelegentlich auch *Cannabis sativa* giftige Wirkungen ausüben kann, wenn nämlich sein Wachsthum ausnahmsweise unter Bedingungen vor sich ging, welche den Uebergang des Cholins am Hanf in Muskarin begünstigen.

Foerster.

Untersuchungen über die Naphtalsäure (1, 8-Naphtalindicarbonsäure) und ihre Abkömmlinge, von G. F. Jaubert (*Gazz. chim.* 25, 1, 245—254). Naphtalsäure wurde in sehr nahe quantitativer Ausbeute aus Acenaphten erhalten, indem von diesem nicht mehr als 50 g auf einmal angewandt und mit 300 g Kaliumbichromat und 600 g Eisessig zunächst 5 Stunden bei 70—80°, dann 12—15 Stunden bei 125—130° unter häufigem Umschütteln oxydirt wurden. Man setzt dann zur Lösung reichlich Schwefelsäure, löst den erhaltenen Niederschlag in Natronlauge, entfärbt mit Thierkohle, fällt und führt die so abgeschiedene Naphtalsäure durch Erhitzen

auf 180° oder durch Krystallisirenlassen aus heisser, starker Salpetersäure in ihr Anhydrid (Schmp. 274°) über. Das Naphtalsäureanhydrid setzt sich sehr leicht mit Ammoniak oder substituirten Ammoniaken in Naphtalimid bzw. dessen Abkömmlinge um. Naphtalimid, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle NH$, krystallisirt aus siedender Salpetersäure, sublimirt und destillirt unzersetzt, Schmp. 300°; es löst sich in kochendem Alkohol, in Eisessig und auch in conc. Schwefelsäure; in letzterer Lösung zeigt es schöne blaue Fluorescenz. Sein Imidwasserstoffatom kann leicht durch Metalle vertreten werden; sein Kalium- und sein Natriumsalz krystallisiren aus Alkohol und gehen mit Jodalkylen bei 150° in Aether des Naphtalimids über. Methylnaphtalimid (Schmp. 205°), Aethylnaphtalimid (Schmp. 148°), Phenylnaphtalimid (Schmp. 202°), Benzylnaphtalimid (Schmp. 196°) und *o*-Tolylnaphtalimid (Schmp. 214°) können leicht dargestellt und aus Alkohol krystallisirt erhalten werden. Lässt man auf Naphtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Soda Hydroxylaminchlorhydrat 2 Stunden in der Wärme einwirken, so entsteht Naphtaloxim, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N.OH$ (Schmp. 284°), welches sich in Alkohol löst und sehr leicht rothe bis braunrothe, krystallisirte Salze giebt, von denen diejenigen des Kaliums, Natriums und Silbers dargestellt wurden. Bei 150° gehen diese, mit Jodalkylen behandelt, in die Aether des Naphtaloxims über; Naphtaloximmethyl- und äthylester bilden kleine weisse Nadelchen vom Schmp. 211° bzw. 160°. Naphtalphenylhydrazon entsteht leicht, wenn man Naphtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin in molecularen Mengen mit einander 1 Stunde erhitzt und das Product aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Aus Eisessig krystallisirt das Hydrazon in dicken Nadeln vom Schmp. 218.5°; mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid setzt es sich in der Wärme leicht um zu Acetyl- bzw. Benzoylnaphtalhydrazon, welche aus kochendem Alkohol mit dem Schmp. 230° bzw. 235° krystallisiren.

Foerster.

Krystallographische Untersuchung einiger Phenylnitrozimmtsäuren und ihrer Abkömmlinge, von E. Scacchi (*Gazz. chim.* 25, 1, 310—326). Es werden die krystallographischen Eigenschaften einer Reihe der kürzlich (*diese Berichte* 28, Ref. 390) von Fräulein M. Bakunin beschriebenen Phenylnitrozimmtsäuren bzw. von deren Abkömmlingen eingehend beschrieben.

Foerster.