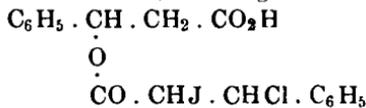


Organische Chemie.

Ueber Phenyldihalogenpropionsäuren, insbesondere über Phenylchlorjodpropionsäure und einige Derivate derselben, von E. Erlenmeyer (*Lieb. Ann.* 289, 259—284.) Nach einer kurzen Uebersicht über die Geschichte der bekannten Phenyldihalogenpropionsäuren ($\alpha\beta$ -Dichlor-, $\alpha\beta$ -Dibrom-, $\alpha\beta$ -Chlorbrom- und $\beta\alpha$ -Chlorbrom-säuren) beschreibt Verf. zunächst die Darstellung der Phenyl- β - α -chlorjodpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHJ \cdot CO_2H$. Man erhält letztere, wenn man eine wässrige Chlorjodsalzsäurelösung, welche $1\frac{1}{8}$ Mol. $(ClJ + HCl)$ enthält, mit Aether auszieht, den Auszug mit Chlorcalcium trocknet, so weit destillirt, dass gelbe Dämpfe überzugehen beginnen, nun 1 Mol. fein gepulverte Zimmtsäure einrührt und das Ganze über Schwefelsäure und Kali stehen lässt, bis Salzsäure nicht mehr entweicht. Der Rückstand wird aus Chloroform-Ligroin in fast farblosen Blättchen erhalten, welche Phenyl- $\beta\alpha$ -chlorjodpropionsäure darstellen, von etwa 100° an roth werden und bei 122 — 123° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schmelzen. Die Säure wird durch kaltes Wasser nach einiger Zeit, durch Wasser von 70° sowie durch 1 Mol. wässriger Kalilauge sofort völlig in Phenyljodhydracrylsäure $C_6H_5CH(OH)CHJCO_2H$ verwandelt und durch wässrige Jodkaliumlösung unter Abscheidung von Jod und Bildung von Chlorkalium zu Zimmtsäure reducirt. Phenyl- $\beta\alpha$ -chlorjodpropionsäures Methyl resp. Aethyl wird aus den entsprechenden Zimmtsäureestern durch Schütteln mit etwas überschüssiger 10procentiger wässriger Chlorjodsalzsäurelösung erhalten, schießt aus Ligroin in Krystallen an und schmilzt bei 97 — 98° resp. 69 — 70° unter Röthung. Durch 1 Mol. äthyl- resp. methylalkoholisches Kali wird die Chlorbromsäure in Phenyl- β -äthoxy- α -jodpropionsäure aus Wasser in Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; Schmp. 138 — 139° resp. in Phenyl- β -methoxy- α -jodpropionsäure, (aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 164 — 165° [unter Röthung]) übergeführt. Die bereits oben erwähnte Phenyljodhydracrylsäure (= Phenyl- β -oxy- α -jodpropionsäure) wird auch gewonnen, wenn man Zimmtsäure mit wässriger Chlorjodsalzsäurelösung $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang schüttelt, oder wenn man eine heisse Lösung von 1 Mol. zimmtsäurem Natrium in eine 70° warme, 5procentige, $1\frac{1}{2}$ Mol. enthaltende Chlorjodsalzsäurelösung unter Schütteln eingiesst; die Oxyjodsäure krystallisirt aus Benzol in flachen Prismen vom Schmp. 140 — 142° (unter Röthung und Schäumen), löst sich in 200 Th. Wasser und kann mit 1 Mol. Wasser krystallisiren; sie wird durch Wasser im Rohr bei 100° oder durch Wasserdampfdestillation in Jod, Zimmtsäure, Phenylacetaldehyd und Styrol zerlegt und zwar tritt auf 1 Mol. Jod nahezu

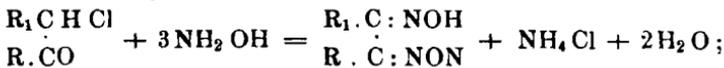
1 Mol. Zimmtsäure auf, indem offenbar ein Theil der ursprünglichen Säure in Phenylglycidsäure resp. Phenylacetaldehyd und Jodwasserstoff zerfällt, welche letzterer mit einem anderen Theil der Phenyljodhydracrylsäure sich zu Jod und Phenylhydracrylsäure umsetzt, die theils in Wasser und Zimmtsäure theils in Styrol und Kohlensäure zerfällt. Die Phenyljodhydracrylsäure wird durch Natriumamalgam und Wasser zur Phenylhydracrylsäure, $C_6H_5CH(OH)CH_2CO_2H$ vom Schmp. 93° reducirt, durch Alkalien in Phenylglycidsäure verwandelt und geht durch längere Berührung mit 38procentiger Salzsäure nicht in Phenylchlorjodpropionsäure, sondern in eine Verbindung $C_{18}H_{16}ClJO_4$ über, welche ein aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes Krystallpulver darstellt, sich bei 70° röthet, bei $110-115^\circ$ unter Verflüssigung völlig zerfällt, durch Wasser in Zimmtsäure, Phenyljodhydracrylsäure und Salzsäure sich zersetzt, durch Natriumamalgam zu Phenylpropionsäure reducirt, durch Jodkalium in Zimmtsäure verwandelt und vom Verf., wie folgt, formulirt wird



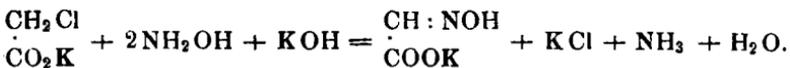
(vergl. hierzu *diese Berichte* 19, 2464.)

Gabriel.

Ueber Oxime aus α -halogenisirten Aldehyden, Ketonen und Säuren, sowie über Oximessigsäuren, von A. Hantzsch und W. Wild, (*Lieb. Ann.* 289, 286—309.) I. Der erste Theil der vorliegenden Untersuchung ergibt, 1) dass α -Halogenaldehyde und α -Halogenketone der Formel $R_1 \cdot CHX \cdot CO \cdot R$ mit Hydroxylamin ohne nachweisbare Zwischenproducte in Glyoxime $R_1 \cdot C(NO)H \cdot CR : NOH$ übergehen:

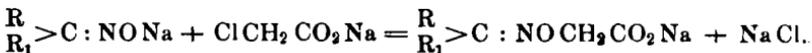


2) dass α -Halogensäuren in analoger Weise in Oximidosäuren sich verwandeln:



Letzterer Vorgang ist jedoch complicirt durch eine zweite Phase, d. i. durch Bildung einer neuen Säure, deren Untersuchung zum zweiten Theil dieser Arbeit führte.

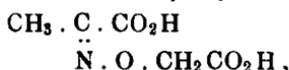
II. Diese neue Säure ist auch aus Oximidoessigsäure durch Einwirkung von Chloressigsäure bei Gegenwart von Alkali erhaltlich; sämtliche Oxime werden nämlich durch Chloressigsäure in alkalischer Lösung in Oximessigsäuren oder Oximacettsäuren verwandelt:



Aus dem experimentellen Theile der Abhandlung sei Folgendes angeführt:

I. Hydroxylamin setzt sich um 1. mit *Chloraceton* zu Methylglyoxim $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{CH}(\text{NOH})$ vom Schmp. 156° ; 2. mit *Dichloräther* (welcher durch das Alkali zunächst in Chloraldehyd übergeht) zu Glyoxim $(\text{CH}:\text{NOH})_2$ vom Schmp. 178° ; 3. mit *Amidothiazol* (aus Chloraldehyd und Thioharnstoff) zu Glyoxim, indem offenbar das dem Chloraldehyd entsprechende Spaltstück der Base mit dem Hydroxylamin sich umsetzt. 4. mit *Dichloressigsäure* und 5. mit *Chloressigsäure* zu Oximidoessigsäure; 6. mit α -*Brompropionsäure* zu α -Oximidopropionsäure vom Schmp. 178° . 7. mit α -*Brombuttersäure* zu α -Oximidobuttersäure vom Schmp. 154° ; während 8. *Benzoylcarbinol* als α -hydroxyirtes (nicht α -chlorirtes) Keton kein Dioxim sondern ein Monoxim (*diese Berichte* 16, 504) liefert.

II. Oximidoessigacetsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ aus Hydroxylamin und Chloressigsäure neben der Oximidoessigsäure (besser aus fertiger Oximidoessigsäure und Hydroxylamin) entstehend, krystallisirt aus Essigester, schmilzt bei 181° , giebt die krystallinischen Salze $\text{A}(\text{NH}_4)_2$, $\text{A Ba} + \text{H}_2\text{O}$, A Ag_2 , wird durch Jodwasserstoff zu Glycocoll reducirt, durch Alkalien oder Säuren in Kohlensäure, Blausäure (resp. Ammoniak und Ameisensäure) und Glycolsäure gespalten und liefert ein Amid $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3(\text{NH}_2)_2$ in Blättchen vom Schmp. 214° (u. Zerfall). Oximidopropionacetsäure



durch 8stündiges Erwärmen einer Lösung von je 1 Mol. Oximidopropionsäure und Chloressigsäure mit 3 Mol. Kali auf $50-60^\circ$ entstehend, krystallisirt aus Aether-Benzol und schmilzt bei $130-132^\circ$; im Gegensatz zur Oximidoessigacetsäure wird sie durch kochendes Alkali nicht angegriffen; da sie nun im Hinblick auf die Configuration

der Oximidopropionsäure $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$ die oben angegebene Configuration zeigt, wird der Oximidoessigacetsäure angesichts ihres abweichenden Verhaltens die entgegengesetzte Configuration (s. die Formel oben) zuertheilt. Durch Jodwasserstoffsäure wird Oximidopropionacetsäure zu Amidopropionsäure reducirt, ein Beweis, dass die Gruppe $\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ am Sauerstoff und nicht am Stickstoff

haftet. Normale Benzaldoximessigsäure $\text{H} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

wird durch 6-8stündiges Erwärmen gleicher Moleküle Benzantialdoximkalium und chloressigsaures Kalium gewonnen, scheidet sich

allmählich als Kaliumsalz $C_9H_8NO_3K + H_2O$ (Prismen) aus, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 98° und wird durch Alkali in Benzonitril und Glycolsäure, durch Reduction in Benzaldehyd, Ammoniak und Glycolsäure gespalten und liefert einen Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3$ in Nadeln vom Schmp. 59° . Isobenz-

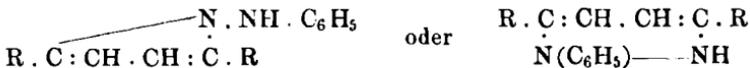
aldoximessigsäure $C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\text{CH}} \text{---} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ entsteht analog der vorigen Säure aus Benzsynaldoxim, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in Nadeln vom Schmp. 183° (unt. Zerfall), wird durch Jodwasserstoff glatt in Benzaldehyd und Glycocoll gespalten, und durch kurzes Kochen mit starker Salzsäure in Benzaldehyd und W. Traube's Amidoxylessigsäure $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (*diese Berichte* 28, 2300) zerlegt.

Gabriel.

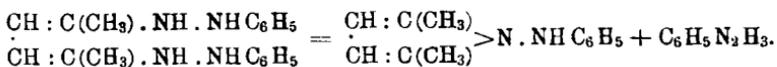
Ueber die Einwirkung von Hydrazin und von Phenylhydrazin auf 1.4-Diketone, von A. Smith; theilweise gemeinsam mit J. H. Ransom (*Lieb. Ann.* 289, 310—337). Aus der Beobachtung, dass 1.4-Diketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ mit Phenylhydrazin bezw. Hydroxylamin unter Wasseraustritt reagiren, ist geschlossen worden, dass jene Körper wirklich 2 Carboxyle enthalten, und die Reactionsproducte wurden ohne experimentellen Beweis für Hydrazone resp. Oxime gehalten. Andererseits war für die Erklärung bekannter Reactionen der 1.4-Diketone (z. B. der Umwandlung in Furfuran, Thiophen- und Pyrrol-derivate) die Hydroxylformel $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{R}$ erforderlich, für welche auch der Uebergang des Diacetbernsteinsäureesters durch Phenylhydrazin in ein Anilidopyrrol (*diese Berichte* 20, Ref. 55) resp. in Bisphenylmethylpyrazolon (*Lieb. Ann.* 266, 130) spricht. Für die Ansicht, dass 1.4-Diketone im Sinne der letzteren Formel mit Hydrazinen unter Hydrazidbildung sich umsetzen, bringt die vorliegende Abhandlung weitere Belege ¹⁾. Aus einem Diketonmonohydrazid



wird sich durch Wasseraustritt entweder



¹⁾ Das Acetonylacetonphenylhydrazid zerfällt spontan (noch leichter durch verdünnte Säuren) in Anilidopyrrol und Phenylhydrazin, ein Vorgang, der sich ebenfalls nur unter Zugrundelegung der Hydroxylformel, wie folgt, ausdrücken lässt:



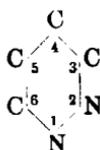
bilden können. Verf. beweist, dass einige aus Desylacetophenon $C_6H_5COCH_2CH(C_6H_5)COC_6H_5$ (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 636) resp. verwandten Körpern und Phenylhydrazin resp. Hydrazin erhaltliche Körper im Sinne der letzteren Formel als Dihydropyridazine anzusprechen sind.

I. Desylacetophenon (1 Mol.) wird in siedendem Eisessig mit einer wässrigen Lösung von 1.5 Mol. Hydrazinsulfat und Kali versetzt und eine Stunde lang gekocht; aus der noch lauwarmen Flüssigkeit filtrirt man die abgeschiedenen gelben Nadelchen von 3, 4, 6-Triphenyldihydropyridazin ¹⁾ $C_{22}H_{18}N_2$ (Schmp. unscharf: 178—186°, schnell erhitzt: 186—188°) ab; aus der Mutterlauge wird durch allmählichen Wasserzusatz zunächst das Monohydrazid des Desylacetophenons $C_{22}H_{17}O \cdot N_2H_3$ (aus Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 168°) und dann 3,4,6-Triphenylpyridazin $C_{22}H_{16}N_2$ (weisse Tafeln oder flache Nadeln vom Schmp. 171°) abgeschieden, welch letzteres auch aus der Dihydroverbindung durch Destillation oder durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäurelösung zu erhalten ist. Durch viertelstündiges Kochen der Dihydroverbindung mit Eisessig bildet sich das vorher genannte Monohydrazid.

II. Phenacyldesoxycuminoïn $C_{28}H_{30}O_2$ und Phenacyldesoxypiperonoin $C_{24}H_{18}O_6$ (Schmp. 156°) reagiren analog mit 1 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Mol. Wasser und liefern gelbe Nadeln von Dicumyldiphenyldihydropyridazin $C_{34}H_{34}N_2$ (Schmp. 162—163°) resp. das Dihydropyridazinderivat $C_{30}H_{22}O_4N_2$ vom Schmp. 166° (vergl. *diese Berichte* 26, 63).

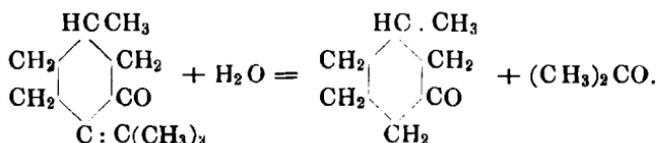
III. Desylacetophenon und Phenylhydrazin condensiren sich sowohl in essigsaurer (*diese Berichte* 23, Ref. 636) wie in alkoholischer Lösung, wie durch blosses Erhitzen (150—160°) zu 1, 3, 4, 6-Tetraphenyldihydropyridazin (= Tetraphenyldihydrooïazin) $C_{28}H_{22}N_2$; dies liefert ein Benzoylderivat $C_{35}H_{26}N_2O$ (mit Eisessig in Nadelchen vom Schmp. 139—140°), giebt in Eisessig mit Kaliumnitrit schwach gelbe Prismen $C_{28}H_{23}N_3O_2$ (Schmp. 262° unter Zerfall), liefert in Amylalkohol mit Natrium reducirt Tafeln vom Schmp. 212° (Di- oder Tetrahydroproduct?) und Tafeln vom Schmp.

¹⁾ Stellungsbezeichnungen im Pyridazin nach Maassgabe des Schemas:



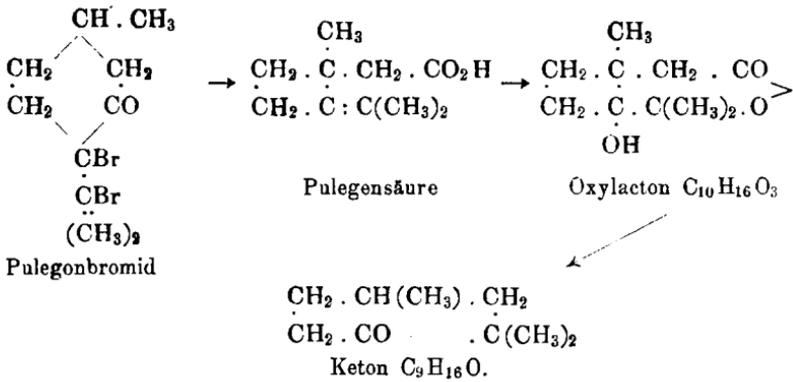
157°) (8.14 pCt. N enthaltend), wird durch kochende verdünnte Salpetersäure in ein Product $C_{28}H_{21}N_3O_2$ (aus Alkohol in bräunlichen Nadeln vom Schmp. 255° unter Zerfall) verwandelt und giebt bei der trockenen Destillation 1, 3, 4 - Triphenylpyrazol (aus Eisessig in flachen Prismen vom Schmp. 185°). Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, [36. Abhdlg.] von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 289, 337—361). Ueber Pulegon. I. Abschnitt. Wie das Pulegon $C_{10}H_{16}O$ beim Erhitzen mit Ammoniumformiat eine Base mit nur sieben Kohlenstoffatomen $C_7H_{13}NH_2$ (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 682) liefert, so wird es durch zweitägiges Kochen mit dem doppelten Volumen wasserfreier Ameisensäure gespalten und zwar nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}O + H_2O = C_3H_6O$ (Aceton) + $C_7H_{12}O$ (cyclisches Methylhexenon). Letzteres siedet bei 169°, zeigt $d_{21}^0 = 0.915$, $n_D^{21} = 1.4456$, ist gegen kalte Chamäleonlösung beständig und liefert ein Semicarbazon (aus Holzgeist in Blättchen vom Schmp. 180°) und ein Oxim vom Schmp. 43—44°. Die nämliche Spaltung erleidet das Pulegon durch Wasser bei 250°. Das oben genannte Amin $C_7H_{13}NH_2$ (cyclisches Heptylenamin) wird auch durch Reduction des Oxims vom Schmp. 43—44° erhalten, sowie durch zweitägiges Kochen von Pulegon und der doppelten Menge trockenen Ammoniumformiats und darauf folgendes Verseifen des entstandenen Formiats (mit Salzsäure). Das Amin liefert ein Carbamid $C_7H_{13}NHCONH_2$ vom Schmp. 178°. Die neben dem Amin $C_7H_{13}NH_2$ auftretende hochsiedende Base (l. c.) ist offenbar ein secundäres Amin $(C_7H_{13})_2NH$, siedet bei 273°, erstarrt zu Krystallnadeln und liefert ein schwerlösliches Nitrat. Durch Alkohol und Natrium wird das Keton $C_7H_{12}O$ zu Methylhexenol (*m*-Oxy-hexahydrotoluol) $C_{17}H_{13}.OH$ vom Sdp. 77° resp. 175—176° [17 resp. 760 mm], $d_{19}^0 = 0.914$, $n_D^{19} = 1.4581$ reducirt, welches bei Atmosphärendruck siedend allmählich Wasser abspaltet und sich in Schwefelkohlenstofflösung durch Jod und Phosphor in das Jodid $C_7H_{13}J$ (Oel) verwandelt. Letzteres giebt beim Erwärmen mit Chinolin Tetra-Hydrotoluol C_7H_{12} vom Sdp. 103 bis 107°, $d_{20}^0 = 0.806$, $n_D = 1.4445$, welches ligroinähnlich riecht. Durch Chamäleon wird das Keton $C_7H_{12}O$ bei Anwesenheit von Alkali leicht zu einer Pimelinsäure vom Schmp. 69° oxydirt. Die Beziehung zwischen Pulegon und dem Keton $C_7H_{12}O$ bringen folgende Formeln zum Ausdruck:



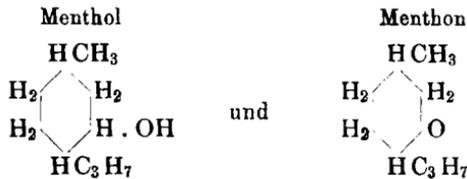
II. Abschnitt. Durch Reduction geht normales Pulegon-Oxim I vom Schmp. 118—119° (*diese Berichte* 26, Ref. 872) in Pulegonamin $C_{10}H_{17}NH_2$ über, welches durch das leicht lösliche Oxalat $C_{10}H_{19}N : C_2H_2O_4 + 1H_2O$ gereinigt, bei 205—210° siedet, bei 50° schmilzt, Kohlensäure anzieht und die Harnstoffe $C_{10}H_{17}NHCONH_2$ (Schmp. 104—105°) und $C_{10}H_{17}NHCSNH_2$ (Schmp. 154—155°) liefert. Aus Pleissner's wasserhaltigem anormalem Pulegon-oxim, $C_{10}H_{19}NO_2$, vom Schmp. 157°, wird dagegen bei der Reduction reichlich Pulegon neben anderen nicht basischen Producten erhalten.

III. Abschnitt. Neue Umwandlungsproducte des Pulegons. Pulegonsäure $C_{10}H_{16}O_2$ wird erhalten, wenn man Pulegonbromid $C_{10}H_{16}O.Br_2$ mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol kocht; sie siedet bei 150—155° [13 mm] fast unzersetzt, zeigt bei 19° $d = 1.007$ und $n_D = 1.48071$; spaltet mit Chromsäure leicht Aceton ab, liefert das Salz $C_{10}H_{15}O_2Ag$, und giebt als Ammoniumsalz auf 185° erhitzt das Amid $C_9H_{15}CONH_2$ (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 121—122°), welches durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Pulegensäurenitril, $C_{10}H_{15}N$, (Sdp. 218—220°, $d = 0.8936$, $n_D = 1.47047$ bei 22°) übergeht. Die Säure verwandelt sich durch Chlorwasserstoff in holzgeistiger Lösung in Hydrochlorpulegensäuremethylester $C_{10}H_{16}ClO_2.CH_3$ vom Sdp. 113—116° (12 mm), zerfällt durch Destillation bei Atmosphärendruck allmählich in Kohlensäure und den ungesättigten Kohlenwasserstoff C_9H_{16} (Schmp. 138—140°, $d = 0.79$, $n_D = 1.44$ bei 20°) und wird in alkalischer Lösung durch Chamäleon und ebenso durch verdünnte Schwefelsäure und Chromsäure wesentlich zu einem gegen Oxydationsmittel beständigen, neutralen Körper (Oxylacton?) $C_{10}H_{16}O_3$ oxydirt, welcher aus Chloroform-Ligroin in Kryställchen vom Schmp. 129—130° anschießt und bei 185° (20 mm) siedet. Durch eine Mischung von 2 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. Wasser spaltet sich der Körper $C_{10}H_{16}O_3$ beim Erwärmen in Kohlensäure und das gesättigte Keton $C_9H_{16}O$ vom Schmp. 183°, welches ähnlich dem Camphor und Methylhexenon (s. o.) riecht, bei 21° $d = 0.8925$ und $n_D = 1.44500$ zeigt und ein Semicarbazon (Krystallnadeln vom Schmp. 169—170°) sowie ein Oxim (Nadeln vom Schmp. 94°) liefert. Verf. weist zum Schluss auf die Aehnlichkeit der Pulegensäure (resp. des Nitrils derselben) mit der Campholensäure und Fencholensäure (resp. deren Nitrilen) (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 633) hin und leitet von der oben benutzten Pulegonformel für die vorbeschriebenen Körper einige vorläufige Constitutionsformeln ab, von denen folgende angeführt seien:



Gabriel.

Untersuchungen in der Campherreihe [3. Mittheilung]. Zur Kenntniss der Menthone, von E. Beckmann (*Lieb. Ann.* 289, 362—391; I. u. II. Abhandlung, siehe *diese Berichte* 22, Ref. 261; 24, Ref. 303). An der Hand der jetzigen Formeln für



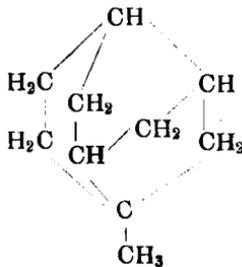
verbreitet sich Verf. in der Einleitung über die Invertirung der Menthone (s. Orig.) und giebt alsdann gemeinsam mit H. Mehrländer weitere Beiträge zur Kenntniss der Menthone. Bei der Oxydation des Menthols in Eisessig mit Chromsäure gewinnt man Oxymenthylsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}_2 \text{CO}_2\text{H}$ (s. *diese Berichte* 25, 3515: 27, 1818) vom Sdp. 292° (vergl. Arth, *diese Berichte* 19, Ref. 436); diese liefert mit Hydroxylamin Menthonoximsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 : \text{NOH}$ (vergl. *diese Berichte* 27, 1912), welche aus Wasser krystallisirt, bei 96.5° schmilzt, die Salze A Na (krystallinisch) und A_2Cu , A Ag (amorph), einen Aethylester (Oel), einen Acetylerster, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ (Schmp. 91°) liefert. Aus Oxymenthylsäure und Brom erhält man ein Dibromderivat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_3$ (Oel), während aus Linksmenthon, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, und Brom ein unbeständiges bromirtes Bromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO} \cdot \text{Br}_2$ (Oel), hervorgeht. Durch weitere Oxydation der Oxy- oder Ketomenthylsäure entsteht die zweibasische Säure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, von Arth (*diese Berichte* 19, Ref. 437). Umlagerung der Menthonoxime (vergl. auch *diese Berichte* 27, Ref. 363). L-Menthonoxim wird durch Pentachlorphosphor in ein zersetzliches Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NCl}$ verwandelt, welches sich mit Wasser zersetzt unter Bildung zweier Isomeren $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$, deren eines in

Krystallen vom Schmp. 118° anschießt und die Drehung ¹⁾ — 8.1 bei 20° zeigt, während das andere (Oel) — 1.87 dreht ¹⁾; das noch etwas chlorbaltige Oel geht durch siedendes Wasser fast völlig in das feste Isomere, und letzteres beim Stehen möglicherweise in das ölige Isomere über. Die Krystalle vom Schmp. 118° liefern in Aether mit Chlorwasserstoff ein Chlorhydrat, welches bei 91° schmilzt und sich nicht in Wasser, etwas besser in Aether löst. Aus R-Menthonoxim erhält man durch Phosphorchlorid in analoger Weise Krystalle, $C_{10}H_{18}NOH$ (Schmp. 88° , Drehung bei 20° pro 100 mm = -4.9°) und ein Oel $C_{10}H_{18}NOH$ (Drehung = $+0.57^{\circ}$); die Krystalle vom Schmp. 88° liefern in Aether mit Chlorwasserstoff ein flüssiges, nicht in Aether, nicht in Wasser lösliches, — 3.67° drehendes Salz. Durch Vitriolöl wird L-Menthonoxim anscheinend in zwei physikalisch Isomere umgelagert: aus dem Umlagerungsproduct konnte eine bei 118 bis 120° schmelzende, — 8° drehende Substanz isolirt werden, die übrigens im Wesentlichen aus R-Menthonoxim auf gleichem Wege resultirte; behandelt man das Umlagerungsproduct mit Pentachlorphosphor, so entsteht ein Oel $C_{10}H_{18}NCl$ mit den Eigenschaften des aus Linksmenthonoxim und Pentachlorphosphor erhaltenen (s. oben). Speculationen über die Constitution der Umlagerungsproducte beschliessen die Abhandlung (s. dort die Formeln). Gabriel.

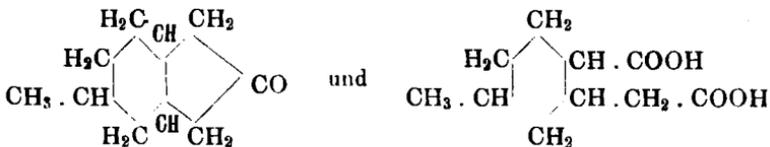
Untersuchungen über die Terpene. (VI.) Oxydationsproducte des Camphens; Camphosäure und ihre Derivate, von J. E. Marsh und J. A. Gardner (*Journ. Chem. Soc.* 69, 74—90). Die Darstellung der Camphosäure, $C_{10}H_{14}O_6$, ist schon früher (*diese Berichte* 24, Ref. 947 f.) kurz beschrieben worden. Der Schmp. der reinen Säure liegt, entgegen der früheren Angabe, bei 196 — 200° . Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Petroläther; sie ist dreibasisch und bildet drei Reihen von Salzen, die in Wasser leicht löslich sind, mit Ausnahme des Kupfer- und des Bleisalzes. Durch Erhitzen der Camphosäure mit Acetylchlorid wird das Anhydrid $C_{10}H_{12}O_5$, eine einbasische Säure, gewonnen. Dasselbe schmilzt bei 205° und wird durch Kochen mit Wasser, oder besser mit verdünnten Säuren in Camphosäure zurückverwandelt. Durch Erhitzen des Anhydrids über den Schmelzpunkt erhält man das Pyrocamphosäureanhydrid: $C_{10}H_{12}O_5 = C_9H_{12}O_3 + CO_2$. Letztere Verbindung lässt sich auch durch Destillation der Camphosäure direct gewinnen. Das Pyrocamphosäureanhydrid geht durch Lösen in Alkalilauge und Fällen mit Säuren in Pyrocamphosäure, $C_9H_{14}O_4$, eine zweibasische Säure, über, Schmp. 203 — 204° . Gegen Wasser ist das Pyrocamphosäureanhydrid sehr beständig, ähnlich

¹⁾ In 100 mm Schichtenlänge einer Lösung von 1 Th. Substanz in 4 Th. Alkohol.

dem Camphersäureanhydrid, mit dem es auch sonst, bis auf den bei 178° liegenden Schmelzpunkt, grosse Aehnlichkeit besitzt. Die Pyrocamphosäure wird durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid $C_9H_{13}O_2Cl_2$ (Sdp. $125-130^{\circ}$ bei 13 mm) übergeführt. Kocht man das Chlorid mit Wasser, so erhält man ein Gemenge der ursprünglichen Säure (*cis*-Modification) mit einer isomeren (*trans*-Modification). Das Gemenge wird Mesopyrocamphersäure genannt, um die Analogie mit der Mesocamphersäure anzudeuten. Die in der Mesopyrocamphersäure enthaltenen beiden Modificationen lassen sich durch Acetylchlorid trennen; die *cis*-Modification wird dabei in Anhydrid verwandelt, während die *trans*-Modification unverändert bleibt. Der Schmp. der reinen *trans*-Pyrocamphosäure liegt bei $190-191^{\circ}$. — Durch längeres Erhitzen der Pyrocamphosäure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid bildet sich Chlorpyrocamphosäurechlorid: $C_9H_{14}O_4 + 3 PCl_5 = C_9H_{11}Cl_3O_3 + PCl_3 + 2 POCl_3 + 3 HCl$. Das neue Chlorid, eine unter 15 mm Druck bei 142° siedende Flüssigkeit, geht in Berührung mit Wasser langsam in Chlorpyrocamphosäureanhydrid, $C_9H_{11}ClO_3$, über. Schmp. $228-229^{\circ}$. Das Verhalten der Pyrocamphosäure gegen überschüssiges Phosphorpentachlorid ist mithin demjenigen der Camphersäure ganz analog. Durch Erhitzen der Pyrocamphosäure mit Jodwasserstoffsäure im Rohre bis auf 280° wird Hexahydroxylol gebildet. — In den sich hier anschliessenden, theoretischen Betrachtungen wird für das Camphen die »sphärische« Formel



für Campher und Camphersäure die Formeln



aufgestellt und eingehend begründet.

Täuber.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Amide, von J. B. Cohen und W. H. Archdeacon (*Journ. Chem. Soc.* 69, 91—96). Löst man Acetanilid in Aether auf und giebt gepulvertes Natriummethylat

hinzu, so geht letzteres in Lösung; nach wenigen Minuten scheidet sich aus der Lösung eine krystallinische Substanz aus, die die Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, CH_3ONa besitzt. Aehnliche Verbindungen werden erhalten aus Acetanilid und Natriumäthylat, ferner aus *o*- und *p*-Acetoluid, α - und β -Acetnaphthalid, Benzanilid und Formylanilid einerseits und Natriummethylat und -äthylat andererseits. Formylphenylhydrazid bildet kein Additionsproduct mit Natriumäthylat, sondern Dinatriumformylphenylhydrazid. Mit Propionanilid, Butyranilid, Diphenylacetamid und Aethylacetanilid konnten keine bestimmten Verbindungen erhalten werden. Täuber.

Ueber einige Phenylthiocarbaminsäureäther, von H. L. Snape (*Journ. Chem. Soc.* 69, 98—101). Die Einwirkung von Phenylsenföl auf Phenol ist bereits von Dixon (*diese Berichte* 23, Ref. 498) untersucht worden. Verf. hat, ohne Kenntniss von Dixon's Arbeit, die gleiche Reaction studirt und gefunden, dass man die besten Ausbeuten an Phenylester erhält, wenn man die beiden Componenten mehrere Tage lang im geschlossenen Rohr bis gegen 280° erhitzt. Auf diese Weise wurden bis zu 25% der theoretischen Ausbeute erhalten. Der Schmp. des reinen Products wurde bei 148° gefunden. Resorcin und Hydrochinon konnten mit Phenylsenföl nicht zur Reaction gebracht werden, dagegen gelang die Darstellung der den hier erwarteten isomeren Verbindungen durch kurzes Erhitzen von Thioresorcin und von Thiohydrochinon mit Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr auf wenig über 100° . Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung: $C_6H_4(SH)_2 + 2 C_6H_5 N \cdot CO = C_6H_4(S \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. Die aus Thioresorcin gewonnene Verbindung bildet, aus Eisessig krystallisirt, grosse, weisse Nadeln vom Schmp. 178 — 179° , die aus Thiohydrochinon dargestellte bildet kleine Nadeln vom Schmp. 200 — 202° . Täuber.

Ueber Dichloralglucose und Monochloralglucosan, von J. Meunier (*Compt. rend.* 122, 142—144). Mischt man 85 g Chloralhydrat und 130 ccm concentrirter Schwefelsäure, so wird Chloral in Freiheit gesetzt. Fügt man nun 100 g fein pulverisirte Glucose hinzu und rührt gut um, so findet bald unter Wärmeentwicklung eine Reaction statt. Durch Eintragen des Gemisches in Wasser wird das Reactionsproduct von der Schwefelsäure und unveränderten Ausgangsmaterialien getrennt. Das Product besteht aus drei Substanzen, deren eine von kaltem Alkohol, deren zweite von Aether aufgenommen wird, während die dritte nur in siedendem Alkohol löslich ist. Die erste Verbindung schmilzt bei 185 — 187° und ist die schon bekannte Chloralose. Die zweite Verbindung ist Dichloralglucose $C_6H_{10}O_4(O_2Cl)_2$; sie krystallisirt in weissen Nadeln, die ungefähr bei 225° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, und beständig gegen Säuren sind. Die dritte Verbindung ist

Monochloralglucosan $C_6H_9O_4(O_2Cl_3)$; sie bildet Blättchen, die gegen 225° schmelzen und in Wasser und Alkohol ganz, in Aether fast unlöslich sind. Durch Zink und Eisessig werden Dichloralglucose und Monochloralglucosan in der Wärme reducirt, unter Bildung von Chlorzink und einer Substanz, die alkalische Kupferlösung reducirt.

Täuber.

Verbindungen des wasserfreien Aluminiumchlorids mit den Phenolen und ihren Derivaten, von G. Perrier (*Compt. rend.* 122, 195—198). Aluminiumchlorid reagirt mit Phenol nach der Gleichung: $2(C_6H_5OH) + Al_2Cl_6 = (C_6H_5O)_2Al_2Cl_4 + 2HCl$. Man führt die Reaction am besten in der Weise aus, dass man das Aluminiumchlorid in eine Lösung des Phenols in Schwefelkohlenstoff einträgt und das Gemisch dann kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung scheidet sich das Reactionsproduct in kleinen, weissen Krystallen vom Schmp. $181-183^\circ$ ab. Durch Wasser wird es energisch zersetzt unter Regenerirung von Phenol. Die nitrirten und die gechlorten Phenole geben ganz analoge Verbindungen; ebenso verhalten sich auch: Thymol, α - und β -Naphtol, Salicylaldehyd, Salicylsäuremethylester und Salicylsäurephenylester, die alle mehr oder weniger leicht mit Aluminiumchlorid unter Entwicklung von Chlorwasserstoff reagiren.

Täuber.

Ueber das russische Anisöl, von G. Bouchardat und Tardy (*Compt. rend.* 122, 198—201). Das russische Anisöl besteht, wie durch ältere Arbeiten bekannt ist, der Hauptsache nach aus Anethol. In den bei niedriger Temperatur nicht erstarrenden Antheilen des Oeles fanden Verf. Anisaldehyd und ein Keton, welches sie Anisylketon nennen, auf. Das Keton ist nach der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ oder $C_{10}H_{10}O_2$ zusammengesetzt, es siedet bei 263° und besitzt das sp. Gew. 1.095 bei 0° .

Täuber.

Ueber die Darstellung des reinen, gasförmigen Formaldehyds, von A. Brochet (*Compt. rend.* 122, 201—203). Die zu Desinfectionszwecken angewandte Methode der Erzeugung von Formaldehyd, die auf der unvollständigen Verbrennung des Methylalkohols an der Luft unter Mitwirkung von glühendem Platin beruht, ist nicht nur sehr unökonomisch, sondern auch einigermaassen gefährlich, weil sie nicht unbeträchtliche Mengen Kohlenoxyd liefert. Verf. empfiehlt deshalb, für Zimmerdesinfection sich den Formaldehyd in der Weise herzustellen, dass man heisse Luft über fein vertheilten Paraformaldehyd leitet. Der so bereitete Formaldehyd befindet sich dann im Zustande solcher Verdünnung, dass er sich beim Abkühlen nicht wieder polymerisirt. Die Desinfection mit Formaldehyd wird auch für solche Gegenstände empfohlen, die man nicht ohne Beschädigung einer feuchten Wärme von 115° aussetzen kann, wie z. B. Bücher.

Täuber.

Ueber die Säurefluoride, von Meslans und F. Girardet (*Compt. rend.* 122, 239—242). Die von Meslans früher (*diese Berichte* 25, Ref. 502 f.) mitgetheilten Methoden zur Darstellung des Acetylfluorids sind auf ihre allgemeine Anwendbarkeit geprüft worden. Es hat sich dabei gezeigt, dass man Säurefluoride, sowohl aliphatische wie auch aromatische, am bequemsten und in bester Ausbeute durch Einwirkung von wasserfreiem Zinkfluorid auf das betreffende Säurechlorid darstellen kann. Die Reaction vollzieht sich in den meisten Fällen ohne äussere Wärmezufuhr. Auf diese Weise ist das Propionylfluorid bereitet worden. Dasselbe bildet eine bei 44° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.972 bei 15°; es setzt sich in der Kälte mit Wasser nur langsam in Propionsäure und Fluorwasserstoff um. Aus Benzoylchlorid und Zinkfluorid ist das schon durch Guenez bekannt gewordene Benzoylfluorid dargestellt worden. Sdp. 154°.

Täuber.

Eine Darstellungsweise der Säurefluoride, von A. Colson (*Compt. rend.* 122, 243—244). Man kann die Säurefluoride in bequemer und ergiebiger Weise darstellen, indem man das betreffende Säureanhydrid mit trockener Fluorwasserstoffsäure sättigt. Die Reaction ist mit starker Wärmeentwicklung verbunden, so dass man, um Verlusten vorzubeugen, das Reactionsgefäss gut abkühlen muss. Bequemer noch als die Anwendung von Fluorwasserstoff ist die Anwendung der Verbindung NaFl, HFl. Man übergiesst diese unter Abkühlung mit einem Gemisch von Säureanhydrid und conc. Schwefelsäure und destillirt nach einigen Stunden das entstandene Säurefluorid ab.

Täuber.

Beiträge zur Kenntniss des Anethols [2. Mittheilung]. Ueber die Einwirkung des Broms auf Anethol, von C. Hell u. O. von Günther (*Journ. prakt. Chem.* 52, 193 — 210). Monobromanetholdibromid (*diese Berichte* 28, Ref. 550) spaltet beim andauernden Kochen mit Alkohol 1 Mol. HBr ab und giebt eine in langen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 62° anschliessende Verbindung $C_{10}H_{10}Br_2O$. Auch kochendes Wasser zerstört das Dibromid; die dabei entstehenden Körper waren aber nicht zu fassen. Anilin reagirt lebhaft mit Monobromanetholdibromid unter Bildung eines gelben, wenig gekennzeichneten Pulvers; aus dem Keton $C_6H_3Br(OCH_3).C_3H_4BrO$ (a. a. O.) aber konnte mit Anilin ein aus Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 119° krystallisirender Körper $C_6H_3Br(OCH_3).C_3H_4(NHC_6H_5)O$ gewonnen werden. Lässt man auf 1 Mol. Anethol statt eines Ueberschusses von Brom davon genau 1 Mol. bei Gegenwart von Aether und unter Eiskühlung einwirken, so erhält man das schon von Ladenburg beschriebene Anetholdibromid vom Schmp. 67°. Auch dieses wird beim Kochen mit Alkohol angegriffen; mit Cbromsäure und Eisessig oxydirt, geht es in schlechter Ausbeute in das Keton $C_6H_4(OCH_3).C_3H_4BrO$

über, welches leichter in Alkohol löslich ist als das Keton des Monobromanetholdibromids und daraus in grossen Krystallen vom Schmp. 65—67° anschiesst. Auch in diesem Keton kann das Brom beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak durch die Amidogruppe ersetzt werden, indem gleichzeitig Wasser austritt. Der so entstehende Körper $C_{10}H_{11}NO$ bildet ein gelbes Krystallpulver vom Schmp. 176°. Oxydirt man das Keton mit Permanganat, so geht es in Anissäure und Essigsäure über. — Monobromanetholdibromid lässt sich durch längeres Einschliessen mit Brom bei 100° weiter bromiren; es entsteht neben viel barzigen Stoffen von Dibromanetholdibromid, welches scheinbar in zwei Formen auftritt, einer in Petroleumäther schwerer löslichen vom Schmp. 113—114° und einer darin leichter löslichen vom Schmp. 89°; durch Destillation mit Zinkstaub gab der Körper ein Dibromanethol vom Schmp. 76°. Durch Chromsäure wird das Tetrabromid in Eisessiglösung zum Keton $C_6H_2Br_2(OCH_3).C_3H_4BrO$ (Schmp. 135°) oxydirt, welches nicht krystallisirt erhalten wurde und auch mit Ammoniak ein nicht krystallisirbares Umsetzungsproduct giebt. Mit Anilin jedoch erhält man einen aus siedendem Anilin in broncefarbenen Blättern krystallisirenden, aber bemerkenswerther Weise bromfreien Körper, dessen Natur noch nicht sicher festgestellt wurde.

Foster.

Hydrazide und Azide organischer Säuren. VII. Abhandlung. Ueber Benzazid und einige Säureazide der Fettreihe, von Th. Curtius (*Journ. prakt. Chem.* 52, 210—226.) Ein grosser Theil der vorliegenden Arbeit ist schon in *diesen Berichten* (27, 778 und Ref. 898) mitgetheilt. Aehnlich wie Heidenreich (*diese Berichte* 27, 2684) das Azid der Kohlensäure gewann, lässt sich auch Succinazid herstellen, welches in langen explosiven Prismen krystallisirt. Unter Wasser schmelzen diese bei 30°, beim Kochen mit Wasser entwickeln sie Kohlensäure und Stickstoff und geben dabei wahrscheinlich Aethylenbarnstoff, durch siedenden Alkohol entsteht Aethylendiurethan. Oxalazid kann nicht erhalten werden, da statt seiner stets Hydrazioxalyl

$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ entsteht, eine in allen Lösungsmitteln unlösliche

Verbindung, welche durch Salzsäure bei 150° unter Bildung von Hydrazin gespalten wird. Oxalsäure war dabei nicht mehr nachweisbar. Malonhydrazid giebt beim Diazotiren ein explosives Oel, welches mit Alkohol in eine nicht explosive, ebenfalls ölige Verbindung übergeht. Dass in dieser Methylendiurethan $CH_2(NHCO_2C_2H_5)_2$, also in dem ursprünglichen Oele Malonazid $CH_2(CON_3)_2$ vorliegt, beweist ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure bei 150°, wobei sich die nach der Gleichung: $CH_2(NHCO_2C_2H_5)_2 + 2H_2O = CH_2(NH_2)_2 + 2CO_2 + 2C_2H_5OH + H_2O = HCHO + 2NH_3 + 2CO + 2C_2H_5OH$ zu erwartenden Zersetzungsproducte bildeten.

Salzsaures Glykolhydrazid $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CONHNH}_2$, HCl lässt sich gut diazotiren und giebt das aus ätherischer Lösung in schönen Doppelpyramiden anschliessende, sehr flüchtige Glykolazid $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CON}_3$, welches beim Kochen mit Alkohol unter Gasentwicklung in das Urethan $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (Schmp. 189°) übergeht. Foerster.

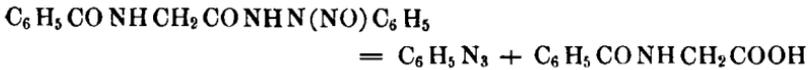
Hydrazide und Azide organischer Säuren. VIII. Abhandlung.
Ueber Azide substituierter Benzoësäuren, von A. Struve und R. Radenhausen (*Journ. prakt. Chem.* 52, 227—242). Es wird an einer Reihe von substituirten Benzhydraziden dargethan, dass man die aus ihnen mit Essigsäure und Natriumnitrit bekanntermaassen entstehenden Azide auch durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen erhält: $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H} = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CON}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Diese Azide geben dann die diese Körperklasse kennzeichnenden Umsetzungen: durch kochendes Wasser entstehen Harnstoffe, durch siedenden Alkohol Urethane (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 898 und 26, 1263). Es wurden dargestellt *m*-Nitrobenzazid, weisse Blättchen vom Schmp. 68° ; *Di-m*-nitrocarbanilid, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 234° , welche sich noch zu einem Tetranitrocarbanilid nitriren lassen; *m*-Nitrophenyläthylurethan, gelbe Nadelchen vom Schmp. 56° ; *o*-Nitrobenzazid, aus Aether in gelben Prismen vom Schmp. 36° ; *p*-Nitrobenzazid, farblose Blättchen vom Schmp. 69° ; *Di-p*-nitrocarbanilid, citronengelbe Nadelchen, welche über 260° schmelzen, *p*-Nitrophenyläthylurethan, gelbe seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 129° ; *o*-Brombenzhydrazid (Schmp. 153°); *m*-Oxybenzhydrazid (Schmp. 150°); *m*-Oxybenzazid (Schmp. 95°); *Di-m*-oxycarbanilid (Schmp. 220°); *p*-Oxybenzhydrazid, weisse Blättchen vom Schmp. 260° ; Benzal-*p*-oxybenzoylhydrazin, weisse Kryställchen vom Schmp. 218° ; *p*-Oxybenzazid, weisse Nadeln vom Schmp. 132° ; *Di-p*-oxycarbanilid, farblose, bei 230° sich zersetzende Nadeln; *o*-Oxybenzhydrazid, farblose Blättchen vom Schmp. 145° ; Benzal-*o*-oxybenzoylhydrazin (Schmp. 230°); *o*-Oxybenzazid, rhombische Platten vom Schmp. 27° , deren Dampf zu Thränen reizt; *Di-o*-oxycarbanilid (Schmp. 125°); *m*-Amidobenzhydrazid krystallisirt aus Benzol und schmilzt bei 77° ; sein salzsaures Salz bei 265° ; Benzol-*m*-amidobenzoylhydrazin (Schmp. 180°); *m*-Amidobenzazid wird aus seiner wässerigen Lösung durch Natriumacetat ausgesalzen, in wenig Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz daraus zur Abscheidung gebracht; es bildet hellgelbe, sehr lösliche Nadeln vom Schmp. 85° .

Foerster.

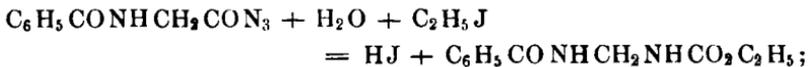
Hydrazide und Azide organischer Säuren. IX. Abhandlung.
Das Hydrazid und Azid der Hippursäure, von Th. Curtius (*Journ. prakt. Chem.* 52, 243—271). Es wird zunächst die Ausführung der vom Verf. schon verschiedentlich beschriebenen Verfahren zur

Darstellung des Hippurhydrazids eingehend im Zusammenhang besprochen. Dabei entsteht stets in kleiner Menge das sehr schwer lösliche Dihippurylhydrazin (Schmp. 268—269°). Das Hippurhydrazid giebt ein in farblosen Prismen krystallisirendes Chlorhydrat, dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in Folge Eintritts einer Reduction feine Nadelchen des Salzes $\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONHCH}_2\text{CONHNH}_2)_2$ abscheidet. Hippurylbenzalhydrazin bildet silberglänzende Blätter vom Schmp. 182°, Hippurylcinnamylhydrazin gelbliche Prismen vom Schmp. 201.5°. Hippurazid (*diese Berichte* 23, 3031) stellt man dar, indem man 60 g Hippurazid und 28 g NaNO_2 in 4 L warmen Wassers löst, auf Zimmertemperatur abkühlt, filtrirt, falls die Lösung nicht völlig klar ist, 100 g Eisessig zugeibt und die nach kurzer Zeit abgeschiedenen langen, sehr feinen Nadeln absaugt, mit Eiswasser wäscht und über Schwefelsäure trocknet. So erhält man den Körper ganz rein und wasserfrei, der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CON}_3$ entsprechend zusammengesetzt, vom Schmp. 98°. Die ganze reine Verbindung giebt, entgegen früheren Angaben, nicht die Liebermann'sche Reaction, seine alkoholische Lösung wird zunächst durch Silbernitrat nicht gefällt, allmählich aber scheidet sich Stickstoffsilber aus, welches sich auf Zusatz von Ammoniak wieder löst; beim Kochen wird diese Lösung nicht reducirt. Die Umsetzungen des sehr reactionsfähigen Hippurazids kann man eintheilen in solche, bei denen Stickstoffwasserstoff, und solche, bei denen freier Stickstoff entsteht. Die erstere Art von Reactionen erfolgt unter dem Einfluss von Mineralsäuren (*diese Berichte* 23, 3031), von Alkalilauge (wobei vielleicht zunächst ein die vorübergehende Fluorescenz der Lösung bedingendes Additionsproduct $\text{R} \cdot \text{CONHN}_2\text{ONa}$ entsteht), von Ammoniak (*diese Berichte* 24, 3347) und von substituirten Ammoniak. Die letzteren wirken auf die ätherische Lösung des Hippurazids ganz glatt ein, indem 1 Mol. freier Stickstoffwasserstoff entsteht, während Abkömmlinge des Hippuramids auskrystallisiren: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CON}_3 + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 = \text{N}_3\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$. So wurden erhalten: Hippuranilid; es bildet lange, glänzende Prismen vom Schmp. 208.5°, und giebt eine sehr zersetzliche, krystallisirte Nitrosoverbindung; Hippur-*p*-toluidid, farblose Nadeln, Hippur-*p*-toluylendiamid, gelbliche Blätter vom Schmp. 205°. Dem Ammoniak und seinen Abkömmlingen stellen sich in ihrem Verhalten gegen Hippurazid das Hydrazin und seine Abkömmlinge an die Seite. Von diesen wurden dargestellt: Hippurylacetylhydrazin, farblose Nadelchen vom Schmp. 186°, und Hippurylphenylhydrazin, silberglänzende Blätter oder Nadeln vom Schmp. 182.5°, welche beim raschen Erhitzen fast unzersetzt destilliren und Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht reduciren. Die letztere Verbindung giebt eine aus Aether krystallisirende, gelbe

Nitrosoverbindung vom Schmp. 128—129°, welche sich beim Kochen mit Wasser im Sinne der Gleichung:



zersetzt, und eine Acetylverbindung vom Schmp. 155°. Die zweite Art von Umsetzungen, welche das Hippurazid erleidet, und bei der es Stickstoff abspaltet, ist erst mit der Erkenntniss der Umwandlungen des Benzazids (*diese Berichte* 27, 778) ganz aufgeklärt worden; sie vollzieht sich stets in der Weise, dass die Gruppe CH_2CON_3 sich umlagert, indem ein N-Atom der N_2 -Gruppe sich zwischen die beiden Kohlenstoffatome schiebt. Auf diese Weise wandelt sich Hippurazid beim Kochen mit Wasser in Dihippenylharnstoff (Schmp. 246°) um: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CON}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{NH})_2\text{CO} + 2\text{N}_2 + \text{CO}_2$. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er in Methylendiamin gespalten, welches sich aber alsbald in Formaldehyd weiter zersetzt. Neben diesem Harnstoff entsteht aus Hippurazid und Wasser noch eine in Wasser leichter lösliche Verbindung vom Schmp. 233°, welche vielleicht Hippenylcarbanil oder ein Polymeres desselben ist; als drittes Product dieser Reaction wurde ein krystallisirter Körper $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ (Schmp. 98°) erhalten, dessen Natur noch aufzuklären bleibt. Dieselbe Verbindung ist es allem Anschein nach, welche als schnell erstarrendes Oel zurückbleibt, wenn man Hippurazid vorsichtig verpufft; sie entsteht auch in schönen Blättern durch Kochen der benzolischen Lösung von Hippurazid. Wird Hippurazid mit Alkoholen bis zur Beendigung der auftretenden Gasentwicklung gekocht, so erhält man die betreffenden Urethane, mit Wasserdämpfen flüchtige, für sich fast unzersetzt destillirende, krystallisirte Verbindungen; Hippenyläthylurethan, Hippenylmethylurethan, Hippenylbenzylurethan haben die merkwürdige Eigenschaft, alle bei der gleichen Temperatur — 162° — zu schmelzen. Das Hippenyläthylurethan entsteht auch aus feuchtem Hippurazid beim Erwärmen mit Jodäthyl:



vielleicht hat, wie hieraus zu schliessen, das feuchte Hippurazid die diesem Körper früher ertheilte Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$. Durch Brom fallen aus der ätherischen Lösung des Hippurazids silberglänzende Blätter einer noch näher zu untersuchenden Verbindung aus, während Stickstoff entweicht; von absolut ätherischer Jodlösung wird reines Hippurazid dagegen kaum angegriffen. Unter Stickstoffentwicklung setzen sich auch Aldehyde, Säureester, Säureamide und Essigsäureanhydrid mit Hippurazid um; stets entstehen dabei gut kry-

stallisirte Verbindungen, deren Natur in allen diesen Fällen noch der Aufklärung harret.

Foerster.

Zusätze und Berichtigungen zu einigen Abhandlungen, von Th. Curtius (*Journ. prakt. Chem.* 52, 272—276). Die kurzen Bemerkungen beziehen sich auf die in *diesen Berichten* 27, Ref. 895, 899 und 28, Ref. 68, 69, 241 und 428 referirten Abhandlungen. Bemerkenswerth ist der Hinweis, dass das von Curtius und Dedichen (*diese Berichte* 27, Ref. 896) beschriebene Carbohydrazimin mit dem auf gleiche Weise von Angeli (*diese Berichte* 26, Ref. 891) erhaltenen Körper, $C_2N_6H_8$, übereinstimmt.

Foerster.

Ueber die bei der Bildung von Azofarbstoffen sich zeigenden Gesetzmässigkeiten, von W. Vaubel (*Journ. prakt. Chem.* 52, 284—288). Verf. stellt aus der Litteratur eine Anzahl von Thatsachen zusammen, welche zeigen sollen, dass der Eingriff der Diazogruppe in das Benzolmolekül im Wesentlichen nach ähnlichen Gesetzmässigkeiten vor sich geht, wie z. B. der Ersatz der Benzolwasserstoffe durch Brom in aromatischen Oxy- oder Amidoverbindungen.

Foerster.

Ueber einige Abkömmlinge des α -Naphtylamins, von C. Boettinger (*Chem.-Ztg.* 19, 2080). Verf. hat die in diesen Berichten 27, Ref. 514 besprochenen Versuche fortgesetzt, und die schon vor Jahren von Hanamann (*diese Berichte* 10, 1713) gewonnenen α -Naphtylaminabkömmlinge der Bernsteinsäure durch Erhitzen dieser beiden Stoffe auf höchstens 175° aufs Neue dargestellt. Es entsteht das in siedendem Alkohol sehr schwer lösliche Succinnaphtalid (Schmp. 275°) neben dem leichter löslichen Succinnaphtil. Das erstere lässt sich schwer, am besten bei 140° , acetyliren und geht in das in glänzenden Doppelpyramiden krystallisirende Succindiacylnaphtalid (Schmp. 122°) über. Succinnaphtil wurde je nach den Krystallisationsbedingungen bald in langen Prismen, bald in Tetraedern krystallisirt erhalten; beide Formen zeigen nahezu den gleichen Schmelzpunkt (151.5° — 153°) und sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und lassen sich, wie es scheint, in einander überführen. Ein Naphtylaminsalz der Bernsteinsäure darzustellen, gelang nicht. — Bernsteinsäure und α -Naphtylamin geben, im Verhältniss 2:5 mit einander auf 150° erhitzt, wenig Brenzweinsäuredinaphtalid neben Brenzweinsäurenaphtil; verseift man letzteres mit schwacher alkoholischer Natronlauge, so bleibt ersteres unangegriffen, es ist in heissem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln vom Schmp. 243 — 244° . Brenzweinsäurenaphtil ist ebenfalls in Alkohol schwer löslich und giebt beim Verseifen eine Naphtalidobrenzweinsäure, welche lange Nadeln vom Schmp. 160 — 161° bildet. — Glycolsäurenaphtalid wird leicht erhalten und bildet vierseitige Tafeln vom Schmp. 126 — 127° . — Weinsäuredinaphtalid ist leicht

rein zu gewinnen, wenn man bei seiner Darstellung die Temperatur 170° nicht überschreiten lässt; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es in eine Tetraacetylverbindung, weisse Nadeln vom Schmp. $243\text{--}244^{\circ}$, über. — Citronensäure und α -Naphthylamin treten nur zu Citronensäuredinaphtalid zusammen, welches lange, in Alkohol schwer lösliche Nadeln bildet und ein schwer lösliches Natriumsalz giebt. Citronensäuretrinaphtalid konnte bisher nicht erhalten werden.

Foerster.

Ueber die Wirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper, von R. Henriques (*Z. angew. Chem.* 1895, 691—692.) Verf. bestätigt nach seinen Erfahrungen im Wesentlichen die kürzlich (*diese Berichte* 28, Ref. 993) von Altschul bezüglich der Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper gemachten Mittheilungen. Er hat jedoch beobachtet, dass der Vorgang der Schwefeladdition z. B. von Rüböl kein ganz so glatter ist, wie Altschul fand, und dass er häufig von Substitutionsvorgängen begleitet wird. Auch scheint unter Umständen die kalte Verseifung nicht ganz ohne Schwefelwasserstoffentwicklung vor sich zu gehen. Statt sie, wie Altschul, bei Gegenwart von Cocosöl vorzunehmen, lässt Verf. das alkoholische Alkali auf die in Petroleumäther gelösten Fettstoffe 12 Stunden lang einwirken und erhält dabei befriedigende Ergebnisse. Vergl. auch ein Referat weiter unten.

Foerster.

Neue Synthese einiger aromatischer Nitrile, von A. Desgrez (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 735—737). Leitet man durch kochendes Benzol, dem Aluminiumchlorid zugesetzt ist, in einem geeigneten Apparate einen Strom von Cyangas, so entstehen Benzonitril und Cyanwasserstoff. Die Reaction vollzieht sich auch in der Kälte, jedoch viel träger. Toluol, Xylol und Mesitylen liefern durch dieselbe Reaction gleichfalls Nitrile.

Schertel.

Darstellung der Amine der Fettsäurereihe, von A. Trillat (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 689—692). Die Behauptung von Brochet und Cambier, dass bei der Darstellung von Methylamin durch Einwirkung einer Säure auf Hexamethylamin oder auf eine Mischung von Formaldehyd und Ammoniak die Zufuhr von nascirendem Wasserstoff keinen begünstigenden Einfluss übe, widerlegt Verf., indem er in 2 Probirröhrchen etwas Hexamethylenamin und Salzsäure giebt und zu der einen noch ein Körnchen Zink fügt. Die beiden Röhrchen werden etwa 10 Minuten erwärmt. Dasjenige, welches Zink enthält, entwickelt auf Zusatz von Natron den Geruch nach Methylamin und ein brennbares Gas, während der Inhalt der anderen Röhre noch keine Reaction auf ein Amin der Fettreihe zeigt. — Gleichfalls gegen den Widerspruch von Brochet und Cambier bekräftigt Verf. seine frühere Angabe, dass durch Reduction von Aldehydammoniak Aethylamin entstehe.

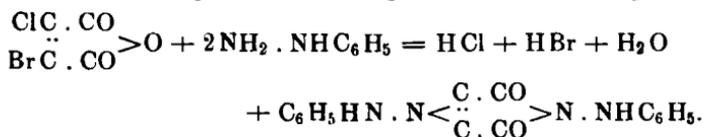
Schertel.

Ueber einen schwefelhaltigen Körper im Baumwollsameneöle, von J. Dupont (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 696). Behandelt man Baumwollsameneöl mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat, so bildet sich ein schwarzer Spiegel. Diese Erscheinung, welche zur Erkennung von Baumwollsameneöl in Fetten benutzt wird, ist nicht durch die Gegenwart eines Aldehydes im Oele hervorgerufen, sondern durch eine schwefelhaltige Substanz. Behandelt man das Oel mit Wasserdämpfen, so ist das condensirte Wasser trübe, und Aether entzieht demselben eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Dieselbe giebt nach der Behandlung mit Salpetersäure und Kaliumchlorat einen Niederschlag von Kaliumsulfat. Es gelingt nur schwierig, dem Oele diese schwefelhaltige Substanz zu entziehen. — Auch die aus Cruciferen extrahirten Oele enthalten etwas Schwefel.

Schertel.

Beitrag zum Studium substituirtter zweibasischer Säuren. — **Anhydrid der Chlorbrommaleinsäure**, von A. J. J. Vandevelde (*Bull. Acad. Roy. Belg.* (3) 29, 609—622). Ein Theil fein gepulverter unter dem Exsiccator ausgetrockneter Weinsäure wird mit 3 Theilen Dreifachchlorphosphor in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald der Chlorphosphor zu sieden beginnt, leitet man einen Chlorstrom in die Mischung. Das entstehende Pentachlorid wirkt im Momente der Bildung auf die Weinsäure. Die Umwandlung der letzteren in Chlorfumarylchlorid ist beendet, sobald die Flüssigkeit aufhört, auf dem Wasserbade zu destilliren. Man vermeidet auf diese Weise die Anwendung des Phosphorpentachlorides, welches leicht die Abzugsröhren verstopft. Chlorfumarylchlorid wird von Brom nur sehr langsam angegriffen. Die Reaction wird beschleunigt, wenn man gleiche Moleküle Chlorid und Brom in Gegenwart von Eisen oder Eisenchlorid in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf etwa 80° erwärmt. Das krystallische, tief rothe Reactionsproduct scheidet mit Wasser, ohne dass eine Reaction vor sich geht, ein in Aether, Chloroform oder Benzol lösliches Oel ab, in welchem sich Krystalle ausscheiden. Destillirt man das rohe Reactionsproduct, so entweichen Bromwasserstoff, Substitutionsproducte des Aethylens und ein krystallisches Product, das Anhydrid der Chlorobrommaleinsäure. Das vorher erwähnte Oel liefert bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure dasselbe Anhydrid. Es schmilzt bei 113° und siedet bei 203°. Durch Analyse und durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wurde die Formel C_4ClBrO_3 bestätigt. Aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln krystallisirt die Verbindung in Nadeln, bei der Sublimation in Lamellen. Ihr Geruch greift die Schleimbäute an. Durch Wasser wird sie langsam zersetzt. — Chlorobrommaleinsaures Barium $C_4BrClO_4Ba + 2H_2O$ bildet perlmutterglänzende Lamellen. Das Silbersalz zersetzt sich

rasch am Lichte und selbst im Dunkeln; durch Wärme oder Stoss wird es zur heftigen Detonation gebracht. Der Aethyläther siedet bei 254°. — Phenylhydrazin wirkt auf das Anhydrid. Die wässrigen Lösungen beider erzeugen einen orangefarbenen Niederschlag kleiner Nadeln. Die Bildung derselben erfolgt nach der Gleichung:



Die neue Verbindung, welche als Phenylhydrazomaleïnphenylhydrazin bezeichnet wird, schmilzt bei 245°. Schertel.

Analytische Chemie.

Neuer Aufsatz zur fractionirten Destillation, nach Angabe von Lebel, von M. G. Berlemont (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 674). Statt des bekannten Kugelapparates mit Platingewebe wird eine Glasspirale mit wenigen Windungen auf den Destillationskolben gesetzt. Die aufsteigenden Dämpfe treten in Berührung mit den an den Wänden der Röhre herabfliessenden Condensationsproducten. Der Apparat giebt bei grösserer Einfachheit dieselben günstigen Resultate wie der Kugelapparat. Schertel.

Verfahren zur Trennung des Kalkes von Strontian oder Baryt, von J. Dupasquier (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 678 — 681). In einer Lösung, welche ein Tartrat und ein Sulfat enthält, wird ein lösliches Kalksalz vollständig in Tartrat verwandelt, während die beiden anderen Erden in unlösliche Sulfate übergehen. Die Löslichkeit des Calciumtartrates in verdünnten Mineralsäuren ermöglicht dann die Trennung. Wegen der Einzelheiten des Verfahrens muss auf das Original verwiesen werden. Schertel.

Nachweis des Alaunzusatzes in den Weinen, von Georges (*Bull. Soc. Chim.* (3) 13, 692 — 696). Thonerde kommt in natürlichen Weinen nur bis zu dem Betrage von 0.03 g im Liter vor. Giebt man zu einem solchen Weine, den man eventuell mit einer geringen Menge Galläpfelgerbsäure versetzt hat, eine Lösung von Natriumacetat, deren Essigsäuregehalt mindestens der Acidität des Weines entspricht, so nimmt er zuerst eine dunkle Farbe an und trübt sich nach einiger Zeit durch einen leichten pulverigen Niederschlag,