

Verhältniss, in welchem sich Sauerstoff und Wasserstoff mit einander zu Wasser verbinden. So wurde als Mittel aus 21 Versuchen festgestellt  $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190 \pm 0.000015$  und  $\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018$ , daher  $O : H = 15.8690 \pm 0.0022$ . Dieser Werth stimmt sehr nahe überein mit dem aus den gasvolumetrischen Bestimmungen von Cooke und Richard, Rayleigh und Scott und von Morley zu berechnenden mittleren Werthe  $O : H = 15.87$ , und entfernt sich wenig von dem Mittel der bei der Oxydation des Wasserstoffs mit Kupferoxyd bei den neueren Untersuchungen von Noyes, von Dittmar und Hendersen und von Leduc gefundenen Zahlen, nämlich dem Werthe 15.878.

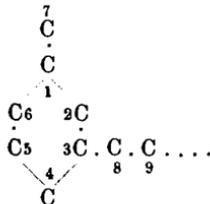
Foerster.

## Organische Chemie.

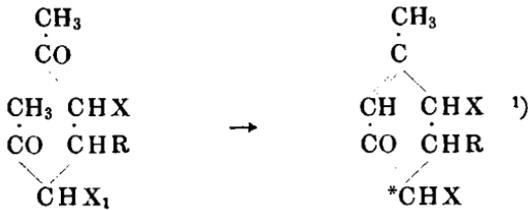
**Synthesen in der Campher- und Terpenreihe**, von E. Knoevenagel (*Lieb. Ann.* 288, 131—172). Ueber die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Synthesen, bei welchen 1.5-Diketone und 1.3-Diketocyclohexanderivate das Ausgangsmaterial bilden, sind kurze Mittheilungen bereits in *diesen Berichten* (26, 1085, 1951; 27, 2337; s. auch ebend. 3019; 28, 2044) erschienen. An dieser Stelle sei zum leichteren Verständniss Folgendes den experimentellen Einzelheiten vorausgeschickt:

I. Die 1.5-Diketone gehen durch Wasserabspaltung (vergl. Knoevenagel, diesen Band, Ref. 82) in Cyclohexenone ( $\Delta_2$ -Keto-R-hexene)<sup>1)</sup> über:

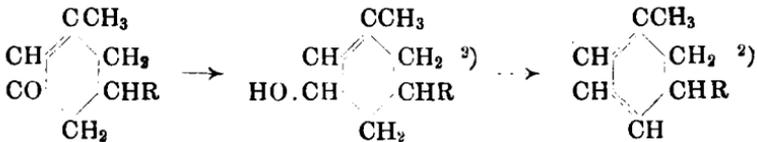
<sup>1)</sup> Die Stellungenbezeichnung geschieht durch Zahlen nach Maassgabe des Schemas:



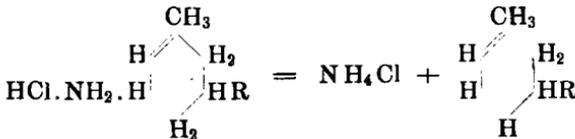
und zwar gelten die Zahlen nicht bloss für die Kohlenwasserstoffe, sondern auch für die übrigen von ihnen derivirenden Körperklassen (Alkohole, Ketone, Säuren u. s. w.). Demzufolge werden die früher als  $\Delta_2$ -Keto-R-hexene bezeichneten Körper nunmehr Cyclohexenone — im Speciellen z. B. 3.5-Dimethyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen, jetzt Dimethyl-1.3- $\Delta_6$ -cyclohexenon — zu nennen sein.



(X, X<sub>1</sub> = negative Gruppe, hier = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R = H oder Alkyl). Das H am gestrichelten C ist durch Alkyl ersetzbar, so dass Trialkylhexenone erhältlich sind. Die Hexenone werden reduziert zu Cyclohexenolen (Tetrahydrophenolen), welche in Aether und Ester übergeführt und durch Pentachlorphosphor in das Chlorid verwandelt werden und sich durch Wasserabspaltung mittels Phosphorpentoxyd in Dihydrokohlenwasserstoffe überführen lassen, z. B.



Dieselben Dihydrokohlenwasserstoffe können ferner durch Abspaltung von HCl mittels Chinolin aus Halogenocyclohexenolen, sowie durch Reduction der Dihydrromonochlorbenzole (*diese Berichte* 27, 3019), endlich durch Destillation der früher (*ebend.* Ref. 659) beschriebenen Chlorhydrate, z. B.



erhalten werden. — Experimentelle Einzelheiten: Tetrahydro-*m*-kresol (Methyl-1-cyclohexenol-5) schmeckt stechend, dann kühlend, ist dickflüssig, siedet bei 175—176°, schwer löslich in Wasser, zeigt  $d_{15}^{\circ} = 0.9320$ ,  $n_D^{15} = 1.4695$  und giebt mit Phenylcyanat ein Urethan vom Schmp. 90°. — Tetrahydro-1.3.5-xylenol (Dimethyl-1.3-cyclohexenol-5), dickflüssig, zeigt Sdp. 83° resp. 187° bei 15 resp. 760 mm,  $d_{15}^{\circ} = 0.9056$  und  $n_D^{20.5} = 1.4359$ , liefert ein Dibromid in Nadeln vom Schmp. 148° (neben einem öligen Stereoisomeren?), ein Acetylderivat C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> vom Sdp. 195—196°, ein Urethan (mittels Phenylcyanat) in Nadeln vom Schmp. 107°, ferner ein Chlorid C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>Cl, welches bei 80—85° [25 mm] unter geringem Zerfall, und ein Jodid

<sup>1)</sup> Ueber andere eventuell in Betracht kommende Schemata vergl. das Orig. S. 134—135.

<sup>2)</sup> Siehe Note 1.

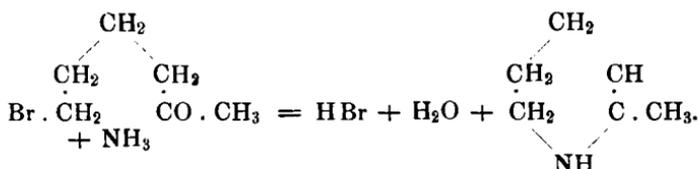
$C_8H_{13}J$ , welches bei 110—115° [25 mm] unter geringerem Zerfall siedet. — Tetrahydro-1.3.5-carvacrol (Methyl-1-isopropyl-3-cyclohexenol-5) vom Sdp. 112°, 125°, 150°, 224° bei 14, 22, 65, 760 mm Druck,  $d_{15} = 0.9090$ ,  $n_D^{15} = 1.4684$ , riecht pfefferminzartig, und liefert ein Acetat vom Sdp. 228°, einen Methyläther vom Sdp. 122° [40 mm], ein Chlorid vom Sdp. 99—100° [22 mm] und ein Bromid vom Sdp. 138° [24 mm]. — *m*-Isobutyltetrahydro-*m*-kresol (Methyl-1-isobutyl-3-cyclohexenol-5) vom Sdp. 127—129° [20 mm], 119° [10 mm],  $d_{21.5} = 0.8909$ ,  $n_D^{21.5} = 1.4614$ ; das Acetylderivat siedet bei 132—134° [18 mm], der Methyl- resp. Isopropyläther bei 112° [9 mm] resp. 116° [10 mm]. — *m*-Hexyltetrahydro-*m*-kresol (Methyl-1-hexyl-3-cyclohexenol-5), Sdp. 147—149° [20 mm],  $d_{21.5} = 0.8840$ ,  $n_D^{21.5} = 1.4617$ ; sein Acetyl- resp. Methyl- resp. Isopropylderivat sieden bei 154—156° [22 mm] resp. 135—136° [10 mm] resp. 138—139° [10 mm]. — Dihydrotoluol, Sdp. 106 bis 107°,  $d_{15} = 0.8088$ ,  $n_D^{15} = 1.4460$ ; zeigt lauchartigen, zugleich an Ligroin und Benzol erinnernden Geruch. — Dihydro-*m*-xylol, Sdp. 123°,  $d_{20.5} = 0.7948$ ,  $n_D^{20.5} = 1.4416$ , verharzt leicht, gleich dem vorigen, und wird gleich seinem Isomeren (Wallach, *diese Berichte* 23, Ref. 642) durch Salpetersäure zu Trinitro-*m*-xylol vom Schmp. 180 bis 181°. — Dihydro-*m*-cymol (Methyl-1-isopropyl-3-cyclohexadien), Sdp. 170—172°,  $d_{15.5} = 0.8170$ ,  $n_D^{15.5} = 1.4564$ , liefert ein Nitroschloridderivat vom Schmp. 150° und giebt als Dibromid mit Chinolin behandelt nicht ganz reines *m*-Cymol. — Methyl-1-isobutyl-3-cyclohexadien, Sdp. 185°,  $d_{21.5} = 0.8089$ ,  $n_D^{21.5} = 1.4501$ , wird nitriert zu 2.4.6-Trinitroisobutyltoluol vom Schmp. 124° (nach Moschus riechend). — Methyl-1-hexyl-3-cyclohexadien, Sdp. 228—230°,  $d_{21.5} = 0.8216$ ,  $n_D^{21.5} = 1.4562$ , giebt nitriert ein bei 131° schmelzendes 2.4.6-Trinitro-*m*-hexyltoluol von schwachem Moschusgeruch.

II. Phenyl-5-cyclohexandion-1-3 (Phenyldihydroresorcin) wird, wie bereits mitgeteilt (*diese Berichte* 27, 2341), reducirt zum entsprechenden Phenyl-5-cyclohexandiol-1-3; dies zerfällt durch Phosphorpenoxyd in  $2H_2O$  und ein Dihydrodiphenyl vom Schmp. 66—66.5°. — 5-Methyl-4.6-dicarboxäthyl-1.3-diketohexan lässt sich sowohl aus Aethylidenacetessigester und Malonsäureester (l. c.), wie aus Aethylidenmalonester und Acetessigester mit Natriumalkoholat condensiren und liefert durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung *m*-Methyldihydroresorcin,  $CH_2 < \begin{matrix} CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_3$  (aus Wasser in Spiessen vom Schmp. 125—126°), welches in seinen Eigenschaften dem Dihydroresorcin von Merling (*diese Berichte* 27, Ref. 112) ähnelt, ein Dioxim vom Schmp. 155° liefert und mit Form-

aldehyd Nadelchen vom Schmp. 152—153° (offenbar Methylenebisdi-hydroresorcin) giebt.

Gabriel.

**Synthese vierfach hydrirter Pyridinderivate und Ueberführung derselben in Piperidinverbindungen**, von A. Lipp (*Lieb. Ann.* 289, 173—253). Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind bereits in *diesen Berichten* 18, 3275; 25, 2190, 2197 mitgetheilt worden. Die Synthese wird in der Weise ausgeführt, dass man aus Natracetessigester und Trimethylenbromid Brompropylacetessigester,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Br})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , bereitet, diesen zu *n*-Acetobutylalkohol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ , durch Kochen mit Salzsäure verseift, letzteren durch Bromwasserstoff in  $\omega$ -Brombutylmethylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4\text{Br}$ , verwandelt und dann mit Ammoniak (resp. Aminen) zu Tetrahydropyridinbasen umsetzt, z. B.:



Die Basen gehen durch Reduction in Piperidinabkömmlinge über. — Zur Ergänzung der früheren Angaben seien folgende Einzelheiten angeführt. *n*-Acetobutylalkohol (Hexan-2.6-ketol) siedet bei 112—113° [15 mm]; bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt er zwischen 155—157°, zerfällt aber dabei in sein Anhydrid,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , und Wasser, die sich im Destillat allmählich wieder zum Alkohol vereinigen. Das Anhydrid,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{O}$  (= Methyldehydrohexon von Perkin, *diese Berichte* 19, 2557) siedet bei 106 bis 107° [720 mm], hat  $d_0^{20} = 0.93233$  und vereinigt sich mit Phenylhydrazin zum Hydrazon des Acetobutylalkohols,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2$  (Oel). Der Acetobutylalkohol liefert ein Ketoxim,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})(\text{CH}_2)_4\text{OH}$  (Syrup), ein Acetat vom Sdp. 231—233° [713 mm], eine krystallinische Natriumbisulfitverbindung und ein Benzoat (flüssig). —  $\omega$ -Brombutylmethylketon: Siedep. 214—215° [720 mm],  $d_0^{20} = 1.34959$ . —  $\Delta_2$ -Tetrahydropicolin: Sdp. 131—132° [716 mm],  $d_0^{20} = 0.9133$ , liefert das Thiocarbamat,  $\text{CS}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N})_2$ , vom Schmp. 109—110° und wird durch Benzoylchlorid und Natronlauge aufgespalten zu Benzoylamidobutylmethylketon,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COCH}_3$  (Nadeln vom Schmp. 75—76°), dessen Oxim,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ , (Nadeln) bei 87° schmilzt. — *n*-Methyl- $\Delta_2$ -tetrahydropicolin: Sdp. 145—146° [720 mm],  $d_0^{20} = 0.95105$ , liefert ein Pikrat (Schmp. 159—160°) und giebt bei der Oxydation Bernsteinsäure. — *n*-Phenyl- $\Delta_2$ -tetrahydropicolinbromhydrat entsteht aus Anilin

und Brombutylmethylketon; aus diesem Salz wird durch Alkali entgegen der früheren Angabe (*diese Berichte* 25, 2196) nicht die zugehörige Base, sondern unter Ringsprengung und Wasseraufnahme Phenylamidobutylmethylketon,  $C_6H_5NH.(CH_2)_4COCH_3$ , vom Schmp. 54—55° erhalten; letzteres bildet ein Platinsalz (Zersetzungspunkt 200—202°), ein Pikrat (Schmp. 124—125°), ein Oxim (Blättchen vom Schmp. 68—69°) und ein Hydrazon (Oel) und wird in saurer Lösung durch Zinn zu *n*-Phenyl- $\alpha$ -methylpiperidin, in alkoholischer Lösung durch Natrium zu *n*-Phenylamidobutylmethylcarbinol,  $C_6H_5NH.(CH_2)_4CH(OH)CH_3$ , Nadelchen vom Schmp. 44—45°, Sdp. 320—322° [720 mm], reducirt; *n*-Phenyl- $\alpha$ -methylpiperidin,  $C_6H_{12}NC_6H_5$ , siedet bei 256.5—257° [710 mm]; sein Platinsalz zersetzt sich bei 212° und sein Pikrat schmilzt bei 167—168°. — *n*-Dimethylamidobutylmethylketon,  $(CH_3)_2N.(CH_2)_4.COCH_3$  (= Dimethylacetobutylamin, l. c. 2196), hat  $d_4^{20} = 0.8785$  und Sdp. 194—195° [720 mm]; sein Pikrat schmilzt bei 99—100°, sein Oximchlorhydrat bei 138—140°.

Gabriel.

**Ueber einige Derivate der Bromide mit drei Atomen Kohlenstoff**, von R. Lespieau (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 629—632). 1.2.3-Tribrompropen,  $CHBr: CBr.CH_2Br$  (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 583). Die Verbindung stellt eine die Augen stark reizende Flüssigkeit dar, welche unter 10 mm Quecksilberdruck bei 89—90° siedet, unter Atmosphärendruck aber nicht unzersetzt destillirt. — 1.3-Dibrompropin,  $CBr:C.CH_2Br$  farblose Flüssigkeit von penetrantem Geruche, unter 15 mm Quecksilberdruck bei 52—55° siedend. Sie wird durch Einwirkung von trockenem Kalihydrat auf die vorher genannte Verbindung erhalten. — 1.3.3-Tribrompropinoxymethan,  $CH_2Br.CBr_2.CH_2OCH_3$  wird erhalten durch Bromiren des von Reboul dargestellten 2-Brompropinoxymethan,  $CH_2: CBr.CH_2OCH_3$ . Es ist ein flüssiger farbloser Aether von campherartigem Geruche und dem spec. Gew. 2.229. Er wird mit Hilfe flüssiger Kohlensäure zum Erstarren gebracht. Unter 35 mm Quecksilberdruck siedet er bei 118—119°. 1.2-Dibrompropinoxymethan,  $CHBr: CBr.CH_2OCH_3$  wird aus der vorher beschriebenen Verbindung gewonnen, wenn man dieselbe mit Methoxydnatrium behandelt. Der Aether ist eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.903, welche unter Atmosphärendruck bei 175—177° siedet und durch Zinkstaub in Propinoxymethan verwandelt wird. Er nimmt nur schwierig Brom auf. Neben einer geringen Menge eines krystallinischen Körpers entsteht vermuthlich das flüssige Additionsproduct  $CHBr_2CBr_2CH_2OCH_3$ . — 1-Brompropinoxymethan,  $CBr:C.CH_2OCH_3$ , durch langsame Einwirkung trockenen Aetzkalis auf Dibrompropinoxymethan erhalten, siedet unter Atmosphärendruck bei 125—126°. Farblose leicht bewegliche Flüssigkeit.

Schertel.

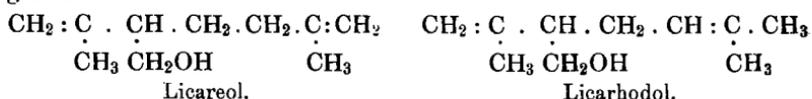
**Ueber die Vulkanisirung von Kautschuk**, von C. O. Weber (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 14, 436—443). Eine frühere Untersuchung des Verf. über Vulkanisirung von Kautschuk mit Chlorschwefel hat ergeben, dass sich die beiden Körper zu Additionsproducten vereinigen, welche eine Reihe darstellen, als deren Endglieder  $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$  und  $(C_{10}H_{16})_{10}S_2Cl_2$  erscheinen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Einwirkung von Bromschwefel und Jodschwefel auf Kautschuk untersucht. Die geringere Beständigkeit dieser Verbindungen ruft complicirtere Reactionen hervor.

Schertel.

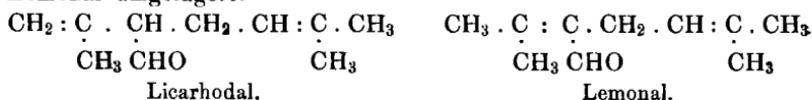
**Ueber eine Art der Zersetzung einiger organischer Amide**, von O. de Coninck (*Compt. rend.* 122, 34—35). Verf. hat seine Untersuchungen über die Einwirkung von Hypochloriten auf stickstoffhaltige organische Substanzen (*diese Berichte* 28, Ref. 33) fortgesetzt und gefunden, dass Benzamid, Phtalimid, Salicylamid, Amidoazobenzol, *p*-Amidophenol und Urethan, theils bereits bei gewöhnlicher Temperatur, theils erst in der Wärme, unter Stickstoffentwicklung zersetzt werden. Bezanilid, Hydrobenzamid, salzsaures Anilin, *o*-Amidophenol und Azobenzol entwickeln dagegen auch in der Wärme keinen Stickstoff.

Täuber.

**Ueber die von den isomeren Alkoholen  $C_{10}H_{18}O$  abgeleiteten Aldehyde**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 84—86). Wie kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 88 f.) gezeigt worden ist, enthält das aus dem Lemongrasöl gewonnene Lemonal drei isomere Aldehyde, deren Semicarbazidverbindungen beschrieben wurden. Es hat sich nun gezeigt, dass die aus dem Licareol, dem Licarhodol und dem Lemonol durch Oxydation hergestellten Aldehyde sämmtlich die erwänten drei Semicarbazidverbindungen liefern und zwar in annähernd übereinstimmenden Mengenverhältnissen, dass somit alle diese Aldehyde Gemische identischer Verbindungen sind. Das Licareal ist bisher nicht erhalten worden, weil unter dem Einfluss des Chromsäuregemisches das Licareol zunächst in das isomere, rechtsdrehende Licarhodol umgelagert wird. Schon verdünnte Schwefelsäure bewirkt diese Umlagerung, die derjenigen des Eugenols in Isoeugenol zu vergleichen ist:



Während das Licarhodol, dessen Siedepunkt höher liegt, als der des Licareols, gegen verdünnte Schwefelsäure beständig ist, wird das daraus gewonnene Licarhodol durch die Schwefelsäure in das isomere Lemonal umgelagert:



Diese Umwandlung ist nicht umkehrbar, und das Licarhodol, welches unter den Oxydationsproducten des natürlichen Lemonols (Geraniol) aus *Andropogon schoenanthus* gefunden wird, verdankt seine Entstehung linksdrehendem Licarhodol, welches in dem Oel enthalten ist. Das aus Citronenöl erhaltene Citral liefert fast ausschliesslich das bei 135° schmelzende Semicarbazon des Lemonals, daneben in geringer Menge die Licarhodolverbindung vom Schmp. 171°. Citronellal ist hiernach nicht in dem Citral aus Citronenöl enthalten.

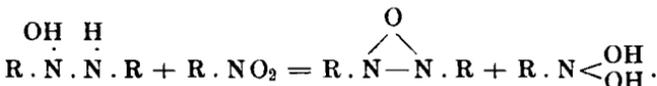
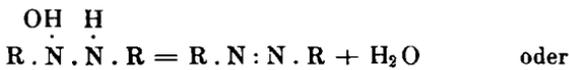
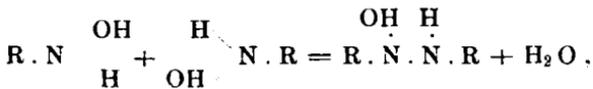
Täuber.

**Die alkalische Reduction des *m*-Nitranilins**, von R. Meldola und E. R. Andrews (*Journ. Chem. Soc.* 69, 7—13). Durch Reduction von *m*-Nitranilin mit alkalischer Zinnlösung wird Di-*m*-diamidoazoxybenzol erhalten. Das Rohproduct enthält immer schwer zu entfernende Verunreinigungen. Die reine Verbindung krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmp. 146—148°; sie ist eine starke Base, die sich in allen Mineralsäuren leicht löst. Das salzsaure Salz wird durch überschüssige Salzsäure leicht und vollständig gefällt. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 254°; das Bisazimid bei 85—86°, bei höherer Temperatur explodirt es. Das Diamidoazoxybenzol lässt sich in normaler Weise diazotiren und mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen combiniren. Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung, der man Natronlauge (nicht Kalilauge) zugesetzt hat, kann man die Azoxyverbindung in die Azoverbindung überführen. Letztere krystallisirt man am Besten aus heissem Wasser um, man erhält sie so in orangefarbigem Nadeln vom Schmp. 150—151°. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 272°, die Dibenzoylverbindung bei 284—285°. Charakteristisch durch seine Schwerlöslichkeit ist das oxalsaure Salz. Ersatz der Amidgruppen durch Jod mittels der Diazoreaction führt zu dem von Gabriel beschriebenen *m*-Dijodazobenzol. Die Darstellung von Azofarbstoffen durch Diazotirung der Base und Combination der Tetrazoverbindung mit Phenolen und Aminen gelingt ohne Schwierigkeit, dagegen ist die Base, was wegen ihrer Beziehungen zum *m*-Phenylendiamin vielleicht zu erwarten war, nicht fähig, sich ihrerseits mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zu koppeln.

Täuber.

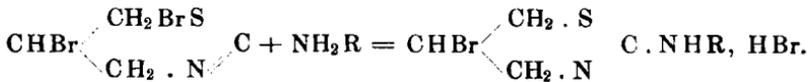
**Bemerkungen über die Reduction von Nitroverbindungen**, von R. Meldola (*Journ. Chem. Soc.* 69, 13—17). Meldola stellt die Hypothese auf, dass bei allen Reductionen von Nitroverbindungen die Nitrogruppe intermediär in den Hydroxylaminrest übergehe, indem zuerst durch Anlagerung von Wasserstoff an die Nitrogruppe das hypothetische Dihydroxylamin gebildet wird, das dann durch weitere Reduction in den Hydroxylaminabkömmling umgewandelt wird, nach den Gleichungen:  $R \cdot NO_2 + H_2 = R \cdot N \begin{matrix} OH \\ < \\ OH \end{matrix}$  und

$R \cdot N < \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} + H_2 = R \cdot N < \begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix} + H_2O$ . Unter geeigneten Bedingungen bleibt hier die Reaction stehen. Bei Anwendung energischer Reductionsmittel aber wird auch die zweite Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt, während unter anderen Bedingungen, hauptsächlich bei Gegenwart von Alkalien, eine Art Condensation eintritt, unter Bildung von Azo- oder Azoxyverbindungen. Intermediär würde hier ein Derivat des hypothetischen Oxyhydrazins  $NH_2 \cdot NH(OH)$  entstehen. Diese Verbindung würde dann durch Wasserabspaltung in die Azoverbindung, oder unter dem Einfluss noch vorhandener Nitroverbindung in Azoxyverbindung übergehen, wie es folgende Gleichungen darthun:



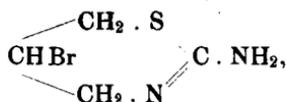
Täuber.

Die Chemie des Dibrompropylthiocarbimids und die Einwirkung von Brom und von Jod auf Allylthioharnstoff, von A. E. Dixon (*Journ. Chem. Soc.* 69, 17 — 36). Schon vor einigen Jahren (*diese Berichte* 25, Ref. 677) machte Dixon eine Mittheilung über Dibrompropylthiocarbamid, insbesondere über sein Verhalten gegen Anilin, mit welchem nicht das erwartete Dibrompropylphenylthiocarbamid gebildet wird, sondern ein Reactionsverlauf eintritt, der durch folgende Gleichung gedeutet wurde:

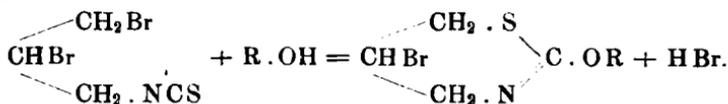


Da die Eigenschaften der Verbindung die Vermuthung nahe legten, dass die aus Brom und Allylthioharnstoff gewonnene, und in der Literatur als Dibrompropylthioharnstoff bezeichnete Verbindung mit Unrecht diese Bezeichnung führe, dass diese Verbindung vielmehr analog der aus Dibrompropylthiocarbimid und Anilin erhaltenen constituirt sei, so wurde sowohl die Einwirkung von Ammoniak auf Dibrompropylthiocarbimid einer genauen Untersuchung unterworfen, wie auch die alten Angaben über die Addition von Brom an Allylthioharnstoff controllirt. Es zeigte sich nun, dass nach beiden Methoden ein und dasselbe Product erhalten wird. Die von Maly als Dibrompropylthioharnstoff aufgefasste Verbindung ist das bromwasser-

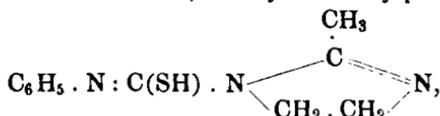
stoffsäure Salz einer Base,  $C_4H_7N_2SBr$ , die durch Alkalien als Oel in Freiheit gesetzt wird, und die sich eben auch durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dibrompropylthiocarbimid gewinnen lässt. Die Base wird so constituirt angenommen:



was mit einer schon vor längerer Zeit (*diese Berichte* 22, 1145) von Gabriel ausgesprochenen Vermuthung im Einklang steht. Jod zeigt ein dem Brom analoges Verhalten gegen Allylthioharnstoff, während es mit Allylthiocarbimid nicht zu reagiren scheint. Die Umsetzung des Dibrompropylthiocarbimids mit Basen ist noch mit *p*- und *o*-Toluidin,  $\beta$ -Naphthylamin, Monomethylanilin und Piperidin versucht und durchgeführt worden. Die dabei entstandenen Basen wurden, mit Ausnahme der Piperidinverbindung, sämmtlich krystallisirt erhalten. Durch Erhitzen von Dibrompropylthiocarbimid mit Alkoholen unter Druck werden ebenfalls Brompenthiazolinderivate erhalten, nach der allgemeinen Gleichung:



Die mit Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol gewonnenen Verbindungen bilden Krystalle, die sämmtlich bei ungefähr  $96^\circ$  schmelzen. — Durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Phenylsenföhl und  $\mu$ -Methylimidazolin ist schliesslich noch  $\mu$ -Methylimidazolylphenylthioharnstoff,



eine bei  $173 - 174^\circ$  schmelzende Verbindung, und aus *o*-Tolylsenföhl die homologe Verbindung vom Schmp.  $159^\circ$  dargestellt worden.

Täuber.

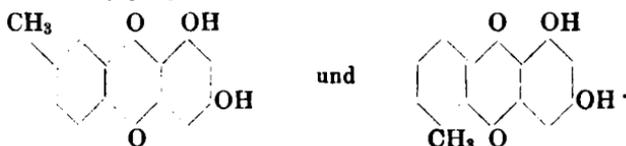
**Studien über die Terpene und verwandte Verbindungen. Neue Derivate aus  $\alpha$ -Dibromcampher**, von M. O. Forster (*Journ. Chem. Soc.* 69, 36—60). Während aus dem  $\beta$ -Dibromcampher durch Nitrirung ein Nitro- $\beta$ -Dibromcampher, Schmp.  $130^\circ$ , erhalten worden ist, ist die Nitrirung des isomeren  $\alpha$ -Dibromcamphers bisher nicht gelungen. Verf. hat die Nitrirung des  $\alpha$ -Dibromcamphers von Neuem versucht unter Anwendung von möglichst starker, rauchender Salpetersäure, ist dabei aber auch nicht zu einer Nitroverbindung gelangt, sondern zu einer stickstofffreien Substanz, welche die Formel  $C_{10}H_{14}Br_2O_2$  besitzt und »*Dibromcampholid*« genannt wird. Die Verbindung ist ein Lacton; sie krystallisirt

in langen Nadeln vom Schmp. 152°, wird durch kalte, concentrirte Schwefelsäure nicht verändert und verhält sich ferner indifferent gegen Phenylhydrazin, Anilin, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid und Hydroxylamin. Durch Alkalien wird das Dibromcampholid leicht angegriffen, und zwar wird durch alkoholisches Kali eine Verbindung  $C_{10}H_{14}O_3$  gebildet, die durch Kochen mit einer Lösung von Baryumhydroxyd in die bei 203° schmelzende Säure  $C_{10}H_{16}O_4$  umgewandelt wird. Durch gelinde Reductionsmittel wird dem Dibromlacton nur 1 Bromatom entzogen, gleichzeitig aber wird der Lactonring gesprengt und eine ungesättigte Monobromcarbonsäure  $C_{10}H_{15}BrO_2$  gebildet. Letztere, die »*Bromcamphorensäure*« genannt wird, besitzt stark saure Eigenschaften und den Schmp. 159°; sie absorbiert Brom und geht dabei in ein Dibromlacton über, das wahrscheinlich durch Austritt von HBr aus einer intermediär entstandenen Tribromcarbonsäure gebildet wird. Dieses Verhalten, sowie die Thatsache, dass die Monobromcarbonsäure durch concentrirte Schwefelsäure in ein isomeres Lacton »*α-Monobromcampholid*« umgewandelt wird, machen es wahrscheinlich, dass die Säure eine  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säure ist. Das neue Lacton besitzt den Schmp. 93—94°, ist eine gesättigte Verbindung und wird durch rauchende Salpetersäure nicht verändert, während die isomere Säure, aus welcher es entstanden ist, leicht nitriert wird. Durch andauernde Behandlung mit Natriumamalgam wird die Säure  $C_{10}H_{15}BrO_2$  in die bromfreie Säure  $C_{10}H_{16}O_2$  »*Camphorensäure*«, Schmp. 161°, übergeführt, die auch den Charakter einer  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säure besitzt. Sie wird durch Brom in ein Monobromlacton »*β-Monobromcampholid*« vom Schmp. 62° umgewandelt. Dieses Lacton ist mithin isomer mit dem aus der Monobromcarbonsäure direct erhaltenen. Die bromfreie Säure  $C_{10}H_{16}O_2$  geht durch conc. Schwefelsäure auch in ein isomeres Lacton »*Campholid*«, Schmp. 176—177°, über, welches mit Campher grosse Aehnlichkeit besitzt, und aus welchem eine Säure  $C_{10}H_{18}O_3$ , Schmp. 179°, erhalten wurde. Die beschriebenen Lactone und ungesättigten Säuren sind sämmtlich optisch activ; auch hier zeigt sich, dass die Ringschliessung stets von einer wesentlichen Aenderung des Drehungsvermögens begleitet ist. Verf. knüpft theoretische Betrachtungen an seine experimentellen Ergebnisse, die nach seiner Ansicht mit der Tiemann'schen Campherformel (*diese Berichte* 28, 2182) nicht recht in Einklang zu bringen sind. Täuber.

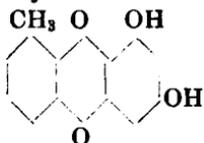
*w-Bromcamphersäure*, von F. St. Kipping (*Journ. Chem. Soc.* 69, 61—66.) Als *w-Bromcamphersäure* bezeichnet Verf. die dem Wreden'schen Bromcamphersäureanhydrid entsprechende Säure, deren Darstellung bisher nicht gelungen ist. Uebergiesst man das Wreden'sche Anhydrid mit starker Salpetersäure (spec. Gew. 1.42) und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade, so geht das Anhydrid in Lösung. Die abgekühlte Lösung scheidet auf Zusatz von

Wasser eine krystallinische Masse ab, die filtrirt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Chloroform entzieht der Substanz unverändertes Anhydrid und lässt eine Säure zurück. Dieselbe wird aus Aether-Chloroform in schönen Krystallen vom Schmp. 195—196° erhalten. Die Säure erwies sich durch die Eigenschaft, beim Kochen mit Wasser in Camphansäure und Bromwasserstoff zerlegt zu werden, sowie dadurch, dass sie durch Erwärmen mit Acetylchlorid in das *w*-Bromcamphersäureanhydrid übergeht, als die diesem Anhydrid entsprechende Säure. Die Säure scheint in neuerer Zeit auch von Aschan erhalten worden zu sein. Täuber.

**Einige Derivate des Anthrachinons**, von Ed. Schunck und L. Marchlewski (*Journ. Chem. Soc.* 69, 68—74.) Bei der Condensation von symmetrischer *m*-Dioxybenzoësäure mit *m*-Toluylsäure in conc. Schwefelsäure bilden sich die beiden bisher noch unbekanntenen Methylpurpuroxanthine



Eine vollständige Reindarstellung derselben ist zwar nicht gelungen, doch wurde durch die Oxydation der beiden gewonnenen Verbindungen zur Benzol-1, 2, 4- bzw. 1, 2, 3-Tricarbonsäure bewiesen, dass die bezeichneten Methylpurpuroxanthine vorlagen. Das durch Condensation der 1, 3, 5-Dioxybenzoësäure mit *o*-Toluylsäure erhaltene Methylpurpuroxanthin



wurde aus Benzol

in Nadeln vom Schmp. 246° erhalten. Es löst sich in Alkalien mit rother, in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe und zeigt einen sehr schmalen Absorptionsstreifen im Roth. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 195°. Das Anthrachinonoxim lässt sich leicht alkylieren durch Kochen seiner alkoholisch-alkalischen Lösungen mit dem betreffenden Alkylhalogenid. Der Methyläther krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Schmp. 147°, der Aethyläther schmilzt bei 97°, der Benzyläther endlich bei 82°. Die Aether bilden keine salzsauren Salze und liefern bei der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure Alkyljodide; daraus ergibt sich, dass sie nicht Stickstoffäther, sondern Sauerstoffäther sind.

Täuber.