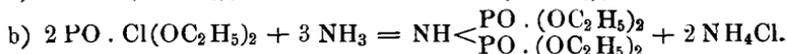


Bleioxyd angewandt werden, wie alkoholische Hydroxylgruppen vorhanden sind. Lenze.

**Ueber Diamidoorthophosphorsäure und Diamidotrihydroxylphosphorsäure**, von H. N. Stokes (*Americ. Chem. Journ.* 16, 123—154). Das Wesentlichste dieser Arbeit ist bereits in *diesen Berichten* 27, 565 mitgetheilt worden. Lenze.

**Notiz über Monoamidophosphorsäure**, von H. N. Stokes (*Americ. Chem. Journ.* 16, 154—155). Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 755. Verf. stellt Monoamidophosphorsäure dar, indem er bei 0° auf Monochlorphosphorsäurediäthylester trockenes Ammoniak einwirken lässt, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfand. Das Ausgangsproduct hatte schliesslich um 17.2 pCt. des ursprünglichen Gewichts zugenommen. Nach früheren Erfahrungen (l. c.) war ein Verlauf der Reaction nach einer der folgenden Gleichungen zu erwarten:



Der Gleichung a entspricht eine Gewichtszunahme von 19.8 pCt., Gleichung b von 14.8 pCt.; die experimentell gewonnene liegt demnach zwischen beiden. Verf. gelang es, aus der Reaktionsmasse primäres Natriumamidophosphat in 20procentiger Ausbeute zu isoliren. Liess Verf. bei 100° die Einwirkung des Ammoniaks sich vollziehen, so ergab sich ein Gewichtsverlust von 15.8 pCt. Es entwickelt sich hierbei in beträchtlicher Menge Aethylchlorid, so dass wahrscheinlich der Reactionsprocess nach der Gleichung stattfindet:



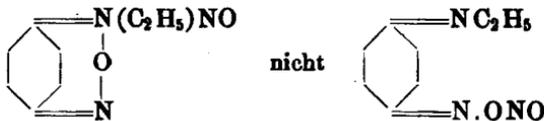
Lenze.

## Organische Chemie.

**Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Nitrosobasen**, von O. Fischer (*Lieb. Ann.* 286, 145—186). In der Einleitung, welche er den folgenden Abhandlungen seiner Schüler vorausschickt, bemerkt Verf., dass er an der bereits früher aufgestellten Constitutionsformel der Nitrosobasen  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{O}$  gegenüber der von v. Richter resp. Bridge (*diese Ber.* 26, Ref. 868) vorgeschlagenen  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$  festhält, ohne andererseits bestreiten zu wollen, dass die Nitrosobasen nicht in tautomerem Sinne, nämlich auch gemäss der älteren Formel  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}$  zu reagiren vermögen.

I. Ueber *p*-Nitrosoanilin, von E. Schäffer (S. 151—155). Zur Darstellung dieser Base wird das Gemisch von Nitrosophenol, Ammoniumacetat und Salmiak etwas länger als früher (*diese Berichte* 20, 2477) angegeben, nämlich  $\frac{3}{4}$  Stunden im Wasserbade erhitzt; dann giesst man die Schmelze in Wasser, löst die Fällung in verdünnter Schwefelsäure und fällt das Filtrat mit Ammoniak; überdies wird, da Nitrosoanilin in Ammoniumsalzen merklich löslich ist, die Mutterlauge der Schmelze mit Aether ausgezogen. Die Nitrosobase liefert die Salze  $(C_6H_6N_2O)_2H_2SO_4$  (gelblich weisse Prismen),  $(C_6H_6N_2O)_2C_2H_2O_4$  (grünliche Kryställchen) und  $C_6H_6N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$  (bräunliche Krystallmasse), ein Benzoylproduct  $C_6H_4N_2O(C_7H_5O)_2$  in dunkelbraunen Blättchen oder Nadeln vom Schmp.  $142^\circ$ , ein Salicylaldehydderivat  $C_{13}H_{10}N_2O_2$  (braun, krystallinisch, vom Schmp.  $245^\circ$ ). Das Nitrosoanilin wird durch Chamaeleon zu *p*-Nitroanilin oxydirt, durch Salpetrigsäure zunächst in *p*-Amidodiazobenzol, schliesslich in Bisdiazobenzol verwandelt und verhält sich bei Condensationen, welche zu Safraninen, Indulinen u. s. w. führen, analog dem Chinondichlordiimid: so erhält man z. B. aus Nitrosoanilin und Orcin das Orcirufamin,  $NH_2 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix} = C_6H_3(CH_3):O$ , von Nietzki und Mäckler (*diese Berichte* 23, 718).

II. *p*-Nitrosoäthylanilin, wurde von H. Apitsch (S. 156—162) nach dem O. Fischer-Hepp'schen Verfahren in einer Ausbeute von 120 g aus 200 g Äthylanilin gewonnen; das hellgrüne Oxalat,  $C_8H_{10}N_2O \cdot C_2H_2O_4$ , schmilzt bei  $124^\circ$ , das Salz  $3C_8H_{10}N_2O \cdot AgNO_3$  bildet dunkelgrüne Kryställchen vom Schmp.  $121^\circ$  (unter Zerf.). Das *p*-Nitrosoäthylanilinnitrosamin (hellgrüne Spiesse vom Schmp.  $81-82^\circ$ ) hat die Formel



denn die Nitrosogruppe haftet am Stickstoff, nicht am Sauerstoff, da sie bei vorsichtiger Reduction (in Alkohol mit Natriumamalgam) mit demselben zusammenbleibt: das Product dieser Reduction bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $171^\circ$  und hat die Formel  $C_{16}H_{18}N_6O_3$  (Dinitrosamin des Dimonoäthylamidoazoxybenzols,  $[NO(C_2H_5)N \cdot C_6H_4]_2N_2O$ ). —  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -methylnaphtylamin krystallisirt in goldkäferfarbenen Krystallen vom Schmp.  $157^\circ$  und setzt sich als Chlorhydrat mit Diphenyl-*m*-phenylendiamin zu sym. Anilido- $\alpha$ -

methylrosindulin (goldgrüne Kryställchen vom Schmp. 225° unter Zerf.) um, dessen Chlorhydrat die Formel  $C_{29}H_{23}N_4Cl$  besitzt.

III. Salicylaldehyd und  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthylamin geben nach H. Apitsch (S. 162—163) eine Benzylidenverbindung  $C_{10}H_6N_2O$ :  $CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (grüne, bei 270° schmelzende Blättchen).

IV. Ueber *p*-Nitrosoäthyl-*o*-toluidin und Nitrosobasen des alkylirten *m*-Phenylendiamins, von E. Diepolder (S. 163—175). *p*-Nitrosoäthyl-*o*-toluidin (*diese Berichte* 19, 2994 und 25, 1610) wird durch Reduction in Aethyl-*o*-*p*-toluylendiamin verwandelt; dieses giebt mit *o*-, *m*- resp. *p*-Nitrobenzaldehyd die entsprechenden Nitrobenzylidenderivate  $C_2H_5NH \cdot C_7H_6 \cdot N : CHC_6H_4NO_2$  vom Schmp. 80° resp. 118° resp. 143°, mit Salicylaldehyd das Oxybenzylidenderivat,  $C_{16}H_{18}N_2O$ , vom Schmp. 62°, mit Schwefelkohlenstoff den Sulfoharnstoff,  $C_{19}H_{26}N_4S$  (Schmp. 163°), und ferner die Benzoylverbindung  $C_{16}H_{18}N_2O$  (Schmp. 174°). — Aus Acetyldimethyl-*m*-phenylendiamin (*diese Berichte* 19, 1945) wurde nach P. Hepp (*ebend.* 10, 327) Acetyltrimethyl-*m*-phenylendiamin (rhomboëderähnliche Krystalle vom Schmp. 68°) und daraus Trimethyl-*m*-phenylendiamin,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NHCH_3$ , vom Sdp. 270° bereitet; aus Letzterem entstehen in schwefelsaurer Lösung bei der Einwirkung von Natriumnitrit 4 Körper, nämlich 1) das Dinitrosamin des Dimethyl-*m*-phenylendiamins (braune Blättchen vom Schmp. 109—110°), welches sofort ausfällt, während die 3 anderen in Lösung bleiben; letzterer wird durch Aether 2) das Trimethyl-*m*-phenylendiaminnitrosamin (Oel) entzogen; die von 1) und 2) befreite Lösung versetzt man mit überschüssiger Potasche, zieht sie zweimal zur Entfernung der unveränderten Base mit Aether aus und lässt sie 24 Stunden stehen; die nunmehr abgeschiedene rothe Fällung gab beim Umkrystallisiren aus Benzol zunächst 3) *p*-Nitrosodimethyl-*m*-phenylendiamin (stahlblaue Nadeln, Krystallbenzol enthaltend, ein Sulfat  $C_8H_{11}N_3O \cdot HCl$  in rothen Nadeln liefernd) und alsdann das in Benzol leichter lösliche 4) Nitrosotrimethyl-*m*-phenylendiamin in stahlblauen, Krystallbenzol enthaltenden Prismen vom Schmp. 143°. Letzteres giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure Nitro-*m*-phenyltrimethyl-diamin-nitrosamin,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2)N(CH_3)NO$ , in gelben Nadeln vom Schmp. 157°. — Aus Monomethyl-*m*-phenylendiamin wurde die Formylverbindung und aus dieser durch Natrium und Jodmethyl u. s. w. das sym. Dimethyl-*m*-phenylendiamin vom Sdp. 275—280° bei 739 mm Druck oder 165—170° bei 10 mm Druck erhalten. Aus letzterer Base gewinnt man das oben erwähnte Dinitrosamin vom Schmp. 109—110°; versucht man, dieses mit alkoholischer Salzsäure umzulagern, so tritt nur eine Nitrosogruppe in den Kern, die andere wird abgespalten

und man erhält sym. *p*-Nitrosodimethyl-*m*-phenylendiamin,  $O.N:C_6H_3(NHCH_3):N(CH_3)H$ , in stahlblauen Kryställchen vom Schmp. 171<sup>o</sup>.

V. Ueber *p*-Nitrosodiphenyl-*m*-phenylendiamin, von M. Gmelin (S. 176—182). Die schon früher (*diese Berichte* 23, Ref. 99) beschriebene Base  $NO.C_6H_3:(NH.C_6H_5)_2$  schmilzt bei 153<sup>o</sup>, giebt mit Phenylhydrazin kein sauerstoffhaltiges (vergl. *diese Berichte* 21, 2609; 22, 623), sondern ein sauerstofffreies Product,  $C_{24}H_{21}N_5$ , in rosafarbenen Krystallen vom Schmp. 160<sup>o</sup>, wird durch Zinkstaub und Essigsäure reducirt zu 1-Amido-2.4-diphenyl-*m*-phenylendiamin vom Schmp. 107<sup>o</sup>, welches mit Ameisensäure resp. Essigsäureanhydrid die formylirte resp. acetylirte Anhydrobase,  $C_{20}H_{15}N_3O$  (röthliche Nadeln vom Schmp. 124<sup>o</sup>), resp.  $C_{22}H_{19}N_3O$  (krystallinische Körner vom Schmp. 165<sup>o</sup>), ergiebt; aus letzterer wird durch Entacetyliren Anilido-*N*-phenyläthenylphenylendiamin,  $C_6H_5.$

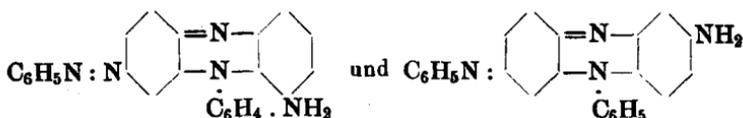
$NH.C_6H_5 \begin{matrix} \diagup N(C_6H_5) \\ \diagdown N \\ \diagup C.CH_3 \end{matrix}$ , in Tafeln vom Schmp. 115<sup>o</sup> ge-

wonnen. Das Amidodiphenylphenylendiamin liefert ferner 1) mit Salicylaldehyd resp. *o*-Nitrobenzaldehyd die entsprechenden Benzylidenverbindungen, welche jedoch beim Umkrystallisiren aus Alkohol unter Austritt von  $H_2$  in die Benzenylderivate  $C_{25}H_{19}N_3O$  (gelbliche Nadeln vom Schmp. 190<sup>o</sup>) resp.  $C_{25}H_{18}N_4O_2$  (orangerothe Nadelchen, Schmp. 210<sup>o</sup>) übergehen, 2) mit Schwefelkohlenstoff gelbliche, alkalilösliche Nadeln,  $C_{16}H_{15}N_3S$ , vom Schmp. 208<sup>o</sup>.

VI. Ueber *p*-Nitrosophenyl- $\alpha$ -naphtylamin, von W. Hofmann (S. 182—185). Die genannte Base (vergl. *diese Berichte* 20, 1246) giebt ein Acetylderivat,  $C_{18}H_{14}N_2O_2$ , in röthlich-gelben Blättchen vom Schmp. 81<sup>o</sup>, wird durch Salpetrigsäure in  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol verwandelt und durch Zinkstaub und Essigsäure zu *p*-Amidophenyl- $\alpha$ -naphtylamin vom Schmp. 148<sup>o</sup> (*diese Berichte* 21, Ref. 228) reducirt. Letztere giebt mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd die Benzylidenderivate  $C_{23}H_{18}N_2$  (grün-gelbe Krystalle, Schmp. 109<sup>o</sup>) resp.  $C_{23}H_{18}N_2O$  (rothe Nadeln vom Schmp. 135<sup>o</sup>) und  $C_{23}H_{17}N_3O_2$  in rothen Blättchen vom Schmp. 169<sup>o</sup> resp. 168<sup>o</sup>; ferner mit Schwefelkohlenstoff Krystalle von  $C_{33}H_{26}N_4S$  (Schmp. 196<sup>o</sup>), mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat  $C_{18}H_{14}N_2$  in Blättchen vom Schmp. 192<sup>o</sup> und wird durch Quecksilberoxyd oxydirt zu  $\alpha$ -Naphtochinonphenyldiimid,  $C_{10}H_6(NH)(N.C_6H_5)$ , gelbrothe Krystalle vom Schmp. 128—129<sup>o</sup>.

Gabriel.

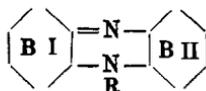
**Studien in der Indulingruppe. V.<sup>1)</sup>**, von O. Fischer und Ed. Hepp (*Lieb. Ann.* 286, 187—247.) I. Benzolinduline<sup>2)</sup>. Das niedrigst substituierte Indulin, d. i. das Meso-Phenylindulin,  $C_{18}H_{13}N_3$ , wird durch Umlagerung des Aposafrafrans (*diese Berichte* 26, 1655) gewonnen, schmilzt bei  $203 - 205^{\circ}$  (nicht  $215^{\circ}$ , *diese Berichte* 26, Ref. 240), wird durch Eisessig und Salzsäure bei  $160 - 170^{\circ}$  in Benzolindonhydrat und in alkalischer Lösung bei  $140 - 145^{\circ}$  in Benzolindon verwandelt. Phenylindulin,  $C_{24}H_{17}N_3$  (richtiger Phenyl-meso-phenylindulin) entsteht, wenn man salzsaures Aposafrafrin mit Anilin auf  $150 - 160^{\circ}$  erhitzt und bildet bläulich schimmernde Kryställchen vom Schmp.  $231^{\circ}$ . Amidophenylindulin (Phenyl-meso-amidophenylindulin)  $C_{24}H_{18}N_4$ , Schmp.  $150^{\circ}$  (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 310; 25, Ref. 28); eine Bildungsweise dieses Körpers, welche zeigt, dass er lediglich durch Oxydation eines Gemenges von Anilin und *p*-Phenylendiamin gebildet werden kann, besteht darin, dass man salzsaures *p*-Phenylendiamin und Anilin mit Azophenin, welches als Oxydationsmittel wirkt, und Alkohol im Rohr auf  $140^{\circ}$  erhitzt. Eine andere Bildungsweise desselben Indulins aus salzsaurem *p*-Phenylendiamin, Anilin und Chinondianil beruht vielleicht ebenfalls nur auf einem Oxydationsvorgang. Für das genannte Indulin kommen die Formeln



in Betracht, zwischen denen noch nicht sicher entschieden werden konnte: die Anwesenheit einer primären Amidogruppe ist durch die Diazotirbarkeit und andere nur primären Basen zukommende Eigenschaften sichergestellt; das Indulin giebt ein Monacetylproduct (grün-schillernde Warzen vom Schmp.  $160^{\circ}$ ) und wird durch Barytwasser bei  $180 - 200^{\circ}$  in Oxyphenylindulin gespalten, dessen Chlorhydrat,  $C_{24}H_{17}N_3O \cdot HCl$  (grünlich-schimmernde Kryställchen) auf Zusatz von Salzsäure zur alkalischen Lösung ausfällt, während das gleichzeitig entstandene asymm. Oxybenzolindon,  $C_{18}H_{12}N_2O_2$ , (bronceglänzende Krystalle) in Lösung bleibt und durch Concentration gewonnen werden kann. Das Amidophenylindulin liefert ein *o*-Oxybenzylidenderivat,  $C_{31}H_{22}N_4O$ , (dunkelbroncefarben) und ein Ben-

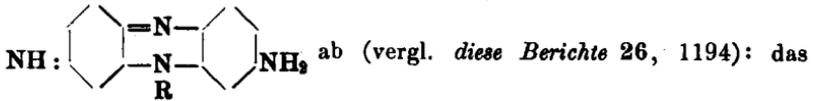
<sup>1)</sup> Vorangehende Abhandlung s. *diese Berichte* 26, Ref. 240.

<sup>2)</sup> Sie leiten sich vom Schema

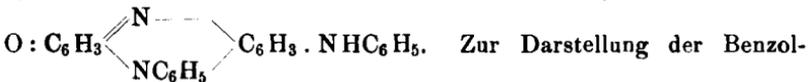


ab; die von R eingenommene Stellung wird mit »Meso« bezeichnet.

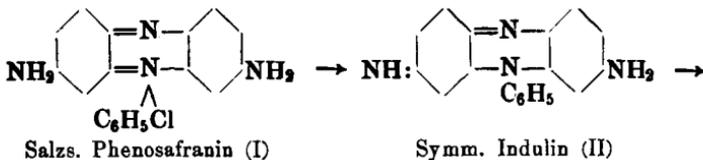
zylidenderivat,  $C_{31}H_{22}N_5$  (dunkelgrün glänzend, Schmp. 261—262°).  
Symm. Induline (Mauveine, Indazine) leiten sich vom Schema

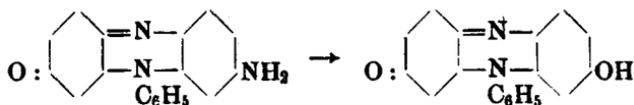


Mesophenylderivat ist noch unbekannt, dagegen kennt man das Phenylmeso-phenyl-symm-indulin,  $C_{24}H_{18}N_4$  (Phenomauvein), welches sich z. B. aus Nitrosoanilin und Diphenyl-*m*-phenyldiamin bildet; bei letzterer Reaction tritt daneben noch ein Farbstoff  $C_{30}H_{23}N_5$  auf, welcher statt der Imidogruppe des Phenomauveins den Rest :N .  $C_6H_4$  .  $NH_2$  enthält und sich im Gegensatz zum Phenomauvein in Vitriolöl nicht mit grüner sondern mit blauer Farbe löst. In analoger Weise erhält man aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-*m*-phenyldiamin die Indazinbase,  $C_{26}H_{22}N_4$ , vom Schmp. 218—219° (*diese Berichte* 24, Ref. 310) und daneben die in Benzol viel löslichere Base  $C_{28}H_{27}N_5$ , vom Schmp. 210—212° (mit 1 Mol. Krystallbenzol schmilzt sie bei 178°). Auch bei Anwendung von Nitrosomonomethylanilin, Nitrosoäthylanilin, Nitrosodiphenylamin statt des Nitrosodimethylanilins werden stets 2 Farbstoffe gewonnen, von denen der einfachere eine grüne, der complicirtere eine violette bis blaue Lösung mit Vitriolöl giebt: so wird aus Nitrosodiphenylamin und Diphenyl-*m*-phenyldiamin neben Phenylmauvein,  $C_{30}H_{22}N_4$  (Schmp. 256—257°), das Phenylamidophenylmauvein,  $C_{36}H_{27}N_5$  (bronceglänzend, bei circa 175° sinternd, bei 202° unter Zerfall schmelzend) erhalten. — Symm. B II 4 - Anilidobenzolindon (Mauvindon)



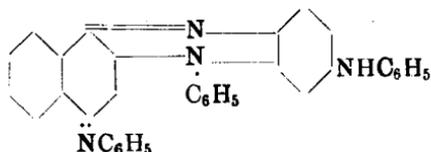
indone empfiehlt sich weniger als in der Naphtalinreihe die Spaltung der betr. Induline mit Säuren oder mit Alkalien; zweckmässiger geht man von den Nitrosophenolen aus; so wurde aus *p*-Nitrosophenol und Diphenyl-*m*-phenyldiamin (in Alkohol und Salzsäure) Mauvindon,  $C_{24}H_{17}N_3O$  (bronceglänzend) gewonnen. Letzteres wird durch vollständige Spaltung schliesslich in symm. Oxybenzolindon übergeführt, welches auch bei der Spaltung des Phenylmauveins entstand und sich mit Safranöl (*diese Berichte* 21, 1950) aus Phenosafranin identisch erwies: diese Umwandlung des Phenosafranins durch kochende Kalilauge vollzieht sich offenbar wie folgt:



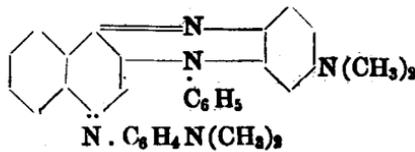


Symm. Amidobenzolindon (III)      Symm. Oxybenzolindon (IV).

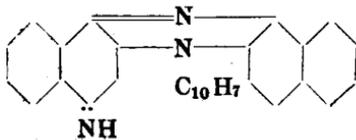
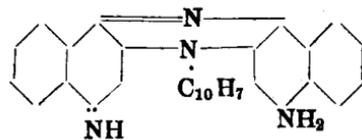
Und in der That konnte bei dieser Umwandlung zwar nicht der Körper II, wohl aber das Zwischenproduct III in grünschimmernden Prismen erhalten werden. Das Safranöl (= symm. Oxybenzolindon) wird also als Monoxyverbindung aufgefasst, während es nach Nietzki und Otto (*diese Berichte* 21, 1950) ein Dioxyderivat sein soll: für jene Auffassung spricht aber die Beobachtung, dass der Safranölmonomethyl- resp. Safranölmonoäthyläther (Schmp 240 resp. 255°) alkaliumlöslich sind. — Rosinduline. Durch Nitriren des Phenylrosindulins erhält man je nach den Bedingungen Mono- oder Trinitrophenylrosindulin, welche beide bei der Spaltung mit Eisessig und Salzsäure Rosindon ergeben, also die Nitrogruppe nur an einem Benzolring enthalten. Amidorosindon,  $C_{22}H_{13}(NH_2)N_2O$ , aus der Nitrosoverbindung (hellrothe Nadeln) bereitet, bildet dunkelblaue Blättchen und Tafeln. — Aus 1, 2, 4, 6-Phenylrosindulinsulfosäure und 1, 2, 4, 7-Rosindonsulfosäure wurden durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck 1, 2, 4, 6-Oxyrosindon,  $C_{22}H_{14}N_2O_2$  (dunkelbraungrün schimmernde Prismen) resp. 1, 2, 4, 7-Oxyrosindon (gelbrothe Blättchen) erhalten. — Symmetrische Rosinduline. Aus salzsaurem Nitrosophenyl- $\alpha$ -naphtylamin und Diphenyl-*m*-phenylen-diamin in Alkohol scheidet sich beim Stehenlassen das Salz des symm. Anilidophenylindulins,



als blauviolette Pulver ab; die daraus gewonnene freie Base (grünlich schimmernde Blättchen) giebt bei der Spaltung mit Salzsäure B<sub>2</sub>-4-Oxyrosindon,  $C_{22}H_{14}N_2O_2$ , welches identisch ist mit dem Spaltungsproducte des B<sub>2</sub>-Amidophenylrosindulins (*diese Berichte* 26, Ref. 240), sodass letzteres ebenfalls ein symmetrisches Indulin ist. Zu den symmetrischen Indulinen gehört ferner der blauviolette Farbstoff, das sogen. B<sub>1</sub>-Dimethylisorosindulin,  $C_{24}H_{20}N_3$  aus Nitrosodimethylanilin, salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin und Anilin (*diese Berichte* 27, l. c.), welcher nach neuerer Untersuchung die Formel  $C_{32}H_{29}N_5$  besitzt, ein Nitrat mit 2 Mol.  $HNO_3$  liefert und durch Spaltung mit Säure bei 180° B<sub>2</sub>-4-Oxyrosindon ergibt und daher, wie folgt, formulirt wird:



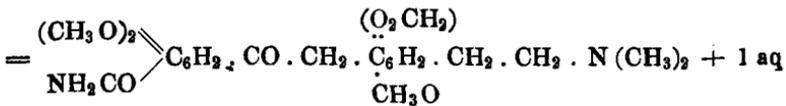
er tritt, wie zu erwarten, als Abkömmling des Phenyl- $\beta$ -naphthylamins, auch bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf  $\beta$ -Phenyl-naphthylamin als secundäres Product auf. — Isorosinduline: die Indone dieser Klasse können aus Nitrosophenolen und 2.7-Diphenyl-naphthylendiamin bereitet werden: so erhält man aus *p*-Nitrosophenol etc.  $\text{Nt}_2$ -7-Anilidoisosorindon,  $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$  (rothbraunes Krystallpulver). — Naphtinduline. Ausser dem Benzolazophenyl- $\alpha$ -naphthylamin, geben, wie Verf. gezeigt haben (*diese Berichte* 26, 2235), auch andere Amidoazokörper beim Erhitzen mit Phenol Indulinfarbstoffe, zwei derselben Naphtylroth und Magdalaroth werden genauer untersucht. Naphtylroth,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4$  bildet sich neben Rosindulin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3$ , wenn man salzsaures Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin mit Phenol auf 120—130° erhitzt; zur Trennung der beiden Körper wird das mit Dampf von Phenol befreite und alsdann ausgesalzene Gemisch in Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei das Naphtylroth in messinggelben Nadeln allmählich ausfällt, während der andere Körper in Lösung bleibt; das Naphtylroth wird durch Eisessig und Salzsäure in  $\text{Nt}_2$ -4-Amidonaphtindon (dunkelgrüne Kryställchen, analysirt als bronzeglänzendes Salz,  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ ) und schliesslich in  $\text{Nt}_2$ -4-Oxynaphtindon gespalten, welch' letzteres ein Salz  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$  in grünschimmernden Nadeln liefert. — Magdalaroth,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$  wurde durch innere Condensation des salzsauren  $\alpha$ -Amidoazonaphthalins in Phenollösung erhalten; das technische Magdalaroth erwies sich als ein Gemisch von  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$  (d. i. die Formel welche P. Julius aufgestellt hat) mit  $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_3$  (d. i. die von A. W. Hofmann für Magdalaroth gegebene Formel); zur Trennung führt man die Farbstoffe in die freien Basen über, von denen  $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_3$  in Aether, Benzol und Methylal sehr leicht, die Base  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$  schwer löslich ist; letztere ist die Amidoverbindung der ersteren im Sinne folgender Formeln:

Meso- $\alpha$ -naphthyl-sym.-NaphtindulinSym.-Amido-*ms*-naphtindulin.

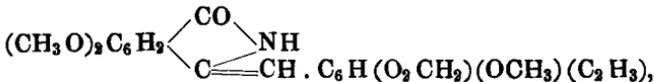
Ersteres giebt bei der Säurespaltung *ms*-Naphtylnaphtindon,  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (mattgrüne Kryställchen) und bei der Zinkstaubdestillation sym.- $\alpha\beta$ -Naphtazin. Die Base  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$ , die Magdalarothbase,

krystallisirt in grünschimmernden Prismen mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystall-äther, ihre Lösung in Wasser fluorescirt, wenn Säuren (auch Kohlensäure) ausgeschlossen sind, gar nicht; durch Säuren wird das Magdalaroth in alkaliunlösliches Amido-*ms*-naphtylnaphtindon,  $C_{30}H_{19}N_3O$  (grünschimmernde Nadeln) und alkalilösliches Oxy-*ms*-naphtylnaphtindon  $C_{30}H_{18}N_2O_2$  (grünschimmernde Prismen) und durch Entamidirung in *ms*-Naphtylnaphtindulin,  $C_{30}H_{19}N_3$  verwandelt. Zum Schluss stellen Verff. die von ihnen untersuchten Indone und deren Eigenschaften tabellarisch zusammen. Gabriel.

Untersuchungen über das Narceïn, von M. Freund; II. Abhandlung: M. Freund und H. Michaels (*Lieb. Ann.* 286, 248 bis 255). Verff. stützen die in der I. Abhdlg. (*diese Berichte* 26, Ref. 866) aufgestellten Formeln für Narceïn und seine Derivate durch Darstellung einiger neuen Verbindungen. Narcotinmethyljodid setzt sich mit alkoholischem Ammoniak um zu Narceïnamid,  $C_{23}H_{26}N_2O_7 + 1aq$

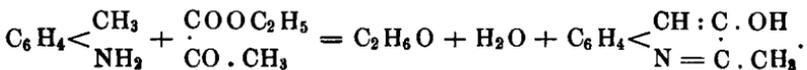


(weisse Säulen, welche trocken bei  $78^\circ$  schmelzen, krystallwasserhaltig bei  $125^\circ$  erweichen, dann erstarren, um bei  $178^\circ$  wieder zu schmelzen und ein schwerlösliches Chlorhydrat,  $C_{23}H_{26}N_2O_7 \cdot HCl$  vom Schmp.  $236-237^\circ$  liefern. Das Amid verwandelt sich durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien unter Wasseraustritt in Narceïnimid,  $C_{23}H_{26}N_2O_6$ , welches in gelben Stäbchen vom Schmp.  $150^\circ$  anschießt und die Salze  $RHCl$  (Schmp.  $239-240^\circ$ ),  $R \cdot HNO_3$  (Schmp.  $224-225^\circ$ ),  $RH_2SO_4$  (Schmp.  $194-195^\circ$ ) liefert. Durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Amidbase mit Jodmethyl erhält man Narceïnimidjodmethylat,  $C_{23}H_{26}N_2O_6 \cdot CH_3J$  (Schmp.  $244-245$ ); dies wird durch kochende Kalilauge gespalten in Trimethylamin, Jodwasserstoff und das Imid der früher (I. c.) beschriebenen Narceonsäure



gelbe filzige Nadeln vom Schmp.  $177.5-178.5^\circ$ . Die Narceonsäure selber reagirt als  $\gamma$ -Ketonsäure mit Hydroxylamin resp. Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Mol. Wasser, indem Narceonsäureoximanhydrid,  $C_{21}H_{19}NO_7$ , (gelbliche weisse Krystalle vom Schmp.  $201-202^\circ$ ) resp. Narceonsäurephenylhydrazonanhydrid,  $C_{27}H_{24}N_2O_6$  (Säulen vom Schmp.  $181-182^\circ$ ) entstehen. Aus Narceonsäure wurde ferner Monobromnarceonsäure,  $C_{21}H_{19}O_8Br$  (Schmp.  $171-172^\circ$ ) und ein Tribromproduct,  $C_{21}H_{19}O_8Br_3$  (Schmp.  $231-232^\circ$ ) gewonnen. Gabriel.

Zur Kenntniss der Condensationsvorgänge zwischen *o*-Toluidin und  $\alpha$ -Diketonen sowie  $\alpha$ -Ketonsäureestern, von V. Kulisch (*Monatsh. f. Chem.* 16, 351—357). Im Anschluss an die Synthese des Chinolins aus *o*-Toluidin und Glyoxal (*diese Berichte* 27, Ref. 628) hat Verf. versucht, substituirte Chinoline auf ähnlichem Wege aus  $\alpha$ -Diketonen resp.  $\alpha$ -Ketonsäureestern zu bereiten. Die betreffenden Versuche wurden mit Benzil resp. Brenztraubenester ausgeführt und ergaben, dass letzterer zwar in gewünschter Richtung, aber viel schwieriger als Glyoxal auf *o*-Toluidin einwirkt, dass dagegen mit dem Benzil die gewünschte Umsetzung nicht zu erzielen ist: es scheidet sich vielmehr, wenn eine Lösung von *o*-Toluidin (4 g) und Benzil (6 g) in wenig Alkohol mit einigen Tropfen Kalilauge 2 Tage stehen bleibt, Benzoylbenzylidentoluidin,  $C_7H_8.N:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ , in gelben rhombischen Tafeln vom Schmp. 103—104° ab, welche ein Oxim,  $C_{21}H_{18}N_2O$ , in Nadeln vom Schmp. 178—180° liefern. Fügt man eine Lösung von 21 g *o*-Toluidin in 20 ccm Alkohol allmählich zu einer Lösung von 22 g Brenztraubensäureäthylester in 20 ccm Alkohol, versetzt die kochende Mischung dann portionsweise mit einer alkoholischen Lösung von 20 g Chlorzink, kocht das Ganze 8 Stunden lang, verjagt den Alkohol, zieht den Rückstand mit Salzsäure aus und schüttelt den Auszug nach dem Alkalisiren mit Aether, so nimmt dieser eine Base auf, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol in verzweigten Nadeln vom Schmp. 203—205° anschießt und Oxychinaldin,  $C_{10}H_9NO$ , darstellt.



Es giebt nämlich bei der Zinkstaubdestillation Chinaldin. Die neue Base liefert die Salze  $(C_{10}H_9NO)_2H_2PtCl_6$  in orangerothern Nadeln vom Schmp. 225—228° (unter Zers.),  $(C_{10}H_9NO)_2H_2SO_4 + 2H_2O$  in schwerlöslichen Nadeln vom Schmp. 86—87°, sowie ein Pikrat vom Schmp. 95—96°.

Gabriel.

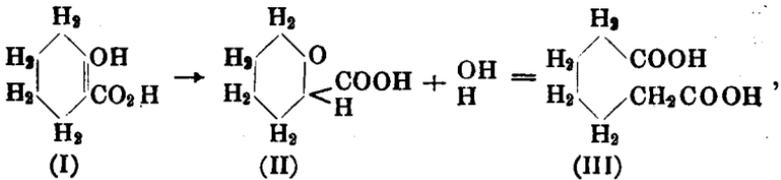
Zur Chemie des Corallins und Fuchsins, von K. Zulkowski (*Monatsh. f. Chem.* 16, 358—403). Die Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen. 1. Die Beobachtung, dass verschiedene Farbstoffe oder sonstige organische Verbindungen, die Phenolcharakter besitzen, aus ihrer alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt und dadurch leichter gereinigt werden können, hat Verf. für Reinigung des Aurins, Rosols und ihrer Verwandten benutzt. 2. Corallin, aus reinem Phenol hergestellt, enthält ausser Aurin noch zwei andere Farbstoffe, welche unter einander anscheinend nicht verwandt sind, nämlich  $C_{20}H_{16}O_4 + aq$  (krystallinisch, zinnoberroth, dessen Reductionsproduct  $C_{20}H_{18}O_4$  keilförmige

Kryställchen darstellt) und  $C_{22}H_{16}O_5$  (?) + aq, welches im Gegensatz zum Corallin und zum Farbstoff  $C_{20}H_{16}O_4$  aus der alkalischen (carminrothen) Lösung nicht durch Kohlensäure, sondern durch Salzsäure gefällt und zu  $C_{22}H_{18}O_5$  (farblose Nadeln) reducirt wird. In solchem, d. h. aus reinem Phenol bereiteten Corallin sind ausserdem noch zwei farblose isomere Stoffe  $C_{19}H_{14}O_4$ , d. i.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aurin-oxyd enthalten: ersteres,  $C_{19}H_{14}O_4$  + 2aq, bildet Tafeln, letzteres ist ein krystallinisches Pulver; beide werden durch Zinkstaub in saurer wie alkalischer Lösung nicht reducirt und liefern je ein Diacetat,  $C_{23}H_{18}O_6$ , in Prismen resp. Warzen. 3. Corallin, welches aus Phenol und *o*-Kresol bereitet ist, oder das Handelsproduct, welches aus minder reinem, kresolhaltigem Phenol hergestellt ist, enthält ausser den vorhin genannten Stoffen noch andere, nämlich  $C_{24}H_{20}O_4$  (Rosol),  $C_{22}H_{18}O_4$ ,  $C_{20}H_{16}O_5$ ,  $C_{20}H_{10}O_5$ ; das Rosol,  $C_{24}H_{20}O_4$ , krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, wird zu Leukorosol,  $C_{24}H_{22}O_4$  (farblose Prismen oder Rhomben) reducirt und giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Oxydationsproduct  $C_{24}H_{22}O_7$  (Krystallkörner); das Leukorosol liefert mit Essigsäureanhydrid in der Kälte Leukaurin, in der Wärme anscheinend das Triacetylproduct des Körpers  $C_{19}H_{16}O_4$ , welches Herzig und Smoluchowsky (*diese Berichte* 27, Ref. 301) aus Aurin bereitet haben; somit scheint Rosol ein Aurinabkömmling zu sein. — Der Körper  $C_{22}H_{18}O_4$  tritt in grünen Krystallkörnchen auf und krystallisirt mit  $1H_2O$ . — Der Körper  $C_{20}H_{16}O_5$  bildet stahlblaue Nadeln und krystallisirt mit  $2\frac{1}{2}H_2O$ . — Die Substanz  $C_{20}H_{16}O_4$  endlich bildet undeutliche, tiefgrün metallglänzende Krystalle und krystallisirt mit  $1H_2O$ . 4. Bei der Diazotirung des Rosanilins haben Graebe und Caro bekanntlich Rosolsäure,  $C_{20}H_{16}O_3$ , erhalten. Verf. hat jetzt die Diazotirung mit parafreiem Rosanilin vorgenommen und dabei folgende Substanzen erhalten: a) Methylrosol,  $C_{25}H_{22}O_4$  + aq, in Körnchen oder Blättchen, welche im durchfallenden Licht rothbraun, im auffallenden stahlblau erscheinen, zu einem Hydroproduct,  $C_{25}H_{24}O_4$  (Cubooctaëder), reducirbar sind, und analog dem Rosol bei der Acetylirung sich oxydiren und zwar zu  $C_{25}H_{24}O_7$  (krystallinisch); b) einen Körper  $C_{23}H_{20}O_4$  + aq in grünlich metallisch glänzenden Krystallnadeln, deren alkoholische Lösung satter rothgelb ist als die des Methylrosols und mit alkoholischen Flüssigkeiten auch intensiv carminroth wird; er liefert ein krystallinisches Hydroproduct  $C_{23}H_{22}O_4$ .

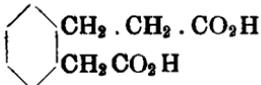
Gabriel.

Ueber die Reduction der Phenolcarbonsäuren, von A. Einhorn und J. S. Lumsden (*Lieb. Ann.* 286, 257—277). Nach den Erfahrungen der Verff. werden die *m*-Phenolcarbonsäuren fast ausnahmslos zu *m*-Oxyhexamethyleucarbonsäuren, die *o*-Phenolcarbonsäuren meist zu zweibasischen, der Pimelinsäurereihe angehörenden

Säuren reducirt. Die vorliegende Abhandlung handelt über das Verhalten der Salicylsäure und ihrer Derivate sowie der  $\beta$ -Naphtholcarbonsäuren bei der Reduction. — Salicylsäure wird durch Natrium und Amylalkohol zu *n*-Pimelinsäure (vergl. *diese Berichte* 26, 2913; 27, 331) reducirt; die Reduction verläuft offenbar unter vorangehender Bildung von Tetrahydrosalicylsäure und darauf folgende Umlagerung wie folgt:



denn thatsächlich liess sich *o*-Ketohexamethylen-carbonsäureester (d. h. der Ester der Säure II) durch Behandlung mit Amylalkohol und Natrium in Pimelinsäure verwandeln. Aethylsalicylsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , dagegen, deren Tetrahydroproduct sich offenbar nicht tautomer umlagern kann, giebt bei gleicher Behandlung Hexahydrobenzoëssäure neben relativ wenig Pimelinsäure. Guajacol-carbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})(\text{OCH}_3)$ , wird nach Versuchen von A. Meyenburg zu Pimelinsäure reducirt.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -Naphthoëssäure vom Schmp.  $216^\circ$  und  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -Naphthoëssäure vom Schmp.  $156^\circ$  werden (letztere zweckmässiger unter Anwendung von Aethylalkohol statt Amylalkohols) zu Phenylen-essigpropionsäure,



, reducirt. Letztere krystallisirt in hexagonalen

Prismen vom Schmp.  $139^\circ$  aus wenig Wasser, löst sich auch leicht in Alkohol und Aether, giebt die Salze  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca}$  und  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba}$  (krystallisirt),  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}_2$  und  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cu}$  amorph, den Diäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , vom Sdp.  $210-212^\circ$  (40 mm), ein Nitroderivat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ , in farblosen Blättchen (aus heissem Wasser) vom Schmp.  $172^\circ$ , welches die Salze  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}\text{Ca}$  (amorph) und  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_6\text{Ag}_2$  (Schuppen) liefert. Durch Destillation des phenylen-essigpropionsauren Kalks wird das von Bamberger und Voss (*diese Berichte* 27, 1547) aus Dihydronaphthalin bereitete  $\beta$ -Ketotetrahydronaphthalin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ , (Sdp.  $140-145^\circ$  bei

40 mm) gewonnen, welches sich durch kochende verdünnte Salpetersäure anscheinend zu Phenylendiessigsäure oxydiren lässt. Gabriel.

**Untersuchungen über Pectinstoffe**, von R. W. Tromp de Haas und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 286, 278—292). Wenn es nach den älteren Angaben über Pectinstoffe (s. Zusammenstellung der einschlägigen Literatur im Orig.) auch wahrscheinlich war, dass Zu-

sammensetzung und Eigenschaften der Pectinstoffe denjenigen der Pflanzenschleime, also der Kohlenhydrate, mindestens sehr nahe stehen, schien doch eine Neuprüfung der Frage wünschenswerth. Verff. haben deshalb Pectinstoffe aus verschiedenen Materialien (Aepfel [unreife], Kirschen, Johannisbeeren, Reine-Clauden, Rhabarberstengel, Steckrüben) bereitet und analysirt: dabei ergab sich, dass die Pectinstoffe den Kohlenhydraten wenigstens sehr nahe stehen, dass die beträchtlichen Mindergehalte an Wasserstoff, welche in älteren Untersuchungen angeführt werden, sich nicht bestätigen (nur beim Steckrübenpectin und einigen anderen stellt sich das Gewichtsverhältniss von  $H:O = 1:8.8$  bis  $1:9$ , bei Aepfel- und Kirschenpectin dagegen  $1:1.74$  bis  $1.79$ ). Bei der Hydrolyse der genannten Pectinstoffe mit verdünnten Säuren haben Verff. neben unlöslichen Flocken, welche vielleicht Cellulose, aber sicherlich nicht immer reine Cellulose darstellen, stets reducirende Flüssigkeiten erhalten, jedoch keine krystallisirten Glycosen oder höchstens Andeutungen davon, und zwar zeigten die aus Rhabarber-, Apfel-, Reine-Clauden-, Johannisbeer-Pectin erhaltenen Lösungen die Pentosenreaction; im Steckrübenpectin wurde die Gegenwart der Pentosen- und der Galactosen-Gruppen nachgewiesen (vgl. d. folg. Ref.).

Gabriel.

**Ueber die Constitution der Pectinstoffe**, von B. Tollens (*Lieb. Ann.* 286, 292—295). Im Steckrübenpectin (vgl. d. vorangeh. Ref.) zeigt sich ein merklicher Ueberschuss an Sauerstoff gegenüber den Kohlenhydraten, und selbst wenn die Analysenzahlen genau auf  $(C_6H_{10}O_5)_n$  oder  $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$  passten, würden sie keinen Aufschluss geben, ob nicht doch ein sehr kleiner Ueberschuss von O gegenüber dem H in den Pectinkörpern vorhanden ist, weil hierzu die Schärfe der Analyse und die Reinigung des Materials nicht ausreicht. Verf. hält einen solchen Ueberschuss für sehr wahrscheinlich, da die Pectinstoffe meist deutlich sauer sind, Basen zu binden vermögen, also vermuthlich eine oder mehrere (zuweilen anhydrisirte oder esterificirte) Carboxyle enthalten; in ähnlicher Weise hat bereits O'Sullivan (*diese Berichte* 17, Ref. 170) in den Stoffen aus Gummiarten eine Combination von Kohlenhydraten mit einer nahestehenden Säure angenommen. Bezüglich der Wirkung des Pectins gegen Lakmus lässt sich folgendes schliessen: Das ursprüngliche Pectin mag neutral sein, weil die Säuregruppe als Lacton oder Ester vorhanden ist; durch Alkali werden die Pectine als Pectinsäuren gelöst; bei der Hydrolyse wird das Molekül gespalten in Glycosen und Säuren, wie sie von O'Sullivan (*diese Berichte* 25, Ref. 370) studirt sind (vgl. Scheibler, ebenda 1, 58). Hiernach wären manche Pectinstoffe als Oxy-Pflanzenschleime zu betrachten.

Gabriel.

**Ueber Oxycellulose**, von R. W. Tromp de Haas und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 286, 296—300). Ebenso wie die von Lindsey,

Flint und Tollens (*diese Berichte* 25, Ref. 323, 27, Ref. 239) sowie die von Cross, Bevan und Beadle (ebenda 26, 2520, 27, 1061) studirten Oxy-Cellulosen enthält auch die von Mulder (*Journ. prakt. Chem.* 39, 130) durch Behandlung von Holzarten, Papier, Flachs mit kalter Salpetersäure gewonnene sog. Cellulose bei richtiger Berechnung der Versuchszahlen einen Ueberschuss von Sauerstoff gegenüber dem in den Kohlenhydraten vorhandenen Verhältniss  $H:O = 1:8$ . Verff. haben ferner die Gegenwart der Cellulose in der Oxycellulose (aus Fichtenholz) durch Abscheidung der ersteren mittels der Langeschen Kalischmelzmethode, ferner durch die Bildung von Dextrose bei der Hydrolyse nachgewiesen. — Bei der Destillation mit Salzsäure giebt die Fichtenholzoxycellulose nicht über  $3-3\frac{1}{2}$  pCt. Furfurol, während die von Cross, Bevan und Beadle untersuchten Oxy-cellulosen aus Stroh u. s. w. bis zu 12 pCt. Furfurol liefern: Die Präparate sind also von einander verschieden.

Gabriel.

**Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung**, von B. Tollens (*Lieb. Ann.* 286, 301—302). Nach des Verf. Untersuchungen liefern die Pentosen und die Glucuronsäure nebst ihren Derivaten bei der Destillation mit Salzsäure viel Furfurol, während aus Cellulose, Stärke, Rohrzucker u. s. w. nur spurenweise Furfurol entsteht; der naheliegende Schluss, dass in den Fällen reichlicher Furfurolausbeute die Stoffe Pentosan oder Glucuronsäure in irgend einer condensirten Form enthalten, wird meist dadurch gestützt, dass die viel Furfurol liefernden Stoffe mit Salzsäure Auszüge geben, die mit Phloroglucin die rothe sog. Pentosenreaction zeigen; allein in anderen Fällen (z. B. bei den beiden im vorangeh. Ref. erwähnten Oxycellulosen aus Fichtenholz und aus Stroh u. s. w.) bleibt trotz reichlicher oder erheblicher Furfurolbildung die Pentosenreaction aus, so dass in diesen Fällen nicht Pentosen oder Glucuronsäure die Furfurolbildung veranlassen. Nach Cross, Bevan und Beadle dürften es Oxydationsproducte der Cellulose sein, welche die Furfurolbildung verursachen; die Gluconsäure, an welche man hierbei denken könnte, ist es nachweislich nicht, wohl aber könnte das Glycoson  $C_6H_{10}O_6$  (*diese Berichte* 22, 93), welches mit Salzsäure thatsächlich Furfurol liefert, theiligt sein.

Gabriel.

**Untersuchung von Cocosnussschalen**, von R. W. Tromp de Haas und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 286, 303—306). Beim Kochen der harten inneren Schalen mit verdünnter Schwefelsäure wurde Xylose erhalten; der bei dieser Hydrolyse verbliebene ungelöste Rückstand gab, bei der Aufschliessung mit starker Schwefelsäure, Dextrose.

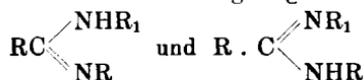
Gabriel.

**Mittheilungen über einige Ketone**, von H. Limpricht (*Lieb. Ann.* 286, 306—342). Die im Folgenden beschriebenen Ketone sind aus Säurechloriden und Kohlenwasserstoffen in Schwefelkohlenstoff-

lösung unter Anwendung von Chloraluminium bereitet worden. An der Untersuchung haben sich M. Lenz, E. Samietz und H. Falkenberg beteiligt. *m*-Nitrophenyl-Tolylketon, aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und Toluol etc. bildet Blättchen vom Schmp.  $111^{\circ}$ , enthält  $\text{CH}_3 : \text{CO} = 1 : 4$ , da es nach Entfernung der Nitrogruppe *p*-Phenyltolylketon liefert, giebt ein Chlorderivat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$  (Schmp.  $96^{\circ}$ ), ein Bromderivat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$  (Schmp.  $116^{\circ}$ ), eine Monosulfosäure, welche  $+ 3 \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt, wasserfrei bei  $215^{\circ}$  schmilzt und ein Salz  $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NSO}_6]_2\text{Ba}$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$  liefert, wird nitriert zu Di- und Trinitrophenyltolylketon vom Schmp.  $125$  resp.  $165^{\circ}$ , durch alkoholisches Kali reducirt zu Oxyazo-phenyltolylketon,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_2\text{O}$  (gelbe Krystalle, Schmp.  $145^{\circ}$ ), in alkoholischer Lösung durch Hydroxylaminchlorhydrat und Soda verwandelt in weisse Nadeln vom Schmp.  $111^{\circ}$  ( $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_7\text{H}_7?$ ), während bei Anwendung von Natronlauge statt Soda zwei sehr ähnliche Körper in gelben Nadelchen vom Schmp.  $235$  resp.  $245^{\circ}$  ( $[\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{N}_2\text{O}?$ ) resultirten. Das Nitroketon wird reducirt zu *m*-Amidophenyltolylketon (bernsteinfarbene Säulen vom Schmp.  $111^{\circ}$ ), dessen Chlorhydrat, Sulfat, Acetylderivat, Oxim beziehungsweise bei  $198^{\circ}$ ,  $142^{\circ}$ ,  $139^{\circ}$ ,  $146^{\circ}$  schmelzen. Durch Chromsäure in Eisessig oxydirt sich das Nitroketon zu *m*-Nitrobenzoylbenzoësäure,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$  (rhombische Täfelchen vom Schmp.  $242^{\circ}$ ), welche die Salze  $\text{AK}$  und  $\text{A}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  sowie ein Chlorid (Schmp.  $94^{\circ}$ ) und ein Amid (Schmp.  $204^{\circ}$ ) bildet und zur *m*-Amidobenzoylbenzoësäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  reducirt wird, die bei  $145^{\circ}$  unter Schäumen schmilzt und krystallisirte Salze mit Baryt, Salzsäure und Schwefelsäure liefert. Das erwähnte Chlorid vom Schmp.  $94^{\circ}$  giebt mit Toluol und Aluminiumchlorid *m*-Nitrophenyl-Phenylen-Tolyldiketon,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COC}_7\text{H}_7$ , in farblosen Blättchen vom Schmp.  $210^{\circ}$ ; dies wird durch Chromsäure oxydirt zu *m*-Nitrobenzoyl-Benzoylbenzoësäure,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$  (lange Nadeln vom Schmp.  $276^{\circ}$ ), deren Natriumsalz mit  $3 \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt. — *p*-Nitrophenyl-Tolylketon,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_7\text{H}_7$ , analog der *m*-Verbindung aus *p*-Nitrobenzoylchlorid bereitet, enthält  $\text{CH}_3 : \text{CO} = 1 : 4$  (weil in *p*-Phenyltolylketon überführbar), bildet flache Nadeln vom Schmp.  $122^{\circ}$  bis  $124^{\circ}$  und wird durch Nitriren in ein Dinitro- resp. Trinitrophenyltolylketon vom Schmp.  $127$  resp.  $159^{\circ}$  verwandelt, welche anscheinend mit den von Milne (*diese Berichte* 7, 985) auf anderem Wege erhaltenen Körpern identisch sind. *p*-Amidophenyltolylketon, Krystalle vom Schmp.  $179^{\circ}$  giebt ein Sulfat (Schmp.  $210$  bis  $216^{\circ}$  unter Zerfall) und ein Acetylderivat (Schmp.  $155^{\circ}$ ). Di- resp. Triamidophenyltolylketon tritt in Tafeln resp. Nadeln auf und schmilzt bei  $178$  resp.  $199^{\circ}$ . Aus dem Amidoketon gewinnt man

über die Diazoverbindung Oxyphenyltolylketon in Nadeln vom Schmp. 160° und Bromphenyltolylketon in Nadeln vom Schmp. 139°. Das Nitroketon liefert ein Oxim (Krystalle vom Schmp. 145°) und ein Phenylhydrazon in scharlachrothen Nadeln vom Schmp. 154°; das Phenylhydrazon des Amidoacetons stellt braunrothe Rhomben dar und schmilzt bei 163° (niedriger, nach längerer Aufbewahrung). Das *p*-Nitroketon wird analog der *m*-Verbindung oxydirt zu *p*-Nitrobenzoylbenzoësäure (glänzende Nadeln, Schmp. 255°), welche zur entsprechenden Amidosäure (Nadeln, Schmp. 211°) reducirbar ist und ein Chlorid vom Schmp. 124° liefert. Letzteres giebt mit Toluol etc. *p*-Nitrophenyl-Phenylen-Tolyldiketon in Krystallen vom Schmp. 236° und dies wird zu *p*-Nitrobenzoyl-Benzoylbenzoësäure, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub> (Blättchen, Schmp. 306—308°) oxydirt. — *m*-Nitrophenyl-Xylylketone: 1. aus *m*-Xylol: *m*-Nitrophenyl-*m*-xylylketon, in Tafeln vom Schmp. 64°, wird nitirt zu einem Trinitroproduct vom Schmp. 138—139°, sulfonirt zur Sulfonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>(NO<sub>2</sub>)OSO<sub>3</sub>H (Nadeln; Ba-Salz + 2 H<sub>2</sub>O), reducirt zum Amidoketon (Schmp. 118°), durch alkoholisches Kali in das Azoxyketon, (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>.CO . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (rothe Krystalle vom Schmp. 124°), durch Hydroxylamin in das Oxim (Schmp. 131—149°) und durch Chromsäure in zwei *m*-Nitrobenzoyl-*m*-toluylsäuren, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>, vom Schmp. 153 und 173° verwandelt; aus der bei 173° schmelzenden Säure erhält man die krystallisirten Salze A<sub>2</sub>Ba und AAg und ein Amid vom Schmp. 226°. 2. Aus *o*-Xylol: *m*-Nitrophenyl-*o*-xylylketon in Tafeln vom Schmp. 100°; reducirbar zum entsprechenden Amidoketon (harzig, analysirt als Sulfat und Chlorhydrat), oxydirbar zu *m*-Nitrobenzoyl-*o*-toluylsäure vom Schmp. 191°, welche die krystallisirten Salze A<sub>2</sub>Ba, AAg giebt. 3. Aus *p*-Xylol: *m*-Nitrophenyl-*p*-xylylketon, Schmp. 97—98°; daraus das entsprechende Amidoketon (harzig, analysirt als Sulfat) und *m*-Nitrophenyl-*p*-toluylsäure, in bräunlichen Nadeln vom Schmp. 189°, welche die krystallisirten Salze A<sub>2</sub>Ba und AAg liefert. Gabriel.

Ueber Tautomerie, von W. Marckwald (*Lieb. Ann.* 286, 343—368). Verf. zeigt, dass die Amidine in keinem bisher geprüften Falle die durch die Structurformeln angezeigten Isomerien



aufweisen, gleichgültig, welche Reaction man zu ihrer Darstellung benutzt. Die den entgegenstehenden Angaben von Huhn (*diese Berichte* 19, 2404) über zwei Diphenyl-*p*-tolylguanidine resp. zwei Di-*o*-tolylphenylguanidine, von Wallach und Wüsten (*ebenda* 16, 147) über zwei *o-p*-Ditolylacetamide, sowie von v. Pechmann

(*ebenda* 27, 1699<sup>1)</sup> über zwei Phenyl-*p*-tolylbenzamidine hat Verf. nämlich nachgeprüft und dabei gefunden, dass die betreffenden Substanzen sowohl in ihren physikalischen wie in ihren chemischen Eigenschaften übereinstimmen. Auch die gemischten Formazylverbindungen v. Pechmann's  $R.C(:N_2HR_1)N_2R_2$  und  $R.C(:N_2R_1)N_2HR_2$  (*diese Berichte* 27, 1679) sind nach Marckwald's Ausführungen nicht isomer, sondern identisch. Auf Grund seiner Beobachtungen und Ueberlegungen glaubt Verf., dass für die in Rede stehenden Körper die Tautomeriehypothese (Oscillation des Wasserstoffs zwischen den durch 2 Formeln gegebenen Lagen) der Annahme einer Pseudoisomerie (Existenz nur einer der beiden Formen) vorzuziehen sei. Aus dem experimentellen Theile der Untersuchung sei Folgendes angeführt: *o-p*-Ditolylacetamidin, Schmp. 144—145°. Phenyl-*p*-tolylbenzamidin, Schmp. 131—133° (dessen Nitrat, Chlorid und Pikrat schmolzen bei 144° [unter Zerf.], 237° und 195°). Diphenyl-*p*-tolylguanidin schmilzt bei 128—129°; dessen Chlorid schmilzt bei 221—222°. Tetraphenyl-*p*-tolylbiguanid,  $C_7H_7N.C(NC_6H_5)NHC_6H_5$ , vom Schmp. 150°, dessen Chlorid resp. Chloroplatinat bei 156 resp. 136° schmilzt, tritt als Nebenproduct des Diphenyltolylguanidins, Pentaphenylbiguanid,  $C_6H_5N[C(NHC_6H_5)NC_6H_5]_2$  vom Schmp. 160°, dessen Chlorid bei 213° schmilzt, als Nebenproduct des Triphenylguanidins auf. Phenyl-*o*-tolylguanidin vom Schmp. 97—98°, liefert ein Chlorid, Nitrat, Chloroplatinat vom Schmp. 197°, 183° [unter Zerf.], 213—214°; als Nebenproduct tritt Tri-*o*-tolylguanidin auf. Diphenyl-*o*-tolylguanidin vom Schmp. 112°; sein Nitrat resp. Chloroplatinat schmilzt bei 172 resp. 210°. Tetra-*o*-tolylphenylbiguanid,  $C_6H_5N.C(NHC_7H_7)NC_7H_7$ , entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. Anilin mit 2 Mol. Di-*o*-tolylecyanamid und bildet Nadeln vom Schmp. 111°.

Gabriel.

Ueber die Rinde und die Blätter von *Drimys Granatensis*, L., von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 286, 369—376). Die genannte Rinde, welche auch wohl als »Cotorinde von Merida« bezeichnet wird, ist von der echten Cotorinde sowie von der Paracotorinde auch äusserlich verschieden, und in ihrem ätherischen Extract ist, entgegen Schuchardt, kein Cotoïn nachzuweisen. Aus diesem Extract liess sich unter Anwendung geeigneter Lösungsmittel Drimin,  $C_{13}H_{14}O_4$  isoliren, welches ein mikrokristallinisches Pulver darstellt, bei ca. 256° zu einer dunkelen Masse schmilzt, sich schwer in kaltem Alkohol, nicht in Aether löst und anscheinend weder Hydroxyl noch Alkyloxyl enthält. Daneben wurde eine Säure (Drimyssäure) als

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu die Berichtigung v. Pechmann's in *diesen Berichten* 28, 869.

pulvrige Masse in nicht reinem Zustande erhalten. — Die Blätter des genannten Baumes geben an Aether eine grüne Substanz ab, aus der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol [schliesslich unter Zusatz von etwas alkoholischem Kali<sup>1)</sup>] Nadelchen von Drimol,  $C_{28}H_{38}O_2$ , Schmp. 73—74<sup>0</sup>, gewonnen wurden; dies liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat,  $C_{28}H_{27}(C_2H_3O)O_2$ , in Blättchen vom Schmp. 42—43<sup>0</sup>, und mit Jodwasserstoff das Jodid,  $C_{28}H_{27}JO$ , in Nadelchen vom Schmp. 47<sup>0</sup>.

Gabriel.

**Physcihydron und Protophyscihydron**, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 286, 376). Druckfehlerberichtigung zur Abhandlung in *Lieb. Ann.* 284, 187, welche im Referat (*diese Berichte* 28, Ref. 287) bereits berücksichtigt ist.

Gabriel.

**Ueber die Sulfonsäuren des *p*-Bromanilins und eine neue Methode zur Darstellung des Benzoësäuresulfinids**, von H. Kreis (*Lieb. Ann.* 286, 377—388). Während man beim Sulfonyliren des *p*-Bromacetanilids nach Born's Vorschrift (*Lieb. Ann.* 187, 368) oder auch durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure nur *p*-Bromanilin-*m*-sulfosäure ( $Br:SO_3H:NH_2 = 4:3:1$ ) erhält, bildet sich die isomere *p*-Bromanilin-*o*-sulfosäure ( $Br:SO_3H:NH_2 = 4:2:1$ ), wenn *p*-Bromacetanilid mit dem halben Gewicht englischer Schwefelsäure über freiem Feuer bis zur Bildung eines zähen Breies und alsdann noch ca. 1 Stunde lang auf 170—180<sup>0</sup> erhitzt wird. Letztere Sulfosäure krystallisirt in zwei Modificationen und zwar wasserfrei in Blättchen, mit 1 H<sub>2</sub>O in Nadeln oder Spiessen; sie wird 1) nach der Sandmeyer'schen Methode in *p*-Bromcyanbenzol-*o*-sulfosäure verwandelt, deren K- und Na-Salz mit 1½ H<sub>2</sub>O krystallisiren, und deren Chlorid  $CN.C_6H_3Br.SO_2Cl$  Spiesse vom Schmp. 90<sup>0</sup>, und deren Amid ein über 250<sup>0</sup> schmelzendes Pulver darstellt; letzteres wird durch kurzes Kochen mit einem Mol. Alkali zu *p*-Brombenzoësäuresulfinid  $BrC_6H_3 < \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} > NH$  (Schmp.

227.5<sup>0</sup>, nicht 217<sup>0</sup>, *diese Berichte* 19, 835). — Beide Bromanilinsulfosäuren lassen sich völlig entbromen, wenn man sie (100 g) in 1 L heissem Wasser unter Zusatz von Soda löst, mit 32 g Natron und 50 g angerührtem Zinkstaub versetzt und 6 Stunden lang kocht: man erhält so mit der *m*-Sulfosäure die Metanilsäure [Bariumsals:  $(C_6H_5NSO_3)_2Ba + 5 H_2O$ ] und aus der *o*-Sulfosäure die Anilin-*o*-sulfosäure in wasserfreien Krystallen; letztere kann man durch die Diazoverbindung in Phenol-*o*-sulfosäure (Natriumsalz: wasserfreie Blättchen) resp. nach Sandmeyer in Cyanbenzol-*o*-sulfosäure überführen, deren Kaliumsalz in wasserfreien Prismen anschiesst und

<sup>1)</sup> Die alkalische Lösung nahm etwas Palmitinsäure und eine ölige Säure auf, die offenbar mit einem Theil des Drimols verbunden waren.

welche ein Chlorid (Prismen vom Schmp. 67.5°) sowie ein Amid (Tafeln oder Nadeln; Schmp. über 250°) liefert; letzteres geht durch Kochen mit einem Mol. Alkali in Benzoësäuresulfinid über, welches von 219° an erweicht und bei 228.5° völlig geschmolzen ist.

Gabriel.

Zur Geschichte der isomeren Bromzimmtsäuren und Zimmtsäuren, von E. Erlenmeyer (*Lieb. Ann.* 287, 1—25). Als Resultat der vorliegenden Untersuchung und einschlägiger Arbeiten anderer Autoren ergibt sich Folgendes. Glaser's  $\alpha$ -Bromzimmtsäure und Glaser's sog.  $\beta$ -Bromzimmtsäure (welche durch Erwärmen in eine übergeht) sind beide  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren (*diese Berichte* 23, 3130), da sie beide bei der Oxydation Benzaldehyd geben. — Verf. bestätigt im Gegensatz zu seinen früheren Angaben (ebenda 19, 1936) die Angaben von Michael und Browne, nach denen aus Bromwasserstoff und Phenylpropionsäure 2 raumisomere  $\beta$ -Bromzimmtsäuren vom Schmp. 158.5° und 133—134° entstehen. — Diese beiden Paare raumisomerer Bromzimmtsäuren sind Bromsubstitutionsproducte der zwei raumisomeren Phenylacrylsäuren: Zimmtsäure und Allozimmtsäure, und zwar entspricht die niedriger schmelzende  $\alpha$ -Bromzimmtsäure sowie die höher schmelzende  $\beta$ -Bromzimmtsäure der Allozimmtsäure. Durch Erhitzen wird die niedriger schmelzende  $\alpha$ -Bromsäure in die höher schmelzende, die höher schmelzende  $\beta$ -Bromsäure in die niedriger schmelzende übergeführt. Die Allozimmtsäure wird durch Reduction sowohl aus der niedriger schmelzenden  $\alpha$ -, wie aus der höher schmelzenden  $\beta$ -Bromsäure in erster Linie gebildet und lässt sich einerseits in gewöhnliche Zimmtsäure, andererseits (durch Bromzink) in eine (vierte) isomere, eine Isozimmtsäure, welche sich nicht im Verhalten, Schmelzpunkt und Löslichkeit, wohl aber durch ihre Krystallform von Liebermann's Isozimmtsäure unterscheidet und sich auch ähnlich der letzteren sowohl in Allo- wie in gewöhnliche Zimmtsäure verwandeln lässt. Die Frage nach den Raumformeln der vier isomeren Zimmtsäuren wird offen gelassen.

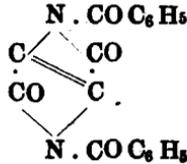
Gabriel.

Ueber einige im Pyridinkern substituirte Chinolinderivate, von A. Einhorn und P. Sherman (*Lieb. Ann.* 287, 26—49). Die meisten in vorliegender Abhandlung erwähnten Körper sind bereits in *diesen Berichten* 23, 2895, beschrieben worden. Nachzutragen ist Folgendes: Py-1-Chinolylacrylsäure liefert einen Aethylester (Schmp. 73°) und ein Amid (Schmp. 175—176°). Py-1-Chinolytropionsäure, Blättchen vom Schmp. 122—123°, liefert ein krystallisiertes Ca- und Pt-Salz, sowie ein Amid vom Schmp. 149—150°. Py-1-Chinolypropylalkohol entsteht durch energische Reduction der Chinolylacrylsäure und bildet Nadeln vom Schmp. 115°. Py-1-Chinolyglycerinsäure, (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N)CH(OH)CH(OH)CO<sub>2</sub>H + 3 H<sub>2</sub>O, Blättchen, schwärzt und zersetzt sich zwischen 100—150°

und liefert ein Goldsalz in Prismen vom Schmp. 174°, ein fast unlösliches, pulveriges Bariumsalz und einen Aethyl- resp. Methylester vom Schmp. 107—108° resp. 140—141°. — Py-1-Chinolylessigsäuremethyl- resp. -äthylester schmelzen bei 72° resp. 67°.

Gabriel.

**Ueber Hippuroflavin**, von L. Rügheimer (*Lieb. Ann.* 287, 50—97). Die wesentlichsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung über das Hippuroflavin

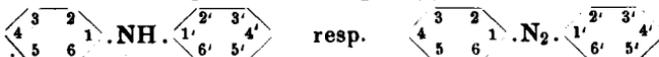


(aus Phosphorpentachlorid und Hippursäureester) sind bereits in diesen *Berichten* 21, 3321, und 26, 2319, mitgeteilt worden. Nachgetragen sei Folgendes: Hippuroflavin verbindet sich — ebenso wie mit 2 Mol. eines aromatischen Amins, vgl. l. c. — auch mit 2 Mol. Ammoniak und liefert dabei Dihydrohippuroflavindiamid (Diamidodioxydibenzoyl-*nn*-dihydropyrazin) C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> in farblosen Nadeln, welche sich von 220—225° an färben und bei ca. 240° unter Schäumen schmelzen. Dieser Körper oxydirt sich — analog den entsprechenden Derivaten der aromatischen Amine, l. c. — beim Erhitzen mit Ammoniak (bei Anwesenheit von Luft) zu Hippuroflavindiamid C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (gelbe Nadeln vom Schmp. 237—238°). Gabriel.

**Ueber das Verhalten von Azophenoläthern bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure**, von P. Jacobson (*Lieb. Ann.* 287, 97—220). Bezüglich des allgemeinen Theils (S. 103—146) der vorliegenden umfangreichen Untersuchung, in welchem die Ergebnisse zusammengestellt und gedeutet, ferner die Untersuchungsmethoden beschrieben werden, sei auf das Resumé verwiesen, welches Verf. bereits in diesen *Berichten* 26, 700—703 gegeben hat. — Dem speciellen Theile (S. 147—220) seien folgende Einzelheiten entnommen.

**I. Reduction der Benzolazokresetole (*o*- und *m*-)**, von F. K. Fertsch, Fr. Marsden und G. Schkolnik (S. 147—160). — 1. Benzolazo-*o*-kresetol (3-Methyl-4-äthoxyazobenzol<sup>1)</sup>) giebt bei der Reduction hauptsächlich ein *o*-Semidin<sup>2)</sup> (wahrscheinlich

<sup>1)</sup> Die Stellung der Substituenten in den Azokörpern resp. Semidinen wird durch Zahlen in folgender Reihenfolge ausgedrückt:



<sup>2)</sup> *o*-Semidine = Derivate des *o*-Amidodiphenylamins; *p*-Semidine = Derivate des *p*-Amidodiphenylamins.

2-Amido-4-methyl-5-äthoxydiphenylamin) in Blättchen vom Schmp. 94—95°, dessen Azimid  $C_{15}H_{15}N_3O$  bei 118°, dessen Methenyl-derivat  $C_{16}H_{16}N_2O$  bei 102°, dessen Schwefelkohlenstoffderivat  $C_{16}H_{16}N_2OS$  bei 228—240° und dessen Stilbazoniumbase (mittels Benzil in citronengelben Blättchen erhältlich) bei 136° schmilzt; das *o*-Semidin wird zu Anilidotoluchinon,  $C_6H_2(CH_3)(O_2)NH C_6H_5$  (violethrothe Nadeln vom Schmp. 148°), oxydirt, welches mit Anilin Dianilidotoluchinon,  $C_7H_4(O_2)(NH C_6H_5)_2$  (graues, noch nicht bei 300° schmelzendes Krystallpulver), giebt. Neben dem *o*-Semidin entsteht etwas *p*-Semidin (d. i. 4-Amido-3'-methyl-4'-äthoxydiphenylamin) in Nadelchen vom Schmp. 110—111°, sowie Spaltungsbasen<sup>1)</sup> — 2. Benzolazo-*m*-kresetol (2-Methyl-4-äthoxyazobenzol) vom Schmp. 51.5° giebt bei der Reduction das *p*-Semidin (4-Amido-2'-methyl-4'-äthoxydiphenylamin) in Prismen vom Schmp. 61°, dessen Mono- resp. Diacetylderivat bei 97—98° resp. 153° und dessen Thioharnstoff,  $CS(C_{15}H_{17}N_2O)_2$ , bei 181.5° schmilzt; daneben entstehen Spaltungsbasen<sup>1)</sup>.

## II. Reduction von Aethern der Toluolazophenole, von Fr.

Düsterbehn, J. Klein und G. Schkolnik (S. 161—183). — 1. *o*-Toluolazophenetol vom Schmp. 102—103° wird kleinerentheils zu Spaltungsbasen, grösserentheils zu 4-Amido-3-methyl-4'-äthoxydiphenylamin (Nadeln, Schmp. 82°) reducirt, welches ein Diazojodid,  $C_{15}H_{16}NO \cdot N_2J$  (gelbrothe Nadeln), ein Mono- und Diacetylproduct (Schmp. 156° resp. 180—181°), ein Benzyliden- und *o*-Oxybenzylidenderivat (Schmp. 86—87° resp. 124—125°) und durch Diazotiren u. s. w. 4-Chlor-3-methyl-4'-äthoxydiphenylamin (Schmp. 77—78°; Nitrosoderivat: Schmp. 49—50°) ergibt. — 2. *m*-Toluolazophenetol vom Schmp. 65° giebt bei der Reduction neben Spaltungsbasen annähernd gleich viel *o*- und *p*-Semidin: ersteres liefert ein Azimid (Schmp. 110—111°), eine Stilbazoniumbase,  $C_{29}H_{26}N_2O_2$  (gelbe Nadeln, Schmp. 173—176°), und ein Methenyl-derivat (analysirt als schwerlösliches Nitrat); das *p*-Semidin, d. i. 4-Amido-2-methyl-4'-äthoxydiphenylamin vom Schmp. 92 bis 93°, ist charakterisirt durch ein Monoacetylproduct (Schmp. 112 bis 113°) und durch Synthese aus dem bereits bekannten 2-Methyl-4'-oxydiphenylamin (M. Philip, *diese Berichte* 19, Ref. 596). — 3. *p*-Toluolazophenetol wird reducirt wesentlich zu Spaltungsbasen; daneben zu einem *o*-Semidin (d. i. 2-Amido-4' (oder 5)-methyl-5- (oder 4')-äthoxydiphenylamin), dessen Azimid und Stilbazoniumbase bei 117—118° bezw. 144—146° schmelzen. — 4. *p*-Toluolazophenolisobutyläther (Schmp. 90°) und -benzyläther (Schmp.

<sup>1)</sup> Das sind die gemäss der Gleichung  $XN:NY + H_4 = XNH_2 + YNH_2$  entstehenden Basen.

128°) werden bei der Reduction zum grössten Theil (ca. 70—80pCt.) gespalten.

**III. Reduction der Toluolazokresetole (*o*- und *m*-), von E. Heber, F. Henrich und C. Schwarz (S. 183—211).** Die untersuchten 6 Kresetole wurden bereitet aus *o*- resp. *m*-Kresol durch Combination mit *o*- resp. *m*- resp. *p*-Diazotoluol und darauf folgende Aethylierung. — 1. *o*-Toluolazo-*o*-kresetol vom Schmp. 35—37° giebt bei der Reduction Spaltungsbasen und ein Gemisch von *o*- und *p*-Semidin; ersteres  $C_{18}H_{20}N_2O$  (Schmp. 78°) liefert ein Schwefelkohlenstoffderivat  $C_{17}H_{18}N_2OS$  (Schmp. 253°), eine Stilbazoniumbase (gelb, Schmp. 153°), wird oxydirt zu *o*-Toluidotoluchinon,  $C_7H_4(O_2)NHC_7H_7$  (dunkle Blättchen, Schmp. 145—146°), und ist wahrscheinlich 2-Amido-2'4-dimethyl-5-äthoxydiphenylamin; das *p*-Semidin ist 4-Amido-3'3-dimethyl-4'-äthoxydiphenylamin, schmilzt bei 86° und liefert einen Thioharnstoff  $CS(C_{16}H_{19}N_2O)_2$  (Schmp. 179—180°), ein Monacetyl- und Diformylderivat vom Schmp. 143° bezw. 146—147°. — 2. *m*-Toluolazo-*o*-kresetol vom Schmp. 46—47° liefert reducirt Spaltungsbasen sowie *o*- und *p*-Semidin; das *o*-Semidin schmilzt bei 91—91.5°, giebt ein Azimid,  $C_{16}H_{17}N_3O$  (Schmp. 83—84°), eine Stilbazoniumbase (gelb, Schmp. 137.5—140°), wird oxydirt zu *m*-Toluidotoluchinon (purpurrothe Nadeln, Schmp. 142°) und ist wahrscheinlich 2-Amido-3'4-dimethyl-5-äthoxydiphenylamin; das *p*-Semidin ist = 4-Amido-2'3-dimethyl-4'-äthoxydiphenylamin (Nadeln, Schmp. 99—100°). — 3. *p*-Toluolazo-*o*-kresetol liefert Spaltungsbasen und *o*-Semidin (wahrscheinlich 2-Amido-4'4'-dimethyl-5-äthoxydiphenylamin); dieses schmilzt bei 76° und bildet ein Azimid (Schmp. 131°) sowie eine Stilbazoniumbase (gelbe Nadeln, Schmp. 146—149°) und ein Schwefelkohlenstoffderivat  $C_{17}H_{18}N_2OS$  (Schmp. 205—206°). — 4. *o*-Toluolazo-*m*-kresetol (Schmp. 64°) giebt Spaltungsbasen und ein *p*-Semidin, d. i. 4-Amido-2'3-dimethyl-4'-äthoxydiphenylamin vom Schmp. 86°, dessen Mono- resp. Diacetylproduct bei 144° resp. 115° schmilzt. — 5. *m*-Toluol-*m*-kresetol vom Schmp. 73° verhält sich wie das vorige Isomere; man erhält ein *p*-Semidin, d. i. 4-Amido-2'2-dimethyl-4'-äthoxydiphenylamin vom Schmp. 95 bis 96°; daraus Monacetylproduct (Schmp. 116°) und Thioharnstoff (Schmp. 70—72°). — 6. Aus *p*-Toluolazo-*m*-kresetol (Schmp. 64°) werden viel Spaltungsbasen und eine geringe Menge eines *o*-Semidins erhalten: letzteres wurde charakterisirt durch Ueberführung in eine Stilbazoniumbase,  $C_{30}H_{28}N_2O_2$  (gelbe Nadeln vom Schmp. 178 bis 179°).

**IV. Reduction des *m*-Xylolazokresetols, von G. Schkolnik (S. 211—212).** Der genannte Körper, durch Aethylieren des aus  $\alpha$ -*m*-Diazoxylol und Phenol bereiteten Xylolazophenols (Schmp.

134°) hergestellt, schmilzt bei 97° und wird bei der Reduction grösstentheils gespalten.

**V. Reduction von Azophenetolen**, von Fr. Meyer (S. 212 bis 220). Diese Körper wurden aus den drei Phenetidinen durch Diazotiren, Kuppeln mit Phenol und Aethyliren bereitet. — 1. *o*-Phenetolazo-*p*-phenetol vom Schmp. 77—78° (aus dem entsprechenden Phenol vom Schmp. 131°) liefert ausser Spaltungsbasen ein *p*-Semidin, nämlich 4-Amido-3,4'-diäthoxydiphenylamin vom Schmp. 84.5°, dessen Sulfoharnstoff bei 154.5—155° schmilzt. — 2. *m*-Phenetolazo-*p*-phenetol vom Schmp. 70—71° (aus dem zugehörigen Phenol vom Schmp. 105—106°) wird grösserentheils zu einem Gemisch von *o*- und *p*-Semidin reducirt. — 3. *p*-Phenetolazo-*p*-phenetol (das zugehörige Phenol  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OH$  schmilzt bei 125—126°, nicht 104.5°) wird durch Reduction so gut wie völlig gespalten.

Gabriel.

**Ueber Benzolsulfamide und gemischte secundäre Amine.**  
**III.**, von O. Hinsberg und A. Strupler (*Lieb. Ann.* 287, 220—230). (Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 45). Dibenzolsulfonderivate des *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiaminen werden mit Alkali und Alkylenbromiden resp. -jodiden zusammengebracht in der Erwartung, Verbindungen der Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N(SO_2 C_6H_5) \\ N(SO_2 C_6H_5) \end{array} \right\rangle (CH_2)_n$  zu erhalten; die Untersuchung wird dann zeigen, welche dieser Körper überhaupt entstehen, und welche am beständigsten sind, und es wird sich auf die relative Entfernung der beiden Stickstoffatome der 3 Diamine schliessen lassen. Bisher hat sich ergeben: die N-atome lassen sich im *p*-Diamin nicht durch  $(CH_2)_2$ , im *m*-Diamin wahrscheinlich durch  $(CH_2)_2$  und im *o*-Diamin durch  $CH_2$ ,  $(CH_2)_2$  und  $(CH_2)_3$  verknüpfen, und zwar ist im letzten Fall die Aethylenverbindung am stabilsten. Dibenzolsulfon-*o*-phenylendiamin aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 186° liefert 1. Dibenzolsulfonmethylen-*o*-phenylendiamin,  $C_6H_4(NSO_2 C_6H_5)_2 CH_2$  (aus Eisessig in Krystallen vom Schmp. 147 bis 148°), 2. Dibenzolsulfonäthylen-*o*-phenylendiamin (aus Essigsäure in Krystallen vom Schmp. 180°) und 3. Dibenzolsulfontrimethylen-*o*-phenylendiamin (aus Eisessig in Krystallen vom Schmp. 204—205°); durch Salzsäure bei 160° wird 1. völlig verharzt, 2. in Aethylenphenylendiamin (Tetrahydrochinoxalin),  $C_6H_4(NHCH_2)_2$ , vom Schmp. 96—97° (Dinitrosoderivat: Schmp. 168° u. Zerf.) und 3. in Trimethylenphenylendiamin,  $C_6H_4(NH)_2(CH_2)_3$  (Blättchen vom Schmp. 102°, Sdp. 290—300°; Dinitrosoderivat, Schmp. ca. 120°) gespalten. Dibenzolsulfon-*m*-phenylendiamin vom Schmp. 194° liefert eine Aethylenverbindung  $C_{20}H_{18}N_2S_2O_4$  vom Schmp. 190—195°. — Verf. beschreiben ferner: Dibenzolsulfonäthylendiamin,  $(CH_2NHSO_2 C_6H_5)_2$  (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 168°), aus welcher durch Alkali und Jodäthyl das Diäthyl-

derivat,  $(\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (aus Alkohol in Kryställchen vom Schmp.  $152.5^\circ$ ), bereitet wurde; dieses wird durch Salzsäure bei  $160^\circ$  in Diäthyläthylendiamin,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2)_2$ , vom Sdp.  $148-151^\circ$  verwandelt. Tetrabenzolsulfon-*o*-phenylendiamin,  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4\text{O}_8$ , bildet Krystalle vom Schmp.  $150-151^\circ$ . Gabriel.

Ueber einige Derivate des Tetrazols, von J. Thiele und H. Ingle (*Lieb. Ann.* 287, 233—265). Die aus Amidoguanidin ge-

wonnene Amidotetrazolsäure (*diese Ber.* 25, Ref. 736)  $\text{NH}_2\cdot\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} - \text{N} \\ \diagdown \text{NH} \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$

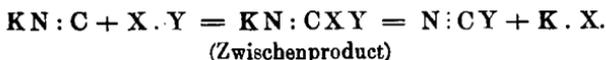
wird wegen ihrer leichten Ueberführbarkeit in Bladin's Tetrazol jetzt Amidotetrazol oder -tetrazolsäure genannt. Aus ihr wurden folgende Derivate bereitet: Cyansaures Amidotetrazol fällt als pulvriger Niederschlag beim Vermischen einer Lösung des Amidotetrazolchlorhydrats mit Kaliumcyanat. Benzoylamidotetrazol,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5\text{O}$ , weisses Pulver, Schmp. über  $250^\circ$  (Zersetzung). Acetylamidotetrazol,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$ , schwerlösliche Blättchen, Schmp.  $269^\circ$ . Amidotetrazol wird von Salzsäure bei  $200-210^\circ$  in  $\text{CO}_2$ , N,  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$  gespalten. — Tetrazyldiazin (*diese Berichte* 26, Ref. 279),  $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}_4\text{H}$ , liefert die Derivate: Triacetylproduct,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$  (Schmp.  $192^\circ$ ), Acetophenontetrazyldiazin,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_6$  (Schmp.  $235^\circ$ ), Acetontetrazyldiazin,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6$  (Nadeln, Schmp.  $181.5^\circ$ ), Tetrazylsemicarbazid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_7\text{O}$ , in Nadelchen vom Schmp.  $211^\circ$  (resp. langsamer erhitzt:  $218^\circ$ ); Tetrazyldiazoimid,  $\text{N}_3\cdot\text{CN}_4\text{H}$ , aus dem Tetrazyldiazin, Natriumnitrit und Salzsäure, bildet farblose Nadeln aus Benzol, explodirt durch Hitze oder Reibung noch heftiger als Stickstoffsilber, bildet ein äusserst explosives Silbersalz, ein weniger explosives Ammoniaksalz,  $\text{CHN}_7\cdot\text{NH}_3$ . Tetrazyldiazin wird durch Salzsäure bei  $170^\circ$  in  $\text{N}_2\text{H}_4$ , N und  $\text{CO}_2$  gespalten. Benzaltetrazyldiazin wird durch Natriumamalgam reducirt zu Dihydrobenzaltetrazyldiazin,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6$ , vom Schmp.  $191^\circ$  (unter Zerf.), dessen Natriumsalz  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_6\text{Na}$  eine weisse Fällung darstellt. Tetrazol (aus Essigester in Nadelchen vom Schmp.  $156^\circ$ ) entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Tetrazyldiazins aus Diazotetrazol und Zinnchlorür und wird aus den Mutterlaugen nach Entfernung des Zinns und Tetrazyldiazins als Kupfersalz gefällt; weit leichter gewinnt man das Tetrazol durch Reduction des *i*-Diazotetrazolnatriums (d. i. das frühere diazotetrazolsaure Natrium) mit Alkohol; das Tetrazol wird durch Salzsäure bei  $200^\circ$  in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und N gespalten und durch kochende Schwefelsäure völlig zerlegt, wobei 2N als Stickstoff und 2N als Ammoniak auftreten<sup>1)</sup>. Salze des Tetrazols:  $\text{CHN}_4\text{Na}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  Prismen,  $(\text{CHN}_4)_2$

<sup>1)</sup> Die früher (*diese Berichte* 25, Ref. 736, Fussnote) aufgestellte Regel, derzufolge bei Kjeldahl-Bestimmungen die untereinander gebundenen Stickstoffatome gasförmig austreten, versagt also beim Tetrazol.

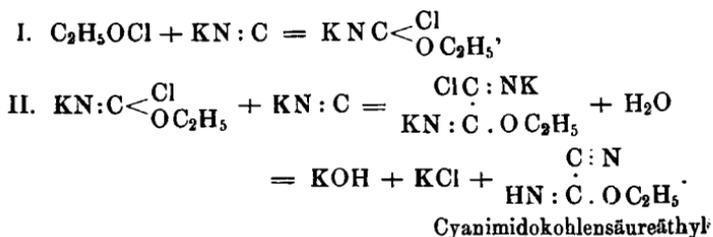
Ba,  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  Prismen (rhombisch). — Alkylderivate des Amidotetrazols. Dimethylamidotetrazol,  $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CN}_4\text{CH}_3$ , wasserlösliche Blättchen, beginnt schon bei  $80^\circ$  zu zerfallen, giebt die Salze  $\text{RHCl}$  (Schmp.  $241^\circ$  u. Zerf.),  $\text{R}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$  (Schmp.  $203^\circ$  u. Zerf.),  $\text{RHAuCl}_4$  (Schmp.  $164^\circ$ ),  $\text{R}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Schmp.  $200^\circ$ ). — Monomethylamidotetrazol bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadelchen vom Schmp.  $218\text{--}220^\circ$  und tritt neben der Dimethylverbindung auf. Diäthylamidotetrazol: Das Chlorhydrat  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_5\text{HCl}$  bildet weisse Nadeln vom Schmp.  $232\text{--}233^\circ$ . — Benzyllderivate des Amidotetrazols: Durch Kochen der Base mit Benzylchlorid erhält man analog wie bei Anwendung von Jodäthyl oder Jodmethyl (s. vorher) ein Dibenzylderivat. Durch Variiren der Reactionsbedingungen werden aber verschiedene Körper erhalten, deren Isomerie und Constitution noch unaufgeklärt ist, und welche vorläufig als Benzylamidotetrazole ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen) bezeichnet werden. —  $\alpha$ -Benzylamidotetrazol,  $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{CN}_5\text{H}_2$  (Schmp.  $191\text{--}192^\circ$ ), entsteht, wenn man Amidotetrazol (2 Mol.) mit 1 Mol. Soda, 2 Mol. Benzylchlorid unter Zusatz von Wasser und Alkohol bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzylchlorid kocht; in der alkoholischen Mutterlauge ist noch  $\alpha$ -Dibenzylamidotetrazol (Schmp.  $88.5^\circ$ , basisch) vorhanden und, wenn man die Sodamenge vermehrt, tritt an deren Stelle  $\beta$ -Dibenzylamidotetrazol (Schmp.  $169^\circ$ , nicht basisch) auf.  $\beta$ -Benzylamidotetrazol (Schmp.  $181^\circ$ ) entsteht durch 6stündiges Kochen von 10 g Amidotetrazol, 40 g Benzylchlorid und 50 g Alkali in verdünntem Alkohol. Nitroso- $\alpha$ - resp.  $\beta$ -dibenzylamidotetrazol (gelbe Nadelchen resp. Täfelchen) schmelzen bei  $105^\circ$  resp.  $97\text{--}98^\circ$ ; ersteres zerfällt durch kochendes Wasser in Benzylxytetrazolbenzyläther (Dibenzylxytetrazol)  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}\cdot\text{CN}_4\text{C}_7\text{H}_7$  (Nadeln vom Schmp.  $106^\circ$ ).  $\alpha$ -Benzaldibenzyltetraazylhydrazin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6$  (Schmp.  $98^\circ$ ) entsteht, wenn man  $\alpha$ -Nitrosodibenzylamidotetrazol reducirt und dann mit Benzaldehyd behandelt.  $\beta$ -Dibenzylbenzaldtetraazylhydrazin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6$  (Blättchen vom Schmp.  $132\text{--}133^\circ$ ) entsteht neben  $\alpha$ -Tribenzyltetraazylhydrazin (Nadeln, Schmp.  $153^\circ$ ), wenn man Benzaldtetraazylhydrazin in Natronlösung mit überschüssigem Benzylchlorid kocht.  $\alpha$ -Benzalbenzyltetraazylhydrazin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_6$  (Schmp.  $160\text{--}161^\circ$ ) entsteht als Chlorhydrat (Schmp.  $246^\circ$ ) aus Benzylchlorid und Benzaldtetraazylhydrazin.  $\alpha$ -Benzyltetraazylhydrazin (Blättchen vom Schmp.  $123^\circ$ ) bildet sich als Chlorhydrat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\cdot\text{HCl}$  (Schmp.  $200^\circ$  u. Zerf.), beim Kochen der zugehörigen Benzalverbindung mit Salzsäure.  $\beta$ -Benzalbenzyltetraazylhydrazin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_6$  (Schmp.  $199^\circ$ ) wird aus Benzaldtetraazylhydrazin und Benzylchlorid bei Anwesenheit von Soda erhalten, während sich bei Gegenwart starker Natronlauge  $\beta$ -Tribenzyltetraazylhydrazin vom Schmp.  $121^\circ$  bildet. Gabriel.

Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom; III. Abhandl.:<sup>1)</sup>  
 Die Chemie des Cyans und Isocyans, von J. U. Nef (*Lieb. Ann.*  
 287, 265—359). Im Gegensatz zu der üblichen Auffassung, derzu-  
 folge Blausäure und ihre Salze Derivate des Cyans, d. h. H. C : N  
 resp. M. C : N sind, kommt Verf. zu dem Schlusse, dass sie vielmehr  
 Isocyanverbindungen, d. h. H. N : C resp. M. N : C darstellen, also  
 ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom enthalten.

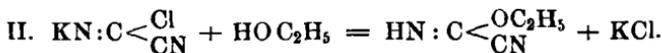
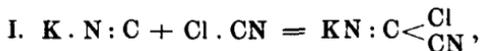
I. Chemie des Isocyans. »Die blausauren Salze sind  
 Derivate des Isocyans, MN : CH.« Wenn blausaures Kalium die  
 Constitution K. N : C besitzt, so muss das darin enthaltene zwei-  
 werthige Kohlenstoffatom ausserordentlich reactionsfähig sein, da nach  
 früheren Versuchen (*diese Berichte* 25, Ref. 775) eine ungesättigte  
 Verbindung um so leichter Additionsproducte liefert, je positiver das  
 Molekül ist. In der That reagirt denn auch Cyankalium fast aus-  
 schliesslich unter Anlagerung gemäss der Gleichung



Die Existenz des Zwischenproductes ist wie folgt erwiesen worden:  
 Aethylhypochlorid reagirt mit verdünntem, wässrigem Cyankalium  
 folgendermaassen:



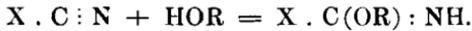
Analog entsteht derselbe Aether aus Chlor- resp. Bromcyan, Wasser,  
 Cyankalium und Alkohol:



Der Cyanimidokohlensäureäther, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O, ist farblos, riecht stechend,  
 hat d<sub>15</sub><sup>0</sup> = 1.00, siedet bei 133° (u. geringem Zerfall) bei 60°, 50°,  
 42° unter 760, 60, 30, 20 mm Druck, wird durch alkoholisches Kali  
 in KCN, KCNO und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O gespalten, durch verdünnte Salzsäure in  
 Cyankohlensäureäthyl, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (Sdp. 116°), durch Anilin in Cyan-  
 anilin (Schmp. 214°) und durch verdünntes Alkali in Diimidoxal-  
 äther, (HN : C . OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, verwandelt. Letztere Reaction erklärt sich

<sup>1)</sup> II. Abhandlung vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 744.

durch die Beobachtung, dass Nitrile  $R \cdot C : N$  sehr leicht Alkohol bei Gegenwart von Alkali resp. Natriumäthylat addiren:



Der Diimidoxaläther entsteht nun aus Cyanimidokohlensäureäther in der Weise, dass ein Theil des letzteren unter Abspaltung von Alkohol verseift und dieser Alkohol an unveränderten Cyanimidoäther angelagert wird. Diimidoxaläther schmilzt bei  $38^{\circ}$  ( $25^{\circ}$  nach Pinner und Klein), riecht schwach süß, bräunt sich allmählich, siedet bei  $172^{\circ}$  (unter Zerf.),  $100^{\circ}$ ,  $80^{\circ}$ ,  $69^{\circ}$  unter 760, 82, 32, 18 mm Druck, liefert ein in Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Hydrat mit wechselnden (?) Wassermengen, wird durch verdünnte Salzsäure in Oxaläther, durch Anilin in Cyananilin und durch alkoholisches Natriumäthylat in Imidokohlensaures Aethyl,  $HN : C(OC_2H_5)_2$ , verwandelt. Dieses siedet bei  $138-140^{\circ}$  (theilweis zerfallend),  $77^{\circ}$ ,  $62^{\circ}$  unter 760, 80, 36 mm Druck, hat  $d_{23}^{\circ} = 0.948$ , lässt sich ferner bereiten aus Cyanimidokohlensäureäther und alkoholischem Natriumäthylat, oder aus Chlor (Brom-) -cyan und alkoholisch-wässrigem Natron oder alkoholischem Natriumäthylat, oder aus Aethylhypochlorit und alkoholisch-wässrigem Cyankalium oder nach Sandmeyer (*diese Berichte* 19, 862)<sup>1)</sup>. Fügt man zu 1 Mol. ( $1/10$  n) Salzsäure 1 Mol. Diimidoxaläther, so giebt die neutral gewordene Mischung an Aether neben kleinen Mengen Oxaläther und Diimidoxaläther Monimidoxaläther,  $C_2H_5O \cdot CO \cdot C(NH)OC_2H_5$ , vom Sdp.  $175^{\circ}$  (u. Zerf.),  $73^{\circ}$  bei 760, 18 mm Druck ab, welcher sich durch alkoholisches Natriumäthylat in  $NaN \cdot C$  und Aethylcarbonat spaltet. — Dass sich Aethylhypochlorit sowie Chlorcyan auch in normaler Weise an andere ungesättigte Körper anzulagern vermögen, zeigt ihr Verhalten gegen Aethylisocyanid, mit welchem sie sich zu Aethylimidochlor-kohlensaurem Aethyl,  $C_2H_5N \cdot CCl \cdot OC_2H_5$ , (stechend riechend, Sdp.  $63^{\circ}$ ,  $68^{\circ}$ ,  $126^{\circ}$  bei 88, 100, 760 mm Druck) resp. zu Chloräthylimidoformylecyanid,  $C_2H_5N : CCl \cdot CN$  (stechend riechend, Sdp.  $126^{\circ}$ ) umsetzen.

II. Verhalten von Säurechloriden und von Säureanhydriden gegenüber verschiedenen blausauren Salzen. Trimolekulares (?) Benzoylcyanid entsteht, wenn man Benzoylbromid mit Cyansilber in ätherischer Lösung kocht, oder in eine ätherische Lösung von monomolekularem Benzoylchlorid Bromwasser-

<sup>1)</sup> Bei den Sandmeyer'schen Versuchen (Einleiten von Chlor in eine Lösung von  $KCy$ ,  $NaOH$ , Alkohol und Wasser) bildet sich nach Nef zunächst Chlorcyan, daraus einerseits durch  $KCy$  und Alkohol Cyanimidokohlensäureäther und durch Alkohol und  $NaOH$  andererseits Imidokohlensäureäther. Der Cyanimidokohlensäureäther wird aber durch Alkali und Alkohol sofort zu Diimidoxaläther.

stoff einleitet; das trimolekulare Product krystallisirt aus heissem Benzol in gelblichen Nadeln vom Schmp.  $195^{\circ}$ . — Dimolekulares Benzoylcyanid wird aus Benzoylcyanid und Natrium (Wache) oder durch Schütteln von Benzoylchlorid mit Cyankaliumlösung erhalten und bildet Nadeln vom Schmp.  $99-100^{\circ}$  und Sdp.  $220^{\circ}$  bei 15 mm. Aus Benzoësäureanhydrid und Cyankalium erhält man gewisse Mengen Benzoylcyanid; dagegen bildet sich nach Kleemann (*diese Berichte* 18, 256) aus Cyankalium und Essigsäureanhydrid Bisacetylcyanid<sup>1)</sup>, dessen Entstehung auf ein Zwischenproduct  $\text{KN} : \text{C} \begin{cases} \text{OCOCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{cases}$  zurückgeführt wird, welches durch Anlagerung des Anhydrids an den zweiwerthigen Kohlenstoff hervorgegangen wäre. Cyansilber giebt mit chlorkohlensaurem Aethyl bei  $130^{\circ}$  ein Gemisch von Cyankohlensäureäther und Isocyanokohlensäureäther, dagegen mit Jodäthyl (resp. Benzoylchlorid) ausschliesslich Aethylisocyanid,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}$  (resp. Benzoylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CN}$ ): das Molekül des Cyansilbers  $\text{Ag} \cdot \text{N} : \text{C}$  »hat einfach zwei Angriffspunkte, und es fragt sich in einzelnen Fällen nur, welcher vorgezogen wird«. Kaliumcyanid und Chlorkohlensäureäther setzen sich unter  $0^{\circ}$  in wässrig-alkoholischer Lösung grösstentheils zu Cyankohlensäureäther um. Kaliumcyanid und Phosgen liefern bei  $-15^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  in wässriger Lösung  $\text{HCN}$ , Azulminsäure etc.

III. Die Chemie des Cyans. Cloëz' Cyanätholine,  $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{N}$ , d. h. die Aether der normalen Cyansäure existiren nicht. Die genannten Körper sollen sich bekanntlich aus Natriumalkoholaten und Halogencyan bereiten lassen: Verf. findet, dass reines Bromcyan oder Chlorkyan auf reines Natriumäthylat in Aether überhaupt nicht, und in alkoholischer Lösung bei  $-8^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  völlig glatt unter ausschliesslicher Bildung von imidokohlensaurem Aethyl,  $\text{NH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  reagirt. Letzteres ist wasserlöslich. Das wasserunlösliche Oel, welches Cloëz, Hofmann und Olshausen, Mulder und Ponomareff beobachteten, als sie den nämlichen Versuch nicht unter, sondern über  $0^{\circ}$  ausführten, ist Aethylcyanurat. Ebenso ist das Phenylcyanurat, welches Olshausen und Hofmann durch Destillation des aus Natriumphenolat und Chlorkyan erhältlichen Oeles neben Phenol gewonnen haben, nicht etwa durch Polymerisation aus primär entstandenem Phenylcyanat, sondern aus zunächst gebildetem Imidophenylcarbonat,  $\text{NH} : \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$  (Nadeln vom Schmp.  $54^{\circ}$  und Sdp. ca.  $120^{\circ}$  bei 18 mm Druck) hervorgegangen, welches beim Erhitzen glatt in Phenol und Phenylcyanurat zerfällt. — Die Bildung der Imidokohlensäureäther erfolgt

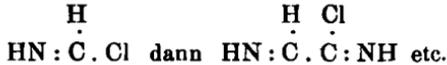
<sup>1)</sup> Auch mit Blausäure und Essigsäureanhydrid bei  $190-200^{\circ}$  entsteht Diacetyldicyanid.

nach Annahme des Verf. derart, dass intermediär ein Additionsproduct:  $\text{Cl} \cdot \text{C} : \text{N} + \text{ROH} = \text{Cl} \cdot \text{C}(:\text{NH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$  entsteht. — Die wahren Aether der normalen Cyansäure  $\text{RO} \cdot \text{C} : \text{N}$  sind also zur Zeit unbekannt. Anlagerung von Alkohol an Cyan (unter Bildung von cyanimidokohlensaurem Aethyl resp. Diimidooxaläther) vollzieht sich, wenn man Cyangas in gekühltes wässrig-alkoholisches Cyankalium einleitet. — Die bereits bekannten Additionsproducte von Zinkäthyl an Cyan und dessen Derivate, sowie die Umsetzungen dieser Producte erklären sich ebenfalls nicht unter Annahme, dass die Anlagerung nach dem Schema  $-\text{C} : \text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Zn} = -\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{Zn}$  vor sich gegangen ist.

IV. Die Blausäure<sup>1)</sup> ist identisch mit Isocyanwasserstoff,  $\text{HN} : \text{C}$ . Die durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Blausäure, Aether und Alkohol erhaltlichen Krystalle sind nach Ansicht des Verf. entgegen Pinner's Annahme (*diese Berichte* 16, 354, 1643) nicht salzsaure Formimidoäther,  $\text{NH} : \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5, \text{HCl}$ , sondern sind Mischkrystalle von salzsaurem Imidoformylcyanidialkoholat,  $\text{NH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2, 2\text{HCl(I)}$ , salzsaurem diäthoxyorthoamidoglyoxylsaurem Aethyl,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2, \text{HCl(II)}$  und anderen Salzen; bringt man nämlich das Product mit gepulvertem, in Aether suspendirtem Alkali zusammen, so bildet sich neben Ammoniak, Alkohol und Imidoformylcyanid (s. unten) ein bei  $104^\circ$  unter 15 mm Druck siedendes öliges Gemisch der Basen I und II. Unter gewöhnlichem Druck langsam destillirt zerfällt dieses Oel unter Hinterlassung eines Rückstandes in Alkohol, Imidoformylcyanid, Orthoameisenäther und einen vierten Körper vom Sdp.  $163-164^\circ$ , welcher durch kalte verdünnte Salzsäure sofort in  $\text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{CO}_2$  zerfällt, also vielleicht Amidodiäthoxymethan,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2$  darstellt. Das Imidoformylcyanid,  $\text{N} : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{NH}$  schmilzt bei  $87^\circ$ , siedet bei  $120-125^\circ$ , ist leicht in Wasser, dagegen bei  $-5^\circ$  in Alkohol und Aether wenig löslich, ist sehr flüchtig, und liefert, obgleich es  $2\text{C}$  enthält, bei vielen Umsetzungen nur Ameisensäurederivate: so wird es durch kalte Säuren oder Alkalien in  $\text{NH}_3$  und  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , durch Wasser bei  $100^\circ$  in ameisen-saures Formamidin etc. und durch Benzoylchlorid und Natronlauge in Dibenzoylformamidin,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ON} : \text{CH} \cdot \text{NHC}_7\text{H}_5\text{O}$  (Blättchen vom Schmp.  $128^\circ$ ) verwandelt. Durch Addition von Salzsäure an Imidoformylcyanid in ätherischer Lösung erhält man eine krystallinische Fällung, welche mit dem aus  $\text{HCN}$  und  $\text{HCl}$  gewonnenen Salz,  $2\text{HCN} \cdot 3\text{HCl}$  (*diese Berichte* 16, 311) identisch ist; dies Salz ist

<sup>1)</sup> Zur Gewinnung reiner Blausäure vom Schmp.  $-14^\circ$  und Sdp.  $26^\circ$  wurde die nach Gautier bereitete Säure schliesslich noch mit Phosphor-pentoxyd behandelt. (S. Orig. S. 325 ff.)

nunmehr im Hinblick auf die neue Bildungsweise aus Imidoformylcyanid und da es in dieses (durch Chinolin) zurückgeführt werden kann, als Imidoformylecyanidderivat,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{NH}_2$  oder  $\text{HN} : \text{CCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$  zu formuliren. Gautier's  $2\text{HCN} \cdot 2\text{HCl}$  wird dementsprechend  $\text{NH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{Cl}$  formulirt. — Die Vorgänge bei der Einwirkung von Salzsäure auf Blausäure mit oder ohne Alkohol lassen sich nach dem Verf. nur durch die Isocyanwasserstoffformel  $\text{HN} : \text{C}$  erklären, wobei sich in erster Linie



bildet, aus denen dann durch Umsetzungen mit resp. Anlagerung von Alkohol resp. Salzsäure die oben erwähnten Körper hervorgehen. Ebenso lässt sich die Bildung der polymeren Blausäure,  $(\text{CN})_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2$  (*diese Berichte* 6, 99, 7, 767, 12, 1262), ferner das bekannte Verhalten der Blausäure gegen Aldehyde und Ketone unter Benutzung der Isoformel erklären.

V. In den Schlussbemerkungen wendet sich Verf. gegen die Hypothese der Tautomerie (vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 18—19), indem er annimmt, dass bei den Umsetzungen der sog. tautomeren Körper sowohl reine Substitutions- wie Additionsvorgänge stattfinden. Auch die Polymerisation ungesättigter Körper wird durch Annahme intermediärer Additionsproducte (z. B. mit Halogenwasserstoff) erklärt; letztere zerfallen wieder und dabei werden die ungesättigten Gruppen gewissermaassen in den nascenten Zustand übergeführt, d. h. im Moment der Abspaltung existiren die Valenzen frei und in diesem Zustande kann besonders leicht Polymerisation eintreten.

Gabriel.

**Einige Bemerkungen und Beobachtungen über das Formanilid und seine Derivate**, von L. Claisen (*Lieb. Ann.* 287, 360 bis 371). Gegen die Vermuthung, dass Formanilid als Oxymethylenverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CH} \cdot \text{OH}$  aufzufassen ist (Claisen, *diese Berichte* 22, 3281; *Lieb. Ann.* 281, 310; Auwers, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 711; 15, 43, 49) sprechen besonders zwei Thatsachen: 1) die Natriumsalze der wahren Oxymethylenverbindungen geben mit Alkyljodiden *o*-Alkyläther, während dies beim Natriumformanilid nicht der Fall ist; 2) diese *o*-Alkyläther sieden sämtlich höher als die freien Oxymethylenverbindungen, während umgekehrt Formanilid höher (294°) als *o*-Aethylformanilid (Aethoxymethylenanilin)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CHOC}_2\text{H}_5$  (212°) siedet. An diese Bemerkungen knüpft Verf. folgende Beobachtungen. Zur Darstellung von *o*-Aethylformanilid (Aethoxymethylenanilin) kocht man 45 g Anilin mit 75 g *o*-Ameisenäther 8—9 Stunden am Rückflusskühler so stark, dass das obere Ende des  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  m langen Luftkühlrohrs nicht über 85—90° warm wird, wo-

rauf das Product beim Erkalten zu einem von Aethoxymethylenanilin durchtränkten Brei von Diphenylformamidin,  $C_6H_5N:CH.NHC_6H_5$  erstarrt; ersteres wird mit Ligroin dem Brei entzogen, siedet bei  $212^\circ$ , hat  $d_{15} = 1.09$  und ist nicht direct, sondern aus intermediär entstandenen Diphenylformamidin hervorgegangen, da dessen Menge um so mehr abnimmt, je länger man kocht. Zur Darstellung der letzteren kocht man 37 g Anilin mit 30 g *o*-Ameisenester  $\frac{3}{4}$  Stunden lang; dasselbe Product bildet sich aus den beiden Componenten sogar bei gewöhnlicher Temperatur in eisessigsaurer oder wässrig-essigsaurer Lösung. — Phenylhydrazin setzt sich mit *o*-Ameisenester (ebenso wie mit Ameisenester, v. Pechmann) zu Formylphenylhydrazin und Formazylwasserstoff um. — In glatter Reaction entsteht Natriumformanilid, wenn man zu einer Lösung von Anilin (1 Mol.) in 2 Th. Aether Natriumdraht (1 Atm) bringt und nun 1 Mol. Ameisenester zufließen lässt. Aehnlich (oder noch zweckmässiger unter Anwendung von alkoholischem Natriumäthylat) wird (Natrium-) Formylphenylhydrazin gewonnen. Gabriel.

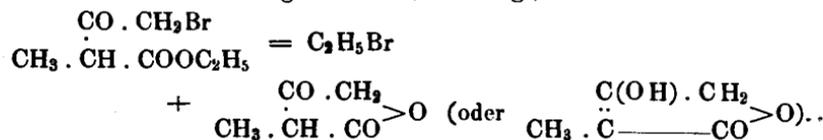
Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach [35. Abhandlung]. Ueber Phellandren (mitarbeitet von Ad. Herbig) (*Lieb. Ann.* 287, 371 — 384). Phellandrennitrit,  $C_{10}H_{16}N_2O_3$  (s. Darst. im Orig., vergl. auch Pesci, *diese Berichte* 19, Ref. 874; Wallach, *diese Berichte* 20, Ref. 382; 21, Ref. 624, 625; 22, Ref. 583) vom Schmp.  $105^\circ$ , wurde theils aus *l*-Phellandren (aus Eucalyptus-Oel), theils aus *r*-Phellandren (aus Bitterfenchelöl) bereitet. Es liefert mit Natriumäthylat Pesci's sogen. »Nitrophellandren« ( $C_{10}H_{15}NO_2$ <sup>1)</sup>. Letzteres sowie das Phellandrennitrit geben, in Alkohol mit Natrium reducirt: 1) das Keton,  $C_{10}H_{18}O$ , vom Sdp.  $90 - 100^\circ$  bei 15 mm, hydrocarvonähnlich riechend, ein Ketoxim in Nadeln vom Schmp.  $97 - 99^\circ$  (welches, aus *l*-Phellandren bereitet, rechts drehte) und ein Semicarbazon,  $C_{10}H_{18}N_2HCONH_2$ , vom Schmp.  $185 - 187^\circ$  liefernd 2) einen Alkohol,  $C_{10}H_{20}O$ , nach Hydrocarveol riechend, Sdp.  $100 - 104^\circ$  bei 12 mm, 3) eine Base,  $C_{10}H_{19}NH_2$ , vom Sdp.  $210 - 212^\circ$ , welche hydrocarvylaminartig riecht, und deren Chlorhydrat, Acetylproduct, Harnstoff und Phenylharnstoff bezw. bei  $199 - 204^\circ$ ,  $158 - 159^\circ$ ,  $201 - 203^\circ$ ,  $185 - 186^\circ$  schmelzen. Die Base ist durch Nitrit etc. in den Alkohol,  $C_{10}H_{20}O$  und dieser in das Keton,  $C_{10}H_{18}O$  überführbar. In diesen 3 Reducionsproducten liegen die activen Modificationen des Tetrahydrocarvons, Tetrahydrocarveols und Tetrahydrocarvylamins vor; die bisher bekannten, entsprechenden inactiven Modificationen (*diese Berichte* 26, Ref. 869 ff.) konnten nämlich jetzt auch er-

<sup>1)</sup> Dieser Körper dürfte keine Nitroverbindung, sondern eher ein Nitroso- oder Isonitrosoketon sein, da er zu einem Keton (s. unten) reducirt wird.

halten werden, als man jene activen Modificationen aus *d*- und *l*-Phellandren zu racemischen Gemischen vereinigte: so zeigt, je nach der Herstellung aus *i*-Carvenon [oder aus *i*-Phellandren] das Keton,  $C_{10}H_{18}O$ , den Sdp.  $221^{\circ}$  [um  $220^{\circ}$ ], das Ketoxim,  $C_{10}H_{19}NO$ , den Schmp.  $105^{\circ}$  [ $104-105^{\circ}$ ], die Base,  $C_{10}H_{21}N$ , den Sdp.  $211-212^{\circ}$  [ $210-212^{\circ}$ ], der Phenylharnstoff,  $C_{17}H_{26}N_2O$ , den Schmp.  $149-151^{\circ}$  [ $149-150^{\circ}$ ], der Harnstoff,  $C_{11}H_{22}N_2O$ , den Schmp.  $193-194^{\circ}$  [ $194-195^{\circ}$ ]. — Verf. schliesst, dass im Phellandren dieselbe Kohlenstoffgruppierung wie im Carvenon enthalten ist, und dass eine Aethylenbindung des Phellandrens an dem C haftet, welches im Carvon den Sauerstoff trägt.

Gabriel.

Ueber die Constitution der Tetrinsäure ( $\alpha$ -Methyltetrinsäure), von L. Wolff (*Lieb. Ann.* 288, 1 — 37). Für die genannte Säure,  $C_5H_8O_3$ , sind verschiedene Constitutionsformeln von Pawlow, Michael, Moscheles und Cornelius, Wedel, Nef und vom Verf. aufgestellt worden. Letzterer kommt auf Grund der vorliegenden, gemeinsam mit Carl Erbstein ausgeführten Untersuchung zu dem Schluss, dass die Säure ein Lacton im Sinne der Michael'schen Formel ist; ihre Bildung lässt sich, wie folgt, veranschaulichen:



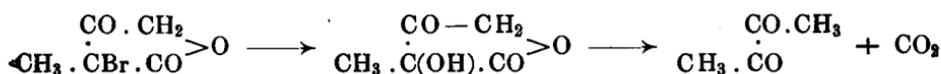
1. Die Tetrinsäure unterscheidet sich von den gewöhnlichen Lactonen durch die grössere Beständigkeit ihres Ringes gegen Barytwasser; durch anhaltendes Kochen mit diesem Agens zerfällt sie in Glycolsäure und Propionsäure, und durch Wasser bei  $200^{\circ}$  in Kohlensäure und Aethylketol,  $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$ . Letzteres siedet bei  $154-155^{\circ}$  [741 mm] nicht völlig unzersetzt, wird durch Silberoxyd nicht zu  $\alpha$ -Hydroxysäure, sondern zu einer flüssigen Säure (wohl  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ ) oxydirt, besitzt also nicht die Formel  $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot COH$ ; das Aethylketol liefert ein Hydrazon vom Schmp.  $76$  bis  $77^{\circ}$ , ein Osazon,  $C_2H_5 \cdot C(N_2HC_6H_5)CH(N_2HC_6H_5)$  in gelben Prismen vom Schmp.  $116^{\circ}$  und wird durch Chamäleon zu Propionsäure oxydirt.

2. Die Tetrinsäure lässt sich zwar selber mit Natriumamalgam nicht reduciren (Demarçay, Freer), dagegen kann man an das Anilid der Methyltetrinsäure zwei Wasserstoffatome addiren und einen Körper mit dem typischen Verhalten der Lactone erhalten, und dadurch beweisen, dass die Tetrinsäure kein Carboxyl enthält. Jenes Anilid,  $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{CO} \end{array} > \text{O}$ , entsteht beim Kochen der Componenten, bildet feine Nadeln, liefert ein Nitrosoderivat,  $C_{11}H_{10}N_2O_3$

(gelbe Nadelchen vom Schmp. 103—104° unter Gasentw.) und liefert in Amylalkohol, mit Natrium reducirt,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -anilidobutyrolacton,  $C_6H_5NH \cdot CH \cdot CH_2$

$CH_3 \cdot CH-CO > O$  in Blättern oder Nadeln vom Schmp. 92°, aus welchem sich durch Barytwasser das Salz der Oxyssäure,  $(C_{11}H_{14}NO_3)_2Ba$  (amorph) bereiten lässt.

3. Brommethyltetrensäure erhält man glatt durch Bromiren bei Gegenwart von etwas Wasser; sie bildet Nadeln vom Schmp. 87 bis 88°, löst sich in warmer Sodalösung unter Abspaltung von  $CO_2$  und  $HBr$  und Bildung eines Körpers, der schon durch kalte Salzsäure in  $CO_2$  und Diacetyl zerfällt:



Diacetyl bildet sich ferner bei der Oxydation der Methyltetrensäure.

4. Salpetrigsäureanhydrid liefert mit Tetrinsäure (in Eisessig) eine Nitroverbindung,  $CH_3 \cdot C(NO) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO$  in mi-

kroskopischen Prismen vom Schmp. 130—131° (unter Gasentw.), welche durch kochendes Wasser oder heisse Salzsäure in Tetrinsäure, Salpetrigsäure auch etwas  $\alpha$ -Oximidopropionsäure, ferner durch starkes, kaltes Ammoniak u. A. in  $\alpha$ -Oximidopropionamid,  $CH_3 \cdot C(NO)CONH_2$  (Tafeln vom Schmp. 173° unter Gasentw.; s. auch diese Berichte 28, 766) zerfällt.

5. Salpetrigsäurehydrat. Lässt man Salpetrigsäuregas auf in Wasser aufgeschlämmte Tetrinsäure wirken, so entsteht ein Additionsproduct,  $C_5H_7NO_5 = \alpha$ -Oximidopropioglycolsäure,  $CH_3 \cdot C(NO) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$  in Prismen, welche bei 165° unter Gasentwicklung schmelzen, die Salze,  $C_5H_6NO_5Na + H_2O$  (Nadeln, auch aus Tetrinsäure und Natriumnitrit direct darstellbar; [s. auch unter 6] und  $C_5H_6NO_5Ag$  (Prismen), sowie ein Acetylderivat,  $C_5H_6O_4 \cdot NO \cdot COCH_3$  (Schmp. 105°) liefern und durch kochendes Wasser, leichter durch Alkalien in Glycolsäure und  $\alpha$ -Oximidopropionsäure, ferner durch kaltes, starkes Ammoniak in Glycolsäure und  $\alpha$ -Oximidopropionamid zerlegt werden. Oximidopropioglycolsäure wird ferner erhalten, wenn man Nitrosomethyltetrensäure (s. unter 4) mit einer Lösung Natriumacetat (oder -nitrat) kocht.

6. Aus Tetrinsäure und Natriumnitrit (s. unter 5) entsteht als Nebenproduct ein Isomeres der Nitrosotetrinsäure, welches aufgefasst wird als Anhydrid der Oximidopropioglycolsäure,  $O < \overset{CO}{\underset{N}{C}}(CH_3) \cdot CO > O$ , ein weisses, amorphes Pulver, das bei 70° zu zerfallen beginnt, bei 150° lebhaft Gas entwickelt und durch Wasser in Oximidopropioglycolsäure übergeht. — Ueber die Mutter-

substanz der Tetrinsäure d. i. die Tetronsäure,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$   
 (Schmp. 141°) soll später berichtet werden. Gabriel.

Zur Kenntniss der Flechtenfarbstoffe. II. Ueber Atranorsäure und ihre Begleitstoffe, von W. Zopf (*Lieb. Ann.* 288, 38 bis 74.) (I. Abhdlg. s. diesen Band S. 286.) Von den in vorliegender Abhandlung untersuchten Flechtenarten haben sich 25 als Atranorsäurebildner erwiesen, ausser der bereits von Paternò und Oglialoro untersuchten *Lecanora atra*; diese 26 Pflanzen vertheilen sich auf das System wie folgt: I. Strauchflechten: *Cladonia rangiformis* (Hoffm.), *Stereocaulon alpinum* (Laurer)<sup>1)</sup>, *coralloides* (Fries),<sup>1a)</sup> *incrustatum* (Flörke)<sup>2)</sup>, *vesuvianum* (Persoon)<sup>3)</sup>, *denudatum* (Flörke, var. *genuinum* Fries)<sup>4)</sup>, *tomentosum* (Fries), *pileatum* (Acharius), *condensatum* (Hoffm.), *paschale* L. (Fries), *virgatum* Ach. f. *primaria* (Wainio), *ramulosum* (Acharius). II. Laubflechten: *Physcia caesia* (Hoffm.)<sup>5)</sup> *pulverulenta* (Schreber) var. *pityrea* (Ach.), *endococcina* (Körber)<sup>6)</sup>, *tenella* (Ach.) *apolia* (Ach.), *Anaptychia ciliaris* (L.), *speciosa* (Wulf) *Parmelia encausta* (Sommerfelt), *pertusa* (Schrk.), *Parmeliopsis hyperopta* (Ach.) Nyl. III. Krustenflechten: *Lecanora atra* (Hnds.), *Haematomma coccineum* (Dickson)<sup>7)</sup>, *Placodium saxicolum* (Poll.)<sup>8)</sup> und *melanaspis* (Ach.) Th. Fries<sup>9)</sup>. Die Atranorsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_9$ , bildet farblose Prismen, krystallisirt rhombisch, schmilzt bei 195—197°, löst sich in Alkali mit gelber Farbe, geht beim Erhitzen 1. mit Alkohol in Hämatommsäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$  (Nadeln vom Schmp. 113—114°), 2. mit Methylalkohol in Hämatommsäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$  (Nadeln vom Schmp. 146—147°), 3. durch Propylalkohol in Ommatinsäure (Prismen, Schmp. 75°) über.

Als Begleitstoffe der Atranorsäure wurden ermittelt:

1. Hämatommsäure (s. oben) in <sup>7)</sup> und <sup>5)</sup>.
2. Zeorin, bisher nur aus *Lecanora sordida*, in <sup>5)</sup>, <sup>6)</sup>, <sup>7)</sup> und <sup>8)</sup>.
3. Psoromsäure, bisher nur aus *Psoroma* (*Placodium*) und *Rhizocarpon geographicum* var. *lecanorinum*, in <sup>1a)</sup>, <sup>2)</sup>, <sup>3)</sup> und <sup>4)</sup>.
4. Stereocaulsäure aus <sup>1)</sup> und (neben Vulpinsäure) aus *Lepora chlorina*, bildet halbkugelige krystallinische Polster vom Schmp. 200° bis 201°.
5. Placodin aus <sup>9)</sup> in kupferrothen Täfelchen vom Schmp. 245° (unter Zerf.). Gabriel.

Studien über alicyclische Naphtalinderivate, von E. Bamberger und W. Lodter (*Lieb. Ann.* 288, 74—133.) Die vorliegende Abhandlung enthält das experimentelle Material der Untersuchung, deren theoretischer Theil von den Verff. bereits in *diesen Berichten* 24, 1887, 26, 1833 mitgetheilt worden ist.

I. Oxydation des Dihydronaphtalins und Addition nicht-basischer Substanzen. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure verwandelt sich das Dihydronaphtalin  $C_6H_4(CH_2 \cdot CH : CHCH_2)$ , nachdem man es zuvor in Tetrahydronaphtylenglycol (s. unten) übergeführt hat, in *o*-Phenylendiessigsäure (vergl. *diese Berichte* 17, 447), welche aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 148.5—149° anschiesst; sie liefert ein amorphes Silbersalz und ein beim Kochen momentan sich ausscheidendes Bariumsalz (Nadeln). Als Nebenproduct tritt Homophtalsäure,  $CO_2H \cdot C_6H_2 \cdot CH_2CO_2H$  auf. Das aus Dihydronaphtalin und Unterchlorigsäure erhaltliche Tetrahydronaphtylenchlorhydrin,  $C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot CH_2)$ , krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 117.5°, ist sublimirbar, mit Wasserdampf flüchtig, liefert mit Acetylchlorid das Acetat,  $C_{10}H_{10}ClO C_2H_3O$  (aus Ligroïn in Prismen vom Schmp. 47°), welches durch alkoholisches Kali in Tetrahydronaphtylenoxyd etc. zerfällt, und mit Benzoylchlorid das Benzoat,  $C_{10}H_{10}Cl \cdot OC_7H_5O$  (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 64—65°). Aus dem Chlorhydrin bilden sich je nach der Natur der einwirkenden alkalischen Substanz, sowie je nach dem Lösungsmittel und nach der Temperatur verschiedene Gemenge folgender 7 Substanzen: 1. T. H.-Naphtylenoxyd, 2. Dihydro- $\beta$ -naphtol,  $C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot CHOH \cdot CH : CH)$ . 3. T. H.-Naphtylen-*o*-glycol,  $C_6H_4(CH_2 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2)$ , 4. T. H.-Naphtylenmetaglycol,  $C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHOH)$ , 5. Ketotetrahydronaphtalin,  $C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2)$ , 6. Naphtalin, 7.  $\beta$ -Naphtol. Meist erhält man eine Mischung von 1., 2., 3., 6., von denen 3. bei der Dampfdestillation zurückbleibt; 6. wird aus dem Destillate abfiltrirt; 1. und 3. werden ausgeäthert und durch Wasser geschieden.

Tetrahydronaphtylenoxyd,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot \dot{C}H \end{array} \right\rangle O$ , Tafeln vom Schmp. 43.5°, Sdp. 257—259° [715 mm], naphtalin- (und indol-) artig riechend, in heissem Wasser merklich löslich, bildet eine trikline und eine monokline Modification, leicht flüchtig, fixirt leicht Halogenwasserstoff (Bildung von Halogenhydrin), addirt Amine (Bildung von Alkinen s. u.) und wird durch alkoholisches Kali in Naphtalin verwandelt. Tetrahydronaphtylenbromhydrin, Nadeln vom Schmp. 106—106.5°. — Tetrahydronaphtalin,  $C_6H_4 \cdot (C_4H_8)$ , aus dem Oxyd durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 180° entstehend, siedet bei 204—205° und 722 mm (vergl. *diese Berichte* 23, 1561). — Tetrahydronaphtylen-*o*-glycol, am bequemsten aus dem Oxyd durch Wasser bei 120° erhältlich, krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmp. 135°, ist leicht löslich in warmem Wasser, liefert ein Diacetat in monoklinen Prismen vom Schmp. 109.5—110° aus Ligroïn, ein Dibenzoat in Prismen aus Alkohol, ein Diphenylur-

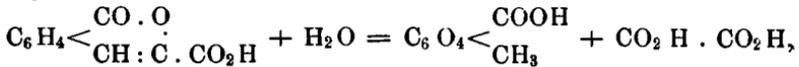
ethan,  $C_{10}H_{10}(OCONHC_6H_5)_2$  (aus Chloroform-Ligroin in Nadelchen vom Schmp. 148—150°) und giebt mit Salzsäure das Chlorhydrin. — Dihydro- $\beta$ -naphtol,  $C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot CHOH \cdot CH : CH)$  [?] war nicht völlig rein (frei von Metaglycol?) erhältlich; Sdp. 164° bei 28 mm, Schmp. ca. 35°, wird durch Mineralsäuren auch in der Kälte in Naphtalin, durch Brom in ein Bromtetrahydronaphtylenglycol,  $C_{10}H_9Br(OH)_2$ , Blättchen vom Schmp. 158.5°, verwandelt, und durch Chamäleon zu Dihydroisocumarincarbonsäure,  $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CO]$  (aus Benzol in Nadelchen vom Schmp. 153.5°, auch darstellbar durch Reduction der Isocumarincarbonsäure, vergl. d. folg. Ref.) und Tetrahydronaphtyl-*m*-glycol,  $C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHOH)$  (?) (Nadeln vom Schmp. 49°, Sdp. 175—178° bei 20 mm) oxydirt. Ketotetrahydronaphtalin,  $C_6H_4(CH_2COCH_2CH_3)$  entsteht aus dem Dichlorhydrin durch schwach basische Agentien wie Magnesiumcarbonat oder Chinolin, riecht erfrischend, schmilzt bei 17°, siedet bei 138° [16 mm], zerfällt beim Kochen unter Atmosphärendruck theilweise und zwar in Wasser und Naphtalin und liefert eine Natriumbisulfitverbindung  $C_{10}H_{10}O \cdot NaHSO_3$  (Blättchen), ein Hydrazon,  $C_{10}H_{10} : N_2HC_6H_5$  (Schüppchen aus Alkohol vom Schmp. 107.5—108°) und ein Oxim,  $C_{10}H_{10} : NOH$  (Nadeln vom Schmp. 87.5—88° aus verdünntem Alkohol).

II. Alicyclische Alkine und Alkeine; (bearbeitet von B. Deicke). Dimethyltetrahydronaphtylalkin,  $C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot CHN(CH_3)_2 \cdot CHOH \cdot CH_2)$  aus Chlorhydrin und Dimethylamin, bei 130—140° entstehend, siedet bei 183° [27 mm], riecht und reagirt basisch, ist in Wasser schwer löslich, giebt die krystallisirten Salze  $RHCl$  (Schmp. 180—181°),  $RHAuCl_4$ ,  $R_2H_2PtCl_6$ ,  $R \cdot C_6H_3N_3O_7$  (Schmp. 182°)  $R \cdot CH_3J$  (Schmp. 201°) und mit Benzoylchlorid das starkgiftige »Benzoylalkein  $C_7H_5O_2 \cdot C_{10}H_{10}N(CH_3)_2Cl$  (Nadeln). Diäthyltetrahydronaphtylalkin,  $OH \cdot C_{10}H_{10} \cdot N(C_2H_5)_2$  vom Sdp. 202° [38 mm] giebt die krystallisirten Salze  $RHCl$  (Schmp. 167° bis 170°)  $RHAuCl_4$ ,  $R_2H_2PtCl_6$ ,  $R \cdot C_6H_3N_3O_7$  (Schmp. 171°),  $R \cdot CH_3J$  (Schmp. 151.5°) und ein »Benzoylalkein«  $C_{21}H_{25}NO$ , welches als krystallisirtes Pikrat und Chloroplatinat analysirt wurde. Piperidyltetrahydronaphtylalkin,  $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot NC_5H_{10}$  bildet Nadeln vom Schmp. 46—48° und liefert krystallisirtes Gold- und Platinsalz. — Hydronaphtylcholin-chlorhydrat,  $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot N(CH_3)_3Cl$ , monokline Krystalle vom Schmp. 243° (unter Zerf.), aus Trimethylamin etc. bereitet, ist dem Cholin chemisch und physiologisch ähnlich, liefert ein krystallisirtes Goldsalz (Schmp. 152—154°), Platinsalz (Schmp. 222—223.5°), ein Pikrat (+  $H_2O$ ; wasserfrei: Schmp. 161—162°). Di- $\beta$ -oxytetrahydronaphtyläthylendiamin,  $C_9H_4(NHC_{10}H_{10} \cdot OH)_2$ , mittels Aethylendiamins bereitet, krystallisirt aus Alkohol in Nadelbüscheln vom Schmp. 201° und

liefert ein pulvrig-krystallinisches Pikrat  $C_{34}H_{34}N_8O_{16}$ . — Di- $\beta$ -oxytetrahydronaphtylamin  $NH(C_{10}H_{10}OH)_2$  mittels Ammoniak bereitet, annähernd rechteckige Tafeln vom Schmp. 165—166°, giebt die Salze  $RHCl$  und  $R_2H_2PtCl_6$  (Schmp. 235°).  $\beta$ -Oxytetrahydronaphtylamin,  $OH \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH_2$ , wurde aus der mittels Phthalimidkalium bereiteten Phthalylverbindung  $C_8H_4O_2 : N \cdot C_{10}H_{10} \cdot OH$  (Krystallpulver, Schmp. 217—218.5°) durch Hydrolyse mit Salzsäure als Chlorhydrat,  $C_{10}H_{13}NO \cdot HCl$  (Nadeln vom Schmp. 265°) gewonnen und liefert das Salz  $R_2H_2PtCl_6$  in rothgelben Prismen.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Isocumarincarbonsäure, von E. Bamberger (*Lieb. Ann.* 288, 134—138.) Die genannte Säure wird 1. durch Natriumamalgam zu Dihydroisocumarincarbonsäure (vergl. d. vorangeh. Ref.) reducirt und 2. durch kochende 40 procentige Natronlauge, wie folgt,



d. h. in *o*-Toluylsäure und Oxalsäure gespalten. Analog wurde Oxalsäure aus Brenztraubensäure (aber nicht aus Benzoylameisensäure) erhalten, während sich Phthalonsäure d. i. *o*-Carboxybenzoylameisensäure,  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$  wenigstens theilweise in Oxalsäure und Benzoësäure zerlegen liess.

Gabriel.

Ueber die Oxydationsproducte des Benzylidencamphers und des Benzylcamphers. Nitrosat oder Nitronitrit des Benzylidencamphers, von A. Haller (*Compt. rend.* 121, 35—38). Von theoretischen Gesichtspunkten ausgehend wurden Versuche angestellt, durch Oxydation von Benzylidencampher und von Benzylcampher zu den entsprechend substituirten Camphersäuren zu gelangen. Wäre dieses gelungen, so würde diese Thatsache für die Richtigkeit der Friedel'schen Anschauung gesprochen haben, dass nämlich die Bibasicität der Camphersäure nicht von 2  $COOH$ -Gruppen, sondern von der

Atomgruppierung  $C \begin{array}{l} O \\ \diagup \\ C \cdot C \cdot COOH \end{array} \begin{array}{l} OH \\ \diagdown \end{array}$  herrühre. Es ist indessen nicht ge-

lungen, vielmehr fand unter allen befolgten Versuchsbedingungen Spaltung des Benzyliden- bzw. des Benzylcamphers in die Componenten statt, und diese letzteren zeigten dann ihr gewöhnliches Verhalten gegen die betreffenden Oxydationsmittel. Die Versuche haben somit über den streitigen Punkt keine Entscheidung gebracht. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den in Eisessig gelösten Benzylidencampher wurde unter bestimmten Bedingungen eine bei 183° schmelzende, krystallinische Verbindung erhalten, welche die der Formel  $C_{17}H_{18}N_2O_5$  entsprechende Zusammensetzung besitzt.

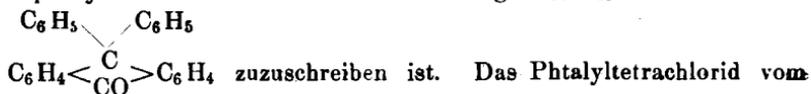
Täuber.

**Ueber die Phosphorsäureäther des Allylkohols**, von J. Cavalier (*Compt. rend.* 121, 69—71). Durch Erwärmen von Allylkohol mit krystallisirter Phosphorsäure ist Allylphosphorsäure,  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_5$ , erhalten worden. Diese entsteht in besserer Ausbeute, wenn man statt der Phosphorsäure deren Anhydrid anwendet; die Reaction ist in diesem Falle so heftig, dass man den Allylkohol mit Aether verdünnen muss. Es werden eine Anzahl Salze, neutrale und saure, der Allylphosphorsäure beschrieben. Täuber.

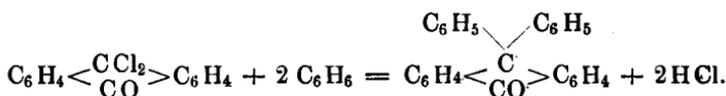
**Einwirkung des Chlorzinks auf das Resorcin**, von E. Grimaux (*Compt. rend.* 121, 88—91). Erhitzt man gleiche Theile Resorcin und Chlorzink, bei Abwesenheit anderer Substanzen, 5—6 Stunden lang auf ca.  $140^\circ$ , so erhält man, neben viel unverändertem Resorcin und gelbbraunen harzigen Substanzen, die in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslich sind, in sehr geringer Menge krystallisirte, farblose Verbindungen, die bei  $225^\circ$  bezw. bei  $261^\circ$  schmelzen. Die bei  $225^\circ$  schmelzenden Krystalle, die sich aus den wässrigen Auskochungen der Schmelze nach längerer Zeit ausscheiden, und in einer Ausbeute von nur 1 pCt. des angewandten Resorcins entstehen, werden als Umbelliferon angesprochen. Der bei  $261^\circ$  schmelzenden Verbindung, welche aus der mit Wasser wiederholt ausgekochten Schmelze durch Extraction mit siedendem Toluol erhalten wird, wird die Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_5$  zugeschrieben. Sie ist in Alkalien ohne Fluorescenz löslich und scheint mit schmelzendem Phtalsäureanhydrid nicht zu reagiren. Die in Wasser und in Toluol unlösliche, harzige Substanz endlich wird für identisch gehalten mit der von Barth und Weidell durch Erhitzen von Resorcin mit Salzsäure auf  $180^\circ$  gewonnenen und Resorcinäther genannten Verbindung. Täuber.

**Ueber das Diphenylanthron**, von A. Haller und A. Guyot (*Compt. rend.* 121, 102—106). Unter den Reactionsproducten von Benzol auf Phtalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid fanden Verf. ausser Diphenylphtalid eine Verbindung, welche durch alkoholisches Kali nicht verseift wird und die Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$  besitzt. Ein ähnlicher Körper ist früher von Baeyer bei der Condensation von Phenylloxanthranol mit Benzol mittels concentrirter Schwefelsäure erhalten, aber nicht näher untersucht worden. Die geringe Ausbeute aus Phtalylchlorid legte die Vermuthung nahe, dass die Verbindung  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$  ihre Entstehung einer Verunreinigung des Phtalylchlorids durch Phtalyltetrachlorid verdanke. Nun existiren zwei Phtalyltetrachloride, die die Sdp.  $48^\circ$  bezw.  $88^\circ$  besitzen, und denen man die Formeln  $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{C Cl}_2 \\ \text{C Cl}_2 \end{array}\right\rangle\text{O}$  bezw.  $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \text{COCl} \end{array}\right\rangle$  zuschreibt; es ist jedoch unbekannt, welchem der beiden Tetrachloride die symmetrische, welchem die unsymmetrische Formel

zukommt. Die vorliegende Untersuchung hat nun ergeben, dass die Verbindung  $C_{26}H_{18}O$  ihre Entstehung in der That der Verunreinigung des Phtalylchlorids durch das bei  $88^{\circ}$  siedende Tetrachlorid verdankt, und dass dem letzteren die unsymmetrische Formel und der als Diphenylanthron bezeichneten Verbindung  $C_{26}H_{18}O$  die Formel



Sdp.  $88^{\circ}$  bildet nämlich bei der Condensation mit Benzol, je nach den Versuchsbedingungen Phenylloxanthranol, Anthrachinon oder Diphenylanthron, was sich ohne Annahme von Umlagerungen durch die symmetrische Formel des Tetrachlorids nicht erklären liesse. Das Diphenylanthron entsteht ferner in der That durch Condensation von Phenylloxanthranol mit Benzol in concentrirter Schwefelsäure (nach Baeyer), sodann entsteht es aus dem Phenylloxanthranolchlorid (weisse Prismen vom Schmp.  $164^{\circ}$ ) und Benzol durch Condensation mittels Aluminiumchlorid, und endlich bildet es sich aus Anthrachinondichlorid durch Condensation mit Benzol



Das Diphenylanthron krystallisirt aus siedendem Eisessig in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp.  $192^{\circ}$ . Trotz der CO-Gruppe reagirt es nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Täuber.

**Einwirkung der Halogene auf Methylalkohol**, von A. Brochet (*Compt. rend.* 121, 130—133). Methylalkohol wird von Chlor um so leichter angegriffen, je mehr Wasser er enthält. Bei Methylalkohol, welcher einen Wassergehalt von 20—40 pCt. besitzt, kann sich die Heftigkeit der Reaction, selbst im zerstreuten Tageslichte, bis zur Explosion steigern. Leitet man feuchtes Chlor bei zerstreutem Tageslichte durch 99.5 procentigen Methylalkohol, so erhält man als Hauptreactionsproduct Formaldehyd; als Zwischenproduct tritt dabei symmetrischer Dichlormethyläther auf, sodass man nach der Henryschen Hypothese über die Chlorirung des Aethylalkohols folgenden Vorgang anzunehmen hat: Es bildet sich zunächst  $CH_2Cl.OH$ , hieraus unter Wasseraustritt Dichlormethyläther,  $2CH_2Cl.OH = H_2O + CH_2Cl.O.CH_2Cl$ ; der letztere liefert dann durch Umsetzung mit Wasser Formaldehyd und Salzsäure. Während des Einleitens von Chlor in den Methylalkohol findet eine beständige Entwicklung von CO und  $CO_2$  statt, die ihre Entstehung jedenfalls der Einwirkung von Chlor auf fertig gebildeten Formaldehyd verdanken. Operirt man in der Wärme, so ist die Reaction äusserst heftig, der Dichlormethyläther tritt nicht auf, wohl aber bilden sich grosse Quantitäten

von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ . Viel träger als Chlor wirkt das Brom auf Methylalkohol; erst bei  $130\text{--}150^\circ$  tritt vollständige Reaction ein, wobei hauptsächlich  $\text{CH}_3\text{Br}$  entsteht neben geringen Mengen von  $\text{CO}_2$  und von  $\text{CO}$ . Jod reagirt erst bei  $180\text{--}200^\circ$  unter fast ausschliesslicher Bildung von Methyläther, welcher auf diese Weise in sehr ergiebiger Menge hergestellt werden kann. Täuber.

**Ueber die Untersuchung und das Vorkommen der Laccase in den Pflanzen**, von G. Bertrand (*Compt. rend.* 121, 166—168). Die Laccase, über deren oxydirende Wirkung vor einiger Zeit (*diese Berichte* 28, Ref. 187) berichtet wurde, ist im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet. Als empfindliches Reagens auf Laccase in wässrigen Lösungen empfiehlt Verf. eine alkoholische Lösung von Guajacharz. Giesst man von der letzteren einige Tropfen in Wasser, das auch nur Spuren von Laccase enthält, so nimmt die entstandene Emulsion sehr rasch eine blaue Färbung an. Bei Gegenwart von viel Laccase geht die Farbe von Blau über Grün in blasses Gelb über. Nicht allein durch diese Reaction, sondern in vielen Fällen auch durch Darstellung der Laccase in Substanz wurde deren Gegenwart in einer grossen Anzahl pflanzlicher Organe nachgewiesen. Der Gehalt an Laccase scheint im Allgemeinen bei den jüngeren Organen grösser zu sein als bei den älteren. Täuber.

**Ueber das Linaloöl**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 121, 168—170). Die Untersuchung des aus Mexico stammenden ätherischen Oeles, die nach den üblichen Methoden ausgeführt worden ist, hat ergeben, dass der Hauptbestandtheil des Oeles (90 pCt.) Licareol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  ist; in verhältnissmässig geringer Menge (2 pCt.) findet sich daneben das isomere Licarhodol und ein Sesquiterpen (3 pCt.) und in noch geringerer Menge ( $\frac{1}{10}$  pCt.) das Methylheptenon, dessen Vorkommen insofern von Interesse ist, als es bisher nicht in der Natur beobachtet wurde. Kleine Mengen von Terpenen und von Fettsäuren, die an Licareol gebunden sind, machen den Rest aus. Täuber.

**Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige Säuren und Aether**, von A. Haller (*Compt. rend.* 121, 189—193). Es wurde vergeblich versucht, die Anhydride der Cyanessigsäure und der Methylsalicylsäure durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Säuren darzustellen, es wurden nur die betreffenden Anilide erhalten. Anders als diese Säuren verhält sich dagegen die mit der Methylsalicylsäure isomere Anissäure. Erhitzt man dieselbe mit Phenylisocyanat nur bis auf  $120^\circ$ , so wird ihr Anhydrid erhalten, während bei höherer Temperatur wiederum das Anilid gebildet wird. Mandelsäure liess die Entstehung mehrerer Producte erwarten, je nachdem OH oder COOH oder beide Gruppen in Reaction traten; allein auch hier wurde nur

das Anilid beobachtet. Benzoylbenzoesäure, der man gewöhnlich die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot C_6H_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$  zutheilt, für welche indessen von Haller

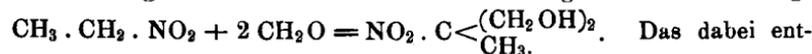
und Guyot auch die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \text{C} \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \text{O} \\ \text{CO} \end{matrix}$  in Erwägung gezogen

worden ist, reagirt, je nach den Versuchsbedingungen, nach beiden Formeln, d. h. einerseits unter Anhydridbildung, andererseits unter Bildung eines Phenylcarbaminsäureäthers. Weinsäurediäthyläther reagirt mit den OH-Gruppen unter Bildung der Verbindung



Täuber.

**Synthese nitrirter Alkohole**, von L. Henry (*Compt. rend.* 12., 210—213). Mischt man Nitromethan und käufliche Formaldehydlösung im Verhältniss von 3 Mol. zu 1 Mol. und fügt eine kleine Quantität Kaliumbicarbonat zu dem Gemisch, so findet äusserst lebhaft Reaction statt nach der Gleichung  $H_3C \cdot NO_2 + 3 CH_2O = NO_2 \cdot C : (CH_2 \cdot OH)_3$ . Das Nitroisobutylglycerin, welches hierbei in theoretischer Ausbeute entsteht, krystallisirt in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 158—159°. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Nitroäthan reagirt in analoger und ebenso glatter Weise wie das niedere Homologe nach der Gleichung:



Das dabei entstehende Nitroisobutylglykol ähnelt der vorigen Verbindung und schmilzt bei 139—140°. Secundäres Nitropropan reagirt weniger lebhaft mit Formaldehyd als die beiden niederen Homologen, und zwar wirken hier gleiche Moleküle auf einander unter Bildung von tertiärem Nitroisobutylalkohol  $NO_2 \cdot C \begin{matrix} \text{(CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ : weisse Nadeln vom

Schmp. 82°, die weniger leicht löslich in Wasser, leichter löslich in Aether sind, als die beiden vorigen Verbindungen. Es reagiren, wie man sieht, eben so viele Moleküle Formaldehyd, wie Wasserstoffatome in directer Bindung mit dem Kohlenstoff stehen, welcher die Nitrogruppe trägt.

Täuber.

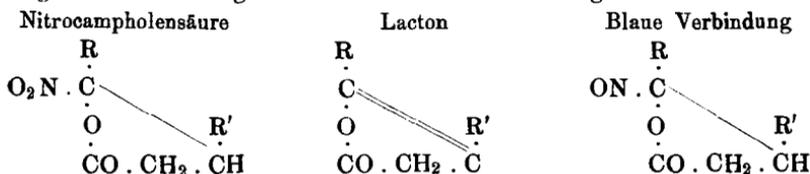
**Oxydation der inactiven Campholensäure**, von A. Béhal (*Compt. rend.* 121, 213—216). Die Oxydation, welche mit siedender Salpetersäure vom sp. Gew. 1.27 ausgeführt wurde, führte a) zu einer dreibasischen Säure  $C_9H_{12}O_6$ , die sich mit Hydroxycamphoronsäure identisch erwies, b) zu zwei zweibasischen Säuren von den Formeln  $C_7H_{12}O_4$  und  $C_6H_{12}O_4$  und endlich c) zu der einbasischen Isobuttersäure. Die Trennung der Säuren von einander geschah

durch Behandlung des Gemisches mit Alkohol und Salzsäure, wobei die Hydroxycamphoronsäure unverändert blieb, während die zweibasischen Säuren in Estersäuren, die Isobuttersäure in ihren Aethyl-ester umgewandelt wurde. Die zweibasische Säure  $C_7H_{12}O_4$  schmilzt bei  $83.5^\circ$ , ihr Aethylester siedet bei  $235 - 238^\circ$ ; die Säure giebt beim Erhitzen für sich oder mit Acetylchlorid ein Anhydrid vom Schmp.  $38.5$  und Sdp.  $270^\circ$ . Mit Anilin in Benzollösung entsteht ein Anilid vom Schmp.  $146^\circ$ , welches bei der Destillation das Anil  $C_5H_{10} < \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_5$  vom Schmp.  $121.5^\circ$  liefert. Die Säure  $C_6H_{10}O_4$ , die in untergeordneter Menge erhalten wird, schmilzt bei  $144^\circ$ ; ihr Aethylester siedet gegen  $230^\circ$ , ihr Anhydrid gegen  $220^\circ$ , das Anilid schmilzt bei  $185^\circ$ , das Anil daraus bei  $86^\circ$ . Täuber.

**Einwirkung von Anilin auf Quecksilberjodür**, von M. François (*Compt. rend.* 121, 253—256). Lässt man viel Anilin auf wenig Quecksilberjodür wirken, so tritt sowohl in der Kälte, wie auch bei der Siedetemperatur des Anilins eine Reaction ein im Sinne folgender Gleichung:  $Hg_2J_2 + 2 C_6H_5NH_2 = HgJ_2(C_6H_5NH_2)_2 + Hg$ , d. h. also das Jodür bildet unter Abscheidung von Quecksilber dieselbe Verbindung wie das Jodid, die in dem Anilin gelöst bleibt. Vermischt man gleiche Gewichtstheile Anilin und Quecksilberjodid, so erhält man eine klare Lösung; fügt man hierzu metallisches Quecksilber und schüttelt durch, so verwandelt sich das Quecksilber in Jodür. Es findet also hier eine umgekehrte Reaction statt wie im ersten Falle. Im Gleichgewichtszustande beträgt in beiden Fällen beim Siedepunkte des Anilins der Gehalt der Lösung an  $HgJ_2$  ungefähr 26.2 pCt. Eine solche Lösung ist im Stande,  $Hg_2J_2$  zu lösen; die heiss gesättigte Lösung scheidet das Jodür beim Erkalten in Krystallen ab. Täuber.

**Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Campholensäure**, von A. Béhal und Blaise (*Compt. rend.* 121, 256—259). Leitet man einen Strom von  $NO_2$  über inactive Campholensäure, so verwandelt sich die letztere zunächst in eine blaue Flüssigkeit, die, nachdem sie mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt ist, ein blaues, bald erstarrendes Oel zurücklässt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man blaue Blättchen vom Schmp.  $134.5^\circ$ , deren Zusammensetzung der Formel  $C_{10}H_{15}NO_3$  entspricht. Setzt man die alkoholische Lösung dieser Verbindung einige Tage dem diffusen Lichte aus, so setzt dieselbe ein weisses, amorphes Pulver derselben Zusammensetzung ab. Diese weisse Modification geht beim Kochen mit Alkohol wieder in die blaue Form über; erstere ist daher höchstwahrscheinlich ein Polymeres der letzteren. Durch alkoholisches Kali geht der blaue Körper in eine rothe Azo- oder Azoxyverbindung über, die mit Natriumamalgam entfärbt wird und dann Fehling'sche Lösung reducirt. Mit Zinn und Eisessig gekocht bildet die blaue Verbindung zwei Producte, ein

ungesättigtes Lacton vom Schmp. 31.5° und eine Acetamidoverbindung vom Schmp. 97°. Ueberschüssiges NO<sub>2</sub> verwandelt die Campholensäure in die schon bekannte Nitrocampholensäure C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>. Die Verbindung, die fälschlich Säure genannt wird, liefert, mit Kaliumbicarbonat gekocht, eine bei 31.5° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, ein Didehydrocampholenolid. Dasselbe löst sich in kochender Kalilauge. Die Lösung scheidet beim Ansäuern eine Ketonsäure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> ab, welche rasch erhitzt bei 126°, bei langsamem Erhitzen indessen niedriger schmilzt, weil sie dann in die vorige Verbindung, aus der sie erhalten wurde, zurückverwandelt wird. Somit charakterisirt sich die Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> und ebenso auch die sogenannte Nitrocampholensäure als ein Lacton. Die leichte Ueberführbarkeit der Nitrosäure in das Lacton C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> gestattet einen Schluss auf die Stellung der Gruppe NO<sub>2</sub>. Verf. gelangt hiernach zu folgender Auffassung der beschriebenen Verbindungen:



Täuber.

Ueber die Condensationsproducte des Isovaleraldehyds, von L. Kohn (*Compt. rend.* 121, 259—260). Verf. hat sich, ebenso wie Friedel (*Compt. rend.* 120, 1394; *diese Berichte* 28, Ref. 308) und Barbier und Bouveault (*Compt. rend.* 120, 1421; *diese Berichte* 28, Ref. 307—308), mit den Condensationsproducten des Isovaleraldehyds beschäftigt und u. a. die Verbindung erhalten, über deren chemische Natur die Ansichten der genannten Forscher auseinandergehen. Er hält im Einklang mit Barbier und Bouveault die Aldehydnatur für erwiesen, da die Verbindung sehr leicht durch Oxydation, schon durch den Sauerstoff der Luft, in eine Säure C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> übergeht.

Täuber.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf die Aether der Aconitsäure und Citronensäure [Vorläufige Mittheilung] von P. C. Freer (*Americ. Chem. Journ.* 17, 31—33). Der Triäthylester der Aconitsäure nimmt in ätherischer Lösung unter Wasserstoffentwicklung Natrium auf. Es bildet sich ein gelber fester Körper und die Lösung wird tiefroth. Der gleiche Körper entsteht, wenn der Aether mit Natriumäthylat behandelt wird. Wird die Natriumverbindung (vermuthlich C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>Na<sub>4</sub>) mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die braune Lösung mit Aether extrahirt, so gewinnt man ein dickes Oel, welches gereinigt mit Phenylhydrazin eine unkrystallisirbare Substanz liefert. Es wird mit alkoholischer Lösung leicht verseift, worauf ein krystallinischer, bei 114—115° schmelzender

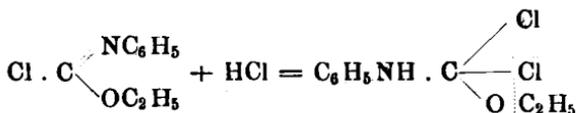
Körper von der Zusammensetzung  $C_9H_{12}O_5$  isolirt werden kann. Das Natrium ersetzt zuerst im Aconitsäureester Wasserstoff, dann scheidet sich Natriumäthylat aus und das Product ist zweifellos ein Keton. In gleicher Weise verläuft die Reaction mit Triäthylcitrat und ähnlichen Estern. — Die Arbeit wird fortgesetzt (vergl. Dieckmann, *diese Berichte* 27, 102, 965).

Schertel.

**Diazobenzolanilinchlorid**, von J. H. Kastle und B. C. Keiser (*Americ. Chem. Journ.* 17, 91—98). Leitet man Nitrosylchlorid in einen dicken Brei von Chloranilin und Wasser, welcher durch eine Kältemischung gekühlt wird, so löst sich das Chloranilin zu einer dunklen Flüssigkeit, in welcher leicht Zersetzung auftritt. Durch allmählichen Zusatz einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether wird ein weisser krystallinischer Körper gefällt, welcher an der Luft allmählich braun wird und die Eigenschaften einer Diazoverbindung besitzt. Zwei Drittel des Stickstoffgehaltes der Verbindung werden beim Kochen mit Wasser entbunden. Als Zersetzungsproducte treten dabei Phenol und Anilinchlorhydrat auf. Die analytischen Ergebnisse führen zu der Formel  $C_6H_5N_2Cl \cdot C_6H_7NHCl$ . Bei der Reduction mit Zinnchlorür wird die Verbindung zu Phenylhydrazin, mit Platinchlorid liefert sie ein Doppelsalz mit 32.15 pCt. Pt, durch Behandlung mit Kalilauge wird es in Diazoamidobenzol verwandelt. Diazobenzolchlorid und Anilinchlorhydrat vereinigen sich unter passenden Bedingungen direct zu dem beschriebenen Doppelsalze.

Schertel.

**Ueber die Imidoester der Kohlensäure**, von F. Lengfeld und J. Stieglitz (*Americ. Chem. Journ.* 17, 98—113). Wird Aethylanilidochloroformat mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt, so entstehen Aethylchlorid und Chlorformanilid. Bromwasserstoff und Aethylanilidochloroformat geben sowohl Chlorformanilid als Bromformanilid, während Bromäthyl und Chloräthyl abgespalten werden. (Bromformanilid bildet weisse Krystalle, welche rasch erhitzt bei  $67^\circ$  schmelzen und zwischen  $85-100^\circ$  sich zersetzen. Durch Salzsäuregas wird es nicht in Chlorformanilid umgewandelt.) Verff. nehmen an, dass sich an Aethylanilidochloroformat Chlorwasserstoff angliedert:



und dass von diesem Zwischenproducte die Abspaltung des Chlor- oder Bromäthyls erfolge. Doch glückte es nicht, die intermediäre Verbindung zu erhalten. Dagegen gelang die Darstellung einer analogen Verbindung des Phenylanilidochloroformates, welches aus Phenylimidocarbonylchlorid und Natriumphenolat bereitet wurde.

Löst man dasselbe in Petroläther und leitet man in die stark abgekühlte Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas, so erhält man einen weissen Niederschlag von Phenoxyformphenylamidodichlorid,  $C_6H_5NH \cdot CCl_2(OC_6H_5)$ , welches bei  $65^\circ$  unter Zersetzung schmilzt. — Carbodiphenylimid und Chlorwasserstoff. Ein Additionsproduct dieser beiden Substanzen hat Weith untersucht und als  $(C_6H_5N)_2C \cdot HCl$  beschrieben (*diese Berichte* 7, 11). Seine Angaben bedürfen jedoch theilweise einer Correctur. Leitet man in eine Lösung von frisch bereitetem flüssigem Carbodiphenylimid in trockenem Benzol trockenes Chlorwasserstoffgas, ohne zu kühlen, so erstarrt die Lösung nach einigen Minuten zu einem Brei. Führt man mit dem Einleiten des Gases fort, so löst sich der Niederschlag allmählich auf und nach mehrstündigem Stehen erscheinen kurze dicke Prismen, welche in Pyramiden enden. Diese Krystalle sind Carbodiphenylimiddichlorid,  $(C_6H_5N)_2C \cdot 2 HCl$ , während die zuerst auftretenden, den Brei bildenden ein Gemenge oder eine molekulare Verbindung von Monochlorid und Dichlorid darstellen. Carbodiphenylimiddichlorid beginnt bei  $130^\circ$  zu schmelzen und sich zu zersetzen. Durch Kochen mit Wasser oder wässrigem Alkohol wird es zu Carbanilid. — Carbodiphenylimidmonochlorid oder Chloroformdiphenylamidin,  $ClC(NHC_6H_5)(NC_6H_5)$ , wird erhalten, wenn man frisch bereitetes Diimid in Ligroin löst und während man mit Eiswasser abkühlt, Chlorwasserstoff in die Lösung einleitet, aber das Einleiten unterbricht, bevor vollständige Fällung eingetreten ist. Wenn man auch nur die auf Monochlorid berechnete Menge Chlorwasserstoff zuführt, so enthält der Niederschlag bereits Dichlorid. Das Monochlorid schmilzt zwischen  $92-95^\circ$  unter leichter Gasentwicklung. Mit Natriumäthylat giebt es ein bewegliches Oel, welches mit trockenem Chlorwasserstoff bei  $100^\circ$  zu Chloräthyl und Carbanilid wird und somit als Aethylisodiphenylharnstoff (Aethylisocarbanilid) betrachtet werden muss. Es geht daraus hervor, dass die Addition von Chlorwasserstoff zu Carbodiphenylimid im Sinne der Gleichung  $C_6H_5N:C:NC_6H_5 + HCl = C_6H_5N:C \left\langle \begin{smallmatrix} Cl \\ NHC_6H_5 \end{smallmatrix} \right.$  vor sich geht. Die Bildung des Aethylisocarbanilids nach der Gleichung  $(C_6H_5N)(C_6H_5NH)CCl + NaOC_2H_5 = (C_6H_5N)(C_6H_5NH) \cdot COC_2H_5 + NaCl$  darf als allgemeine Methode zur Darstellung dieser Verbindungen gelten. Man kann das Natriumäthylat auf die eiskalte Mischung von Carbodiphenylimid in absolutem Alkohol mit der berechneten Menge von ätherischem Chlorwasserstoff wirken lassen.

Schertel.

Ueber einige Bromderivate des Paraisobutylphenols, von F. B. Dains und J. R. Rothrock (*Americ. Chem. Journ.* 17, 113—114). Monobromparaisobutylphenol bildet farrenkrautähnliche Kry-

stalle, die bei 50° schmelzen. Der Benzylester dieses Bromderivates tritt in nadelförmigen Krystallen auf und schmilzt bei 78.5°. Dibromparaisobutylphenol scheint die einzige bestimmte Verbindung zu sein, welche man erhält, wenn die Lösung des Phenols in Schwefelkohlenstoff oder Essigsäure mit einem Ueberschuss von Brom behandelt wird. Es bildet grosse gelbliche Tafeln vom Schmp. 78°.

Schertel.

**Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf den Methyläther von Paraisobutylphenol**, von F. B. Dains (*Americ. Chem. Journ.* 17, 114—116). Gleiche Gewichtstheile des Methyläthers und von Acetylchlorid, in Schwefelkohlenstoff oder Ligroïn gelöst, wurden in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche mit Chloraluminium erhitzt. Der schwarze Rückstand giebt in Wasser ein Oel frei, welches bei 262—265° übergeht, in reinem Zustande lichtgelb ist, aber bald grünlich wird; es erstarrt noch nicht bei —18°. Verf. sieht in der Verbindung das *o*-Methoxymetaisobutylacetophenon, dessen Ketoxim bei 113—114° schmilzt. Das *o*-Methoxyparaisobutylbenzophenon siedet bei 315°.

Schertel.

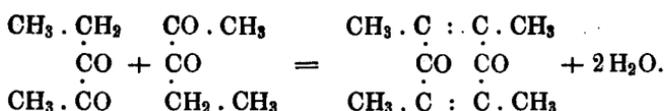
**Einwirkung von Fluorbor auf einige organische Substanzen**, von V. Gasselín (*Ann. Chim. Phys.* [7] 3, 5—83). Fluorbor und Methylalkohol. Kuhlmann (*Lieb. Ann.* 33, 205) hat Fluorbor von Methylalkohol und Aethylalkohol absorbiren lassen, aber die entstandenen Producte nicht isolirt. 1 Mol. wasserfreier, stark gekühlter Methylalkohol nimmt genau 1 Mol. Fluorbor auf. Bei der Destillation gehen zwischen 80—120° 15 pCt., zwischen 120—130° weitere 50 pCt. des Productes über, in höherer Temperatur erscheinen unter Zersetzung Fluorbor und Fluorwasserstoff. Der erste Antheil liefert bei der Rectification eine bei 87° siedende farblose Flüssigkeit, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur zu langen, bei 41.5° schmelzenden Prismen erstarrt. Durch Analyse und Dampfdichte wurde die Verbindung als Bordifluormethylin,  $\text{BF}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , erkannt. Mit Wasser zerlegt sie sich nach der Gleichung  $2 \text{BF}_2 \cdot \text{OCH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CH}_4\text{O} + \text{B}(\text{OH})_3 + \text{BF}_4\text{H}$ . Metallisches Natrium verändert sich selbst bei 100° in geschlossenem Rohre nicht mit der Verbindung. — Bordifluormethylin und Natriummethylat geben Borfluordimethylin,  $\text{BF}(\text{OCH}_3)_2$ , eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 53° siedet und durch Wasser zu Methylalkohol, Borsäure und Fluorwasserstoff zerlegt wird. Durch Natriummethylat wird die Substanz zu Borsäuretrimethylester. Derselbe absorbirt reichlich Fluorbor und bildet damit wieder Borfluordimethylin und Bordifluormethylin. Auch die Reaction zwischen Fluorbor und Natriummethylat verläuft unter Bildung von Bordifluormethylin. — Aus dem zwischen 120—130° übergehenden Antheile der Producte

von Fluorbor und Methylalkohol wurde eine bei 126—127° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit isolirt, welche durch Abkühlung mit Methylchlorid nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Sie stellt eine molekulare Verbindung dar von Fluorbor mit Methyläther  $\text{BF}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Wasser zerlegt dieselbe in Methoxyd, Fluorwasserstoff, Borsäure und Fluorborsäure. Bei 180° zerfällt sie in ihre Componenten. Sie entsteht auch durch directe Vereinigung von Fluorbor und Methoxyd, ihr spec. Gew. ist 1.141 bei 0°. — Die über 130° siedenden Producte bilden eine ölige saure Flüssigkeit von gelblicher Farbe, welche ein Gemenge von Borsäure, Flussäure und Fluorborsäure darstellt, aber keine Borfluoroxysäure enthält (vergl. Basarow, *diese Berichte* 7, 1121). — Durch Einwirkung des Fluorbors auf Aethylalkohol entstehen völlig analoge Verbindungen wie mit Methylalkohol. Bordifluoräthylin bildet bei 23° schmelzende Prismen und siedet bei 82°. Mit Natriumäthylat bildet es Borsäuretriäthylester, und dieser durch Absorption von Fluorbor: Bordifluoräthylin und Borfluordiäthylin. Letzteres ist eine farblose, leicht bewegliche, durch Abkühlung nicht erstarrende Flüssigkeit vom Sdp. 78°. Die molekulare Verbindung  $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.154 bei 0° und dem Sdp. 123°. — Einwirkung von Fluorbor auf Aethylen und Aceton. Die Wiederholung der Versuche Landolph's (*diese Berichte* 12, 1586) über Einwirkung von Fluorbor auf Aethylen lieferte auch unter mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen stets negative Resultate. Die von Landolph beschriebenen Producte scheinen, weil derselbe mit ungenügend gewaschenem Aethylengas arbeitete, mit der molekularen Verbindung  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  identisch zu sein. — Reines, aus der Verbindung mit Natriumbisulfit dargestelltes Aceton liefert mit Fluorbor nicht die von Landolph erwähnten Körper. Es entsteht eine unbeständige, in langen Prismen krystallisirende Verbindung, aus welcher Condensationsproducte des Acetons hervorgehen. Beobachtet wurden: Mesityloxyd, Mesitylen, Phoron und ein öliger Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ , vermuthlich ein Pentaallylen,  $(5\text{C}_3\text{H}_4\text{O} - 5\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{20})$ . — Amylen wird durch Fluorbor sofort polymerisirt. Bei der Destillation erhält man neben unverändertem Amylen Diamylen und Triamylen zu etwa gleichen Theilen. War das Amylen möglichst trocken, so entsteht keine Fluoroxyborsäure (vergl. Landolph a. a. O.). — Resorcin wird durch Fluorbor verflüssigt. Die schwarze Substanz wird von Alkalien gelöst und durch verdünnte Salzsäure niedergeschlagen. Trocken erscheint der Niederschlag als ein ziegelrothes Pulver, aus welchem Aether Diresorcin,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O})$  auslöst; der in Alkohol und Aether wenig lösliche Rückstand stellt den Resorcinäther von Barth und Weidel dar:

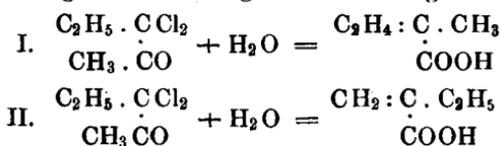
(HO . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . O . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . OH). — Ueber die Analyse der beschriebenen Verbindungen werden eingehende Mittheilungen gemacht. Erwähnt sei hier, dass beim Mischen der Lösungen von Natriumfluorborat und Chlorcalcium ein Niederschlag von Fluorcalcium entsteht und die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoff und Flusssäure sofort sauer wird.  $(\text{BF}_4\text{Na} + \text{CaCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{CaF}_2 + 2 \text{HF} + \text{HCl} + \text{NaCl} + \text{B}(\text{OH})_3)$ . Neutralisirt man durch Alkali, so erhält man sämtliches Fluor als Fluorcalcium.

Schertel.

Ueber Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole und haloïds substituierter Oxyde der Aethylenkohlenwasserstoffe, von Al. Faworsky (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 533—563). Bei den zum Theil in Gemeinschaft mit K. Desbout ausgeführten Versuchen wurde zunächst die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf disubstituirte Acetylene untersucht und die dabei entstehenden unsymmetrischen Dichlorketone mit Kaliumcarbonat behandelt, wobei unter eigenartiger Umlagerung in der Kohlenstoffkette Säuren der Akrylsäurereihe entstehen. Die unterchlorige Säure wurde in etwa 3-procentiger Lösung unter Eiskühlung und sorgfältigem Durchschütteln in kleinen Antheilen zu dem Dialkylacetylen gesetzt, so lange bis die Flüssigkeit gelb wurde und der Geruch der unterchlorigen Säure auf längere Zeit vorhanden blieb. Es schieden sich dabei schwere Oele ab, von denen gewisse Antheile der wässrigen Lösung noch mit Aether entzogen wurden; durch fractionirte Destillation unter vermindertem und dann unter gewöhnlichem Druck wurden die entstandenen Dichlorketone in reinem Zustande gewonnen. So entsteht aus Methyläthylacetylen  $\alpha$ -Dichlormethylpropylketon,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}:\text{C}.\text{CH}_3 + 2 \text{HClO} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Der Körper ist eine scharf riechende, bei 138° unter 756 mm Barometerstand siedende Flüssigkeit,  $d_{20} = 1.19519$ . Dass sie die angegebene Constitution hat, folgt daraus, dass sie mit Zink und Salzsäure zu Methylpropylketon reducirt wird und, mit Hydroxylamin längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, das Dioxim des Acetylpropionyls giebt. Neben dem  $\alpha$ -Dichlormethylpropylketon entsteht unter dem Einfluss der unterchlorigen Säure der durch fractionirte Destillation von jener Verbindung leicht zu trennende  $\alpha$ -Dichlorbutyraldehyd, indem durch die oxydirende Wirkung der unterchlorigen Säure zunächst eine  $\alpha$ -Ketonsäure sich bildet, welche dann Kohlensäure abspaltet:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2.\text{CO}.\text{COOH} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{CCl}_2.\text{COH} + \text{CO}_2$ . Löst man  $\alpha$ -Dichlormethylpropylketon durch Erwärmen am Rückflusskühler in 10procentiger Kaliumcarbonatlösung, so entsteht das der erkalteten Lösung durch Lignoïn leicht zu entziehende Durochinon (Schmp. 111°; *diese Berichte* 21, 1420), dessen Bildung aus dem als Zwischenproduct anzunehmenden Acetylpropionyl erfolgt ist:



Wird die vom Durochinon befreite alkalische Lösung angesäuert und mit Aether ausgezogen, so erhält man ein Gemenge zweier Säuren, welches mit Hilfe der Baryumsalze in Angelikasäure und  $\alpha$ -Aethylakrylsäure (Sdp. 181—182°; *diese Berichte* 23, 185) zerlegt wurde. Ihre Bildung erfolgt im Sinne folgender Gleichungen:

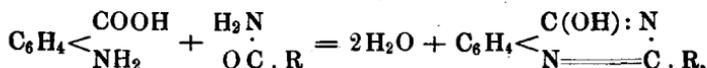


also durch merkwürdige Umlagerungen. — Methylpropylacetylen giebt mit unterchloriger Säure  $\alpha$ -Dichlormethylbutylketon, dessen Constitution aus der des  $\alpha$ -Dichlormethylpropylketons nach Analogie gefolgert wird. Es ist eine bei 162—164° unter 765 mm Barometerstand siedende Flüssigkeit;  $d_0^\circ = 1.1469$ . Unter dem Einfluss des Kaliumcarbonats entstand eine kleine Menge einer chinonartig riechenden, gelbe Dämpfe gebenden Flüssigkeit, welche zwischen 160—220° siedete, und daneben ein Säuregemenge, aus welchem  $\alpha$ -Propylakrylsäure abgeschieden wurde. — Dimethylacetylen giebt mit unterchloriger Säure  $\alpha$ -Dichlormethyläthylketon (Sdp. 113—114°,  $d_0^\circ = 1.2217$ ), und dieses giebt unter der Einwirkung von Kaliumcarbonat unter anderen, nicht näher untersuchten Verbindungen Methakrylsäure; ebenso erhält man aus unsymmetrischem Dichloraceton unter den gleichen Bedingungen Akrylsäure. Die bisher besprochenen Dichlorketone enthielten stets eine Methylgruppe am Carbonyl; um zu entscheiden, ob diese etwa für die Entstehung ungesättigter Fettsäuren unter dem Einflusse des Kaliumcarbonats maassgebend seien, wurde Aethylpropylacetylen mit unterchloriger Säure behandelt; dabei wurde in kleiner Menge eine zwischen 174—178° siedende Flüssigkeit gewonnen, welche die Zusammensetzung des erwarteten Dichlorketons besass; welche von den beiden möglichen Formeln  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCCl}_2\text{C}_3\text{H}_7$  ihr zukommt, wurde nicht untersucht; durch 48-stündiges Erhitzen mit Kaliumcarbonat entstand auch hier eine der Akrylsäure homologe Säure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  (Sdp. 215—218°). Ihre Menge erlaubte die Ausscheidung einer ihr etwa beigemischten isomeren Säure nicht; doch zeigt sich deutlich, dass die eigenthümliche Umlagerung von  $\alpha$ -Dichlorketonen in ungesättigte Fettsäuren ein ziemlich allgemeiner Vorgang sein dürfte.

Foerster.

**Synthesen von Chinazolinverbindungen**, von St. v. Niementowski (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 564—572). Schmilzt man An-

thranilsäure oder ihre Homologen mit Säureamiden zusammen, so bilden sie auch ohne Dazwischenkunft von Condensationsmitteln  $\delta$ -Oxychinazoline nach der Gleichung:



wobei unerörtert bleibt, ob nicht statt der Oxychinazoline die tautomere Form der  $\delta$ -Ketodihydrochinazoline auftritt. Die Temperatur, bei welcher der Vorgang verläuft bezw. zu Ende zu führen ist, liegt um so höher, mit je höher molekularen aliphatischen Säureamiden man arbeitet; Benzamid giebt kein Chinazolin. Bei Anwendung von Formamid genügt ein Erwärmen auf  $120^\circ$ , für Acetamid ein solches auf  $135$ — $155^\circ$ , und unter anderen Umständen muss man bis  $175$  und  $200^\circ$  gehen. Während in den ersten beiden Fällen die Reactionen glatt verlaufen und als die einfachsten der bisher bekannten Chinazolinsynthesen zu bezeichnen sind, ist dies weniger der Fall, wenn höhere Säureamide zumal mit Homoanthranilsäure in Wechselwirkung treten, da bei der höheren Reactionstemperatur die Säuren schon in Kohlensäure und aromatische Basen zerfallen, welche dann mit den Amidin in bekannter Weise sich umsetzen:  $\text{RNH}_2 + \text{R}'\text{CONH}_2 = \text{R}'\text{CO} \cdot \text{NHR} + \text{NH}_3$ . Nach der beschriebenen Reaction wurden dargestellt:  $\delta$ -Oxychinazolin (Schmp.  $212^\circ$ ; *diese Berichte* 18, Ref. 190; 26, 1349),  $\delta$ -Oxy-*m*-toluchinazolin (lange Nadeln vom Schmp.  $238^\circ$ ; *Journ. f. prakt. Chem.* 40, 11),  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -oxychinazolin (*diese Berichte* 20, Ref. 630),  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -oxy-*m*-toluchinazolin (*diese Berichte* 21, 1537),  $\beta$ -Aethyl- $\delta$ -oxychinazolin, feine weisse Nadeln vom Schmp.  $225^\circ$ ,  $\beta$ -Aethyl- $\delta$ -oxy-*m*-toluchinazolin, Schmp.  $240^\circ$ ,  $\beta$ -Isopropyl- $\delta$ -oxychinazolin, seidenglänzende Nadeln vom Schmp.  $224^\circ$ , und  $\beta$ -Isopropyl- $\delta$ -oxy-*m*-toluchinazolin, Nadeln vom Schmp.  $228^\circ$ . Die drei letztgenannten Körper entstanden nur in verhältnissmässig geringer Menge, neben ihnen bildeten sich als Hauptproducte der Einwirkung der betreffenden Amide auf Anthranilsäure oder Homoanthranilsäure Propionmetatoluid (Schmp.  $81^\circ$ ), Isobutyranilid (Schmp.  $104^\circ$ ) und Isobutyrimetatoluid (Schmp.  $85^\circ$ ). Von den Chinazolinen können sie auf Grund ihrer grösseren Löslichkeit in Alkohol, Aether oder Benzol durch mehrfaches Umkrystallisiren leicht getrennt werden. Schliesslich wird darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zu der Auffassung von Bischler und Muntendam (*diese Berichte* 28, 723)  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -oxy-*m*-toluchinazolin nicht aus *p*-Tolu- $\beta$ -methylmiazin durch Oxydation entstehen kann; die beiden Körper müssen verschieden sein, da jener von der *m*-Homoanthranilsäure sich ableitet, im letzteren Falle aber ein Abkömmling der *p*-Homoanthranilsäure auftreten müsste.

Foerster.

**Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese**, Hr. F. Stolz zur Antwort von R. v. Rothenburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 572 bis 574). Polemische, auf eine Mittheilung in *diesen Berichten* 28, 623 sich beziehende Bemerkungen.

Foerster.

**Isomeriefälle in der Pyrazolreihe**, Hr. L. Knorr zur Antwort von R. von Rothenburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 574 bis 577).

**Ueber chemische Aequivalenz**, von R. von Rothenburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 577—578). Beide Abhandlungen enthalten polemische Bemerkungen gegen eine Anzahl kürzlich von L. Knorr (*diese Berichte* 28, 688—719) veröffentlichter Mittheilungen. Neue Versuchsergebnisse werden nicht mitgetheilt.

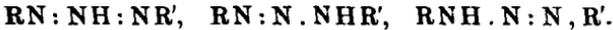
Foerster.

**Zur Kenntniss der Phtaleinschmelze**, von R. von Rothenburg (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 578—580). Gelegentlich seiner Polemik gegen Knorr (vergl. *diese Berichte* 28, 688) bemerkt Verf., dass die Phtaleinschmelze zum Nachweis von Dicarbonsäuren nicht einwandfrei sei, da, wie bekannt, fluoresceinartige Schmelzen auch z. B. aus Glykol oder Glycerin und Resorcin oder auch aus Resorcin allein erhalten werden. Sicherere Ergebnisse erzielt man mit der Rhodaminschmelze, da die sonst noch aus *m*-Amidophenol und Aldehyd entstehenden Pyronine leicht von den aus *m*-Amidophenolen und Dicarbonsäuren erhaltenen Rhodaminen zu unterscheiden sind.

Foerster.

**Ueber die Constitution der Diazobenzolverbindungen**, II. Abhdlg., von R. Walther (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 581—584). Es wird dargelegt, wie die vom Verf. aufgestellte Formel des Diazoamidobenzols  $C_6H_5N:NH:NC_6H_5$  (*diese Berichte* 28, Ref. 557) zu einer durchaus ungezwungenen Erklärung mancher bisher nicht leicht zu deutenden Erscheinungen führt; so giebt sie erwünschten Aufschluss über die von Meldola und Streatfield (*diese Berichte* 19, 3242 und 3243) beobachteten Thatsachen, dass *m*-Nitrodiazobenzol und *p*-Nitranilin denselben Diazoamidokörper geben wie *p*-Nitrodiazobenzol und *m*-Nitranilin, und dass dieser durch Spaltung mit conc. Salzsäure sowohl *m*-Nitranilin und *p*-Chlornitrobenzol als auch *p*-Nitranilin und *m*-Chlornitrobenzol gab. In der That ist nur ein Körper  $C_6H_4NO_2\overset{3}{N}\overset{1}{N}$ :  $NH:\overset{1}{N}:\overset{4}{NO_2}C_6H_4$  möglich, und da dieser an zwei verschiedenen, gleich leicht zugänglichen Stellen dem Angriffe der Salzsäure unterliegen kann, so vermag er in zwei Paare von Spaltungsproducten zu zerfallen. Andererseits giebt ein Diazoamidokörper obiger Formel beim Aethyliren eine Verbindung  $RN:N(C_2H_5):NR'$ ; diese unterscheidet sich von einer aus einer Diazoamidoverbindung und z. B. aus Aethylanilin entstehenden, welche die Constitution  $R.N:N.N(C_2H_5)R$  haben muss, dadurch, dass sie, den Thatsachen ent-

sprechend, mit Salzsäure zwei Paare von Spaltungsproducten, diese aber nur eins von solchen liefert. Aehnlich gewinnen nach der Formel des Verf. andere Erscheinungen an Verständlichkeit. Lässt man sie gelten, so treten drei Reihen isomerer Diazoamidverbindungen in Sicht:



Es wird sich darum handeln, Körper dieser Art darzustellen.

Foerster.

Hrn. Hantzsch's neueste Ansichten über Diazohaloide, von E. Bamberger (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 585—591). Es werden eine Anzahl Bedenken gegen die neuerdings von Hantzsch für seine Auffassung von den Diazohaloiden angeführten Gründe geltend gemacht.

Foerster.

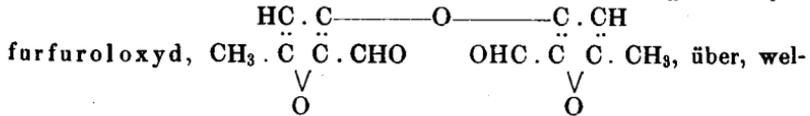
Ueber die Darstellung von Pinakonen durch Reduction aromatischer Ketone, von K. Elbs und K. Schmitz (*Journ. f. prakt. Chem.* 51, 591—592.) Bezüglich der Reducirbarkeit der Ketone zu Pinakonen hat sich folgende interessante Gesetzmässigkeit ergeben: In Eisessiglösung werden durch Zinkstaub bei 100° nicht reducirt die fetten Ketone und diejenigen aromatischen Ketone, bei denen die Carbonylgruppe mit keinem aromatischen Reste unmittelbar verknüpft ist. Die übrigen Ketone werden glatt in Pinakone verwandelt, und zwar verläuft die Reaction beim Acetophenon und seinen Homologen langsam, beim Benzophenon und seinen Homologen rasch. Man führt sie zweckmässig so aus, dass man eine Lösung des betreffenden Ketons in Eisessig allmählich mit dem Doppelten der berechneten Menge Zinkstaub versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Zinkstaub annähernd in Zinkacetat verwandelt war.

Foerster.

Ueber die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf die Eiweiss und Leim gebenden Substanzen, von W. Fabron (*Chem.-Ztg.* 19, 1000). Wurde reine thierische Haut mit 8-procentiger alkoholischer Natronlauge erwärmt, so geht fast Alles in Lösung, und der nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende, seifenleimartige Rückstand löst sich nahezu vollkommen in heissem Wasser. Wenn nun das Filtrat mit Salzsäure angesäuert wird, so entweichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, und der getrocknete Rückstand aus dieser Lösung giebt unter Zurücklassung von Kochsalz an absolutem Alkohol eine nach dessen Verdunstung als harte, spröde, ganz unkrystallisirbare Masse zurückbleibende Substanz ab. Diese ist schwefelfrei, hat den Charakter einer Säure und gab bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$  entsprechen würden. Da die Substanz sehr hygroskopisch ist, glaubt aber Verf., dass sie noch Wasser enthielt, und vermuthlich mit Schützenberger's



giebt der Aldehyd fast quantitativ Lävulinsäure, was nach der ihm beigelegten Constitution einfach erklärt wird. Mit dieser Formel stimmt auch die durch die Nachbarschaft der Aldehyd- und der Oxygruppe bedingte leichte Anhydrisirbarkeit des Oxymethylfurfurols überein. Lässt man ihn nämlich über Schwefelsäure stehen oder erhitzt man ihn stark, so geht er in das sehr beständige Methyl-



ches aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 112° krystallisirt, gegenüber Silberlösung und Fehling'scher Lösung hat es die Eigenschaften des Aldehyds bewahrt. Es giebt ein Anilid vom Schmp. 124°, und ein Hydrazon vom Schmp. 139°; es bildet nur ein Oxim (Schmp. 167—168°), welches nach dem Verhalten des Carbanilsäureesters wohl das Synaldoxim ist. Der beschriebene aus Lävulose oder Sorbinose mit grosser Leichtigkeit entstehende Aldehyd bildet sich kaum oder gar nicht aus Dextrose oder Lactose, unter dem Einfluss geringer Oxalsäuremengen, es scheint seine leichte Entstehung also mit dem Vorhandensein der Ketongruppe im Molekül der Hexosen zusammenzuhängen. Andererseits aber giebt Dextrose gleich dem Oxymethylfurfurol Lävulinsäure; möglicherweise entsteht auch hier als Zwischenproduct ein dem Oxymethylfurfurol ähnlicher Körper, der aber gegenüber der für die genannte Umwandlung anzuwendenden starken Säure sehr wenig beständig und daher in diesem Falle schwer zu fassen ist.

Foerster.

**Ueber die Zusammensetzung gewisser Petroleumöle und Raffinirrückstände,** von Ch. F. Mabery (*Americ. Chem. Journ.* 16, 83—93). II. Die Schwefelverbindungen im Ohio-Petroleum, von Ch. F. Mabery und A. W. Smith (S. 83—89.) Verff. vertheidigen ihre früher (*diese Berichte* 24, Ref. 456) gemachten Angaben gegenüber den Einwänden von Kast und Lagai (*Dingl. Journ.* 284, 69.) Sie führen den Nachweis an reinem Aethylsulfid, dass die Carius'sche Methode zur Bestimmung des Schwefels in derartigen Körpern geeignet ist; unverständlich scheint es ihnen, dass K. und L. bei der Heftigkeit der Reaction der betr. Schwefelverbindungen mit rauchender Salpetersäure offene Gefässe benutzen. Die Annahme von K. u. L., dass Verff. die aus schwefelsaurer Lösung des Oeles mit Blei- und Calciumcarbonat erhaltenen Niederschläge als sulfosaure Salze der Sulfide betrachten, bezeichnen sie als irrig. Von neuem bestätigen sie, dass auf Zusatz von alkoholischem oder wässrigem Quecksilberchlorid zu den schwefelhaltigen Fractionen des Ohio-Petroleums fassbare Producte erhalten werden, was K. u. S. niemals gelungen ist; letztere konnten hierbei nur eine Trübung des

Oeles beobachten. Verff. ziehen auch andere Oele in den Bereich ihrer Untersuchungen; auch diese geben Quecksilberverbindungen, welche beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff Oele mit hohem Schwefelgehalt liefern. Nach Allem ist es ihnen wahrscheinlich, dass das von K. u. L. zur Untersuchung verwandte Oel von ihrem Untersuchungsmaterial verschieden ist, da letzteres niemals mehr als 0.6 pCt. Schwefel enthielt, während jene Forscher ein Oel mit 1 pCt. Schwefel zu ihren Versuchen benutzten. Im Durchschnitt wird für das Ohio-Petroleum ein Schwefelgehalt von 0.55 pCt. angenommen. Die Ansicht, dass im Ohio-Petroleum Alkylsulfide als Hauptbestandtheil der Schwefelöle enthalten sind, wird aufrecht erhalten.

**III. Vorläufige Untersuchung des kanadischen Schwefel-Petroleums**, von Ch. F. Mabery (S. 89—93.) Das rohe Oel zeigte bei 20° das spec. Gew. 0.86, gab 0.98 pCt. Schwefel (nach Carius) und lieferte bei 250 mm Druck unterhalb 150° C. circ. 11 pCt., zwischen 150° und 300° 24 pCt. und über 300° 65 pCt. Das aus schwefelsaurer Lösung durch Zusatz von Wasser ausfallende Oel zeigte nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser  $d_{15} = 0.86$  und enthielt 9.94 pCt. Schwefel (nach Carius). Das beim Behandeln desselben mit Wasserdampf gewonnene Destillat bildet ein Oel mit einem Schwefelgehalt von 5.46 pCt.; der Destillationsrückstand hat  $d_{15} = 0.97$  und enthält 10.41 pCt. Schwefel. Ersteres destillirt unterhalb 200° ohne merkliche Zersetzung über, sein spec. Gew. bei 20° beträgt 0.82. Der niedrig siedende Theil des bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltenen Rückstandes wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Alle Fractionen gaben mit Quecksilberchlorid krystallinische oder klebrige Niederschläge. Das mit Wasserdampf übergehende Oel wurde unter vermindertem Druck destillirt. Die verschiedenen Fractionen absorbirten begierig Brom, ohne einen öligen Rückstand zu hinterlassen, wodurch die Abwesenheit eines gesättigten Kohlenwasserstoffs erwiesen ist. Das Oel wurde in 7 Fractionen von 32—170° bei 150 mm Druck zerlegt, deren Schwefelgehalt von 0.43 pCt. auf 13.93 pCt. stieg. Durch die Eigenschaft, sich mit Brom und Bromwasserstoff zu vereinigen, werden diese Oele als ungesättigte Kohlenwasserstoffe charakterisirt. Bei langem Stehen polymerisiren sich dieselben (vor allem die niedriger siedenden) leicht. Die Versuche werden in grösserem Maassstabe fortgesetzt. Lenze.

**Ueber zwei stereoisomere Hydrazone des Benzoïns**, von A. Smith und J. H. Ransom (*Americ. Chem. Journ.* 16, 107—116.) Bisher ist es nur gelungen, von den bekannten stereoisomeren Hydrazonen auf directem Wege das eine Isomere zu gewinnen, während das andere nur aus dem Ketonchlorid oder durch Umwandlung des ersteren erhalten wurde. Pickel (*Lieb. Ann.* 232, 229) und Vogt-Heer (*diese Berichte* 25, 637) beobachteten bei längerem Erhitzen von

Benzoïn und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung nur ein bei 155° schmelzendes Hydrazon, während Verff. bei 3—4 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad nach dem Erkalten und 12 stündigem Stehenlassen 2 Sorten von Krystallen erhielten, welche sie durch Umkrystallisiren aus Petroläther trennten. Ausser einem bei 158—159° schmelzenden Product ( $\alpha$ -Verbindung), das mit dem von Pickel dargestellten identisch ist, bildet sich ein Isomeres vom Schmp. 106° ( $\beta$ -Verbindung). Es zeigte sich, dass letztere durch längeres Kochen Zersetzung erleidet, weshalb sie auch den beiden genannten Forschern entgangen ist. Sie wird bequem dargestellt, wenn 20 g Benzoïn und 10 g Phenylhydrazin in 200 ccm 95 procentigem Alkohol 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden und das Gemisch 12 Stunden stehen bleibt. Es scheiden sich zuerst Krystalle der  $\beta$ -Verbindung ab, danach aus dem Filtrat durch kurzes Schütteln solche der  $\alpha$ -Verbindung. Will man nur die  $\beta$ -Verbindung gewinnen, so ist es zweckmässig, gleiche Moleküle von Benzoïn und Phenylhydrazin 3—4 Min. über freier Flamme ohne jedes Lösungsmittel zu erhitzen. In physikalischer Hinsicht sind die beiden Isomeren ähnlich. Sie bilden weisse, in reinem Zustande haltbare Nadeln, welche sich in warmem Petroläther und Alkohol und noch leichter in Benzol lösen. Aus heisser Essigsäure krystallisirt nur die  $\alpha$ -Verbindung, während sich die  $\beta$ -Verbindung daraus beim Eindampfen als Oel abscheidet. Letztere ist in allen diesen Agentien leichter löslich. Beide Isomeren sind unlöslich in Alkali und verdünnten Mineralsäuren; sie zeigen (nach der Raoult'schen Methode) in Benzollösung gleiche Molekulargrösse. Das Löslichkeitsverhältniss der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Verbindung bei 20° in absolutem Alkohol ist 1 : 4. Beide Verbindungen geben bei Einwirkung von 1 Mol. Benzaldehyd auf 2 Mol. Hydrazon eine bei 215—216° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung  $C_{47}H_{36}N_4$ , welche sich gemäss der Gleichung bildet:



Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen in essigsaurer Lösung mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin gaben beide Hydrazone das bei 225° schmelzende Diphenylhydrazon des Benzils. Die Umwandlung der  $\beta$ -Modification in die  $\alpha$ -Modification gelang durch mehrstündiges Kochen von 1 Mol.  $\beta$ -Benzoïnhydrazon mit 2 Mol. Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, während die umgekehrte Umwandlung den Verff. bisher noch nicht gelungen ist.

Lenze.

**Ueber die Einwirkung von Benzolsulfosäure auf Kaliumjodid**, von J. H. Kastle und H. H. Hill (*Americ. Chem. Journ.* 16, 116—122). Verff. erhalten durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Kaliumjodid und Benzolsulfosäure in wenig Wasser eine Substanz, welche sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit in dunklen,

metallglänzenden Krystallen absetzte. Sie geben ihr die Formel  $(C_6H_5SO_3K)_5KJ \cdot J_5$  und bezeichnen sie als Kaliumbenzolsulfoperoxid. Die Verbindung wird auch gewonnen, wenn man benzolsulfosaures Kalium in möglichst wenig Wasser löst und hiermit eine Lösung von Jod in Jodkalium mischt. In dem Peroxid sind 5 Atome Jod lose, eines fester gebunden. In ähnlicher Weise, wie eben erwähnt, lässt sich ein Natrium- und Baryumsalz darstellen. — Die Untersuchung wird mit anderen organischen Sulfosäuren fortgesetzt.

Lenze.

---

### Physiologische Chemie.

Ueber die Zweckmässigkeit von Injectionen mit Oxysparteïn vor Anwendung der Chloroformnarkose, von P. Langlois und G. Maurange (*Compt. rend.* 121, 263—266). Durch eine grosse Anzahl praktischer Versuche haben Verff. festgestellt, dass durch vorherige Injectionen von Sparteïn oder Oxysparteïn in Verbindung mit Morphin die Chloroformnarkose sehr günstig beeinflusst wird. Die Narkose tritt sehr rasch ein und kann durch wenig Chloroform lange aufrecht erhalten werden. Der Herzschlag ist regelmässig und ziemlich kräftig.

Täuber.

---

### Analytische Chemie.

Ueber die quantitative Bestimmung geringer Mengen Arsens, von A. Carnot (*Compt. rend.* 121, 20—22). Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Arsens geben wenig befriedigende Resultate, wenn es sich, wie beispielsweise bei den Mineralwässern, um sehr kleine Mengen Arsen handelt. Sehr befriedigende Ergebnisse hat dagegen dem Verf. in diesem Falle eine von ihm ausgearbeitete Methode geliefert, die auf folgendem Princip beruht: Das Arsen wird als Schwefelarsen gefällt, das in dem Niederschlage als Tri- oder Pentasulfid enthaltene Arsen wird durch Digestion mit Ammoniak in Lösung gebracht, der dabei gleichzeitig in Lösung gegangene Schwefelwasserstoff wird durch Silbernitrat gefällt, und durch Zufügung von Wasserstoffsperoxyd wird alles vorhandene Arsen in die Form von