

Dem von Breithaupt (*Lieb. Ann.* 59, 325) zuerst beschriebenen Mineral Cuban kommt nach den Analysen von Scheidhauer (*ebenda* 64, 280) die Formel  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  zu, während nach Untersuchungen von Eastwick, Magee und Stevens (*Syst. of Min.* 2, 68) das Mineral die Zusammensetzung  $\text{CuFe}_2\text{S}_4$  haben müsste. Verf. untersuchte eine Probe des in der Universitäts-Sammlung Berlin befindlichen Minerals und erhielt Analysenzahlen, welche zu der Formel  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  führten. Nach seiner Ansicht haben E. M. u. St. ein in der Zusammensetzung von demjenigen Scheidhauer's abweichendes Untersuchungsmaterial in Händen gehabt, für welches er nach dem Fundort den Namen »Barraconit« vorschlägt. Dem Cuban giebt er folgende rationelle Formel:



wonach das Cuban analog dem Sternbergit ein zweites natürliches Prototyp der vom Verf. aufgefundenen krystallisirten Sulfosalze  $\overset{\text{II}}{\text{XS}}, \overset{\text{II}}{\text{XS}}, \overset{\text{II}}{\text{XS}}, \overset{\text{II}}{\text{XS}} \left\{ \overset{\text{IV}}{\text{ZS}_2} \right.$  ist.

Lenze.

## Organische Chemie.

Zur Bildung des Pinakolins aus Calciumisobutytrat, von C. Glücksmann (*Monatsh. Chem.* 16, 897—905). Nach Barbaglia und Gucci (*diese Berichte* 13, 1572) soll sich bei der trocknen Destillation des Calciumisobutytrats u. A. Pinakolin bilden. Verf. hat diese Angabe nicht bestätigt gefunden, vielmehr statt des Pinakolins Methylisopropylketon und ein bei 114—116° siedendes Keton  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  erhalten, welches letzteres durch Chamäleon zu Oxalsäure und Isobuttersäure oxydirt wird und aus Methylisobutylketon oder wahrscheinlicher Aethylisopropylketon besteht.

Gabriel.

Ueber Hämatoxylin und Brasilin [III. Abhdlg.], von J. Herzig (*Monatsh. Chem.* 16, 906—918). Nach den früheren Untersuchungen (vgl. *diese Berichte* 27, Ref. 304 u. s. w.) liefert Brasilin, welches 4 Hydroxyle enthält, beim Alkylieren ein alkaliunlösliches Trialkylderivat, und entsteht aus dem 5 Hydroxyle enthaltenden Hämatoxylin ein alkaliunlösliches Tetraalkylderivat. Aus diesen Beobachtungen war vorläufig geschlossen worden, dass man es mit Körpern zu thun habe, die dem Xanthon und Fluoran analog constituirt sind. Die Analogie erweist sich jetzt als sehr unsicher, weil einerseits die

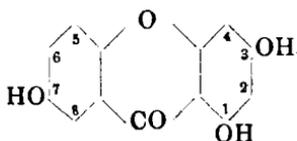
merkwürdige Gesetzmässigkeit bei der Alkylierung sich auf ein viel grösseres Gebiet von Körpern erstreckt, als bisher angenommen war (vgl. *diese Berichte* 27, 2119), weil andererseits die beiden verglichenen Fälle der Alkylierung zwar äusserlich, aber nicht der inneren Ursache nach (s. unten) vergleichbar sind, und weil endlich nach der weiteren Untersuchung des Hämatoxylin und Brasilins die beiden Körperklassen (Xanthon- und Hämatoxylingruppe) sich derart von einander unterscheiden, dass man den Vorgang der Alkylierung nicht als Anlass nehmen kann, um in beiden Fällen nach einer ähnlichen Constitution zu suchen. Verf. hat nämlich beobachtet, dass sich im Brasilin  $C_{16}H_{10}O(OH)_4$  und im Hämatoxylin  $C_{16}H_9O(OH)_5$  vier Wasserstoffatome wegoxydiren lassen, wobei die Functionen der Sauerstoffatome bis auf eine unverändert bleiben: Tetramethylmonacetylhämatoxylin liefert Tetramethylacetyldihydrohämatoxylin (70—80 pCt. der Theorie) und ebenso entsteht aus Acetylmethylbrasilin ein Dehydroproduct; das aus ersterem Dehydroproduct durch Verseifen erhältliche Tetramethyldehydrohämatoxylin (70—80 pCt. der Theorie) ist nun im Gegensatz zur nicht dehydrirten Verbindung leicht alkalilöslich und leicht alkylierbar, die fünfte Hydroxylgruppe also ausgesprochen phenolisch; ihre Function muss also nicht wie in der Xanthonreihe nur von der Stellung abhängen, vielmehr sich wahrscheinlich dadurch geändert haben, dass der hydrirte Kern in einen nicht hydrirten übergegangen und damit aus dem alkoholischen Hydroxyl ein phenolisches entstanden ist. — Dem experimentellen Theil der Abhandlung sei Folgendes entnommen. Acetylmethylhämatoxylin (1 Th.) wird in Eisessig mit Chromsäure (0.5 Th.) oxydirt, das Product durch Verdünnen mit Wasser in weissen bis grauen Nadeln niedergeschlagen, mit Kali verseift, aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure gefällt und mit Aether aufgenommen. Der nach Verjagen des Aethers verbleibende Rückstand hinterlässt mit Alkohol verrührt Krystalle vom Schmp. 202—206° und ist nicht ganz reines Tetramethyldehydrohämatoxylin  $C_{10}H_5O(OCH_3)_4OH$  <sup>1)</sup> und liefert mit Kali und Jodmethyl Pentamethyldehydrohämatoxylin; dies krystallisirt aus sehr viel Alkohol in Nadeln vom Schmp. 160—163° und zeigt (auch im reinen Zustande?) in Alkohol grünblaue Fluorescenz. Durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird das Tetramethyldehydroproduct in Tetramethoxylmonacetyldehydrohämatoxylin (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 190—192°) übergeführt. Analog der Dehydrohämatoxylinverbindung wurde aus dem Acetylmethylbrasilin das entsprechende Dehydroderivat bereitet und isolirt und durch

<sup>1)</sup> Daneben tritt ein Syrup auf, welcher anscheinend ein isomeres Tetramethyldehydrohämatoxylin darstellt, denn er liefert bei der Methylierung einen Körper von der Zusammensetzung des Pentamethyldehydrohämatoxylins.

Acetylierung bzw. Methylierung verwandelt in Trimethylacetyldehydrobrasilin (aus Alkohol in Plättchen vom Schmp. 174—176°) und Tetramethyldehydrobrasilin. Letzteres scheint in zwei Isomeren aufzutreten: das analysirte Product schmolz bei 136—139°, wurde aber erst bei 155° ganz klar.

Gabriel.

Ueber einen weiteren synthetischen Versuch in der Gentisinreihe, St. v. Kostanecki und J. Tambor, (*Monatsh. Chem.* 16, 919—925.) Nachdem Verff. durch Condensation von Hydrochinoncarbonsäure und Phloroglucin das Gentisein (= 1, 3, 7-Trioxyxanthon)



erhalten und durch Methylierung in Gentisin  $C_{13}H_5O_2(OH)(OCH_3)$  übergeführt haben (*diese Berichte* 27, Ref. 190), erübrigt es noch, festzustellen, ob das eingetretene Methyl bei 3 oder bei 7 steht (denn die Stellung 1 ist nach *diesen Berichten* 26, 71 ausgeschlossen). Verff. haben zur Lösung dieser Frage die bereits bekannte Hydrochinonmonomethyläthercarbonsäure,  $C_6H_3(OH)^1(CO_2H)^2(OCH_3)^4$  vom Schmp. 150° aus Hydrochinoncarbonsäure (1 Mol.) durch Erwärmen mit Alkali (2 Mol.) und (etwas mehr als 2 Mol.) Jodmethylbereitet und mit Phloroglucin condensirt, indem sie das Gemisch mit Essigsäureanhydrid in kleinen Mengen destillirten. Dabei erhielten sie ein gelbes Sublimat, welches aus Gentisinmonomethyläther, 1,3,7-Trioxyxanthon-3,7-dimethyläther vom Schmp. 167°, etwas Gentisein und Gentisin bestand. Trotz dieser Synthese scheint es den Verff. nicht sicher erwiesen, dass die Methoxygruppe des Gentisins in der Stellung 7 sich befindet, da es in Folge der Methylierung des 1,3,7-Trioxyxanthon (Gentiseins), welches ja thatsächlich beobachtet wurde, als secundäres Product entstanden sein kann.

Gabriel.

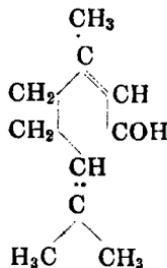
Ueber das Campholid, ein Reductionsproduct des Camphersäureanhydrids, von A. Haller (*Compt. rend.* 122, 293—297.) Reducirt man Camphersäureanhydrid in alkoholischer Lösung mit 5procentigem Natriumamalgam, indem man durch zeitweiligen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Reaction fortwährend sauer erhält, so bildet sich eine Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{16}O_2$ , die als »Campholid« bezeichnet wird. Die Reduction kann sowohl in der Kälte, wie auch in der Wärme ausgeführt werden und vollzieht sich übrigens, selbst in der Wärme, sehr langsam. Die Ausbeute an Cam-

1) Die entsprechende Aethylverbindung entsteht analog aus Bromäthyl-etc. und bildet Nadeln vom Schmp. 164°.

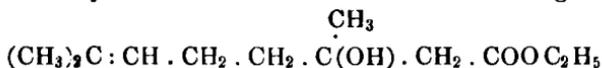
pholid ist nur gering. Die neue Verbindung bildet feine, weisse Krystalle von campherähnlichem Geruch und brennendem Geschmack; sie ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther ausserordentlich leicht löslich, schmilzt bei  $211^{\circ}$ , (corr.) sublimirt ähnlich wie Campher und ist optisch inactiv. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali kann man das Campholid in ein Kaliumsalz überführen. Beim Auflösen des Salzes in Wasser wird das Alkali wieder frei und Campholid scheidet sich aus. Das Campholid zeigt hierin also ein ähnliches Verhalten, wie die Triphenylcarbinolorthocarbonsäure. Durch Kaliumpermanganat wird das Campholid in Camphersäure zurückverwandelt. Aus diesen Beobachtungen kann man den Schluss ziehen, dass das Campholid dem Camphersäureanhydrid gegenüber dieselbe Stellung einnimmt wie das Phtalid dem Phtalsäureanhydrid gegenüber. Das Campholid ist, aus später zu erörternden Gründen, als von einer Dicarbonsäure abgeleitet anzusehen, deren Carboxylgruppen durch drei Kohlenstoffatome getrennt sind. Diese Bedingung wird sowohl von der Bredt'schen, wie auch von der Tiemann'schen Camphersäureformel erfüllt. Ausser durch die Analogie mit Phtalid bietet das Campholid noch dadurch ein grösseres Interesse, dass es durch Erhitzen mit Cyankalium auf  $230-240^{\circ}$  in guter Ausbeute die Cyancampholsäure liefert. Letztere Säure geht bei der Verseifung in Hydroxycamphocarbonsäure über, aus welcher vom Verf. früher bereits durch trockne Destillation ihres Bleisalzes, neuerdings auch von Bredt und Rosenberg durch trockne Destillation des Kalksalzes Campher erhalten worden ist. Das vorstehend beschriebene »Campholid« ist nicht identisch mit dem kürzlich von Forster (*diese Berichte* 29, Ref. 139 f.) unter dem gleichen Namen beschriebenen Körper von derselben empirischen Formel.

Täuber.

**Partielle Synthese der Geraniumsäure; Constitution des Lemonols und des Lemonals**, von P. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 393—395.) Tiemann hat kürzlich, unter Zuzunehmung der von den Verff. gegebenen Formel des natürlichen Methylheptenons für das Lemonal eine neue Formel aufgestellt, welche den beobachteten Thatsachen in befriedigender Weise Rechnung trägt. Diese Formel ist folgende:



Die Richtigkeit derselben ist nun durch eine Synthese der zu dem Lemonal gehörenden Geraniumsäure  $C_{10}H_{16}O_3$  geprüft und bestätigt worden. Zu diesem Zweck wurde natürliches Methylheptenon nach der von Reformatzky erweiterten Saytzeff'schen Methode mit Jodessigsäureäthylester condensirt und so die Verbindung



erhalten. Durch Verseifung dieses Esters und Kochen der dabei gebildeten Säure mit Essigsäureanhydrid wurde eine Säure  $C_{10}H_{16}O_2$  gewonnen, die sich mit Geraniumsäure identisch erwies. Täuber.

**Ueber einige Derivate des Eugenols**, von Ch. Gassmann (*Compt. rend.* 122, 395—397). Der Inhalt dieser Arbeit ist diese *Berichte* 28, 1870—1872 ausführlich wiedergegeben. Täuber.

**Ueber die Zusammensetzung der schlagenden Wetter**, von Th. Schloesing jun. (*Compt. rend.* 122, 398—400). Die sorgfältige Analyse einer grossen Anzahl von Proben schlagender Wetter hat ergeben, dass der brennbare Theil wesentlich aus reinem Methan besteht, indessen findet man zuweilen auch kleine Quantitäten anderer Kohlenwasserstoffe. Der nicht brennbare Antheil besteht aus wechselnden Mengen Stickstoff, dessen Ursprung, nach seinem Argongehalt zu schliessen, zweifellos in der Luft zu suchen ist, während der Sauerstoff der letzteren durch die Kohle absorbirt worden ist.

Täuber.

**Periodide des Theobromins**, von G. E. Shaw (*Journ. Chem. Soc.* 69, 102—104). Jörgensen hat durch Lösen von Theobromin in starker Salzsäure und Vermischen der Lösung mit Kaliumjodid ein Perbromid von der Formel  $(C_7H_8N_4O_2 \cdot HJ)_2J_6$  dargestellt (*diese Berichte* 2, 463). Bei Wiederholung seiner Versuche hat sich gezeigt, dass, je nach der Menge der angewendeten Salzsäure, verschiedene Producte erhalten werden. Bei grossem Salzsäureüberschuss erhält man eine Verbindung von der Formel  $(3 C_7H_8N_4O_2, 2 HCl, HJ)_2J_6$ ; verwendet man relativ wenig Salzsäure, so erhält man ein Product, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $2 C_7H_8N_4O_2 HCl, HJ, J_2$  wiedergegeben wird; ist endlich die Jodwasserstoffsäure überwiegend, so entsteht die von Jörgensen beschriebene Verbindung. Beim Umkrystallisiren eines Gemenges dieser Verbindungen aus wässrigem Alkohol, der Jodwasserstoff und Jod gelöst enthielt, wurden Krystalle von der Formel  $(C_7H_8N_4O_2, HJ)_2, J_4, 2 H_2O$  gewonnen.

Täuber.

**Untersuchungen über die Constitution der Triderivate des Naphtalins. X. Die Dichlor- $\alpha$ -naphtole und Trichlornaphtaline aus der 3, 4-Dichlorphenyl-1-isocrotonsäure**, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 78—79).

Verff. haben ihre in diesen Berichten 24, Ref. 707 u. ff. mitgetheilten Untersuchungen über die Triderivate des Naphtalins fortgesetzt und zunächst durch Darstellung des noch fehlenden vierzehnten 1, 2, 1'-Trichlornaphtalins (a. a. O. S. 710) ergänzt. Die beiden von Erdmann und Schwechten (*diese Berichte* 24, Ref. 22) aus 3, 4-Dichlorphenyl-1-isocrotonsäure erhaltenen  $\alpha$ -Naphtole müssen ihrer Entstehung nach das eine eine 1, 2, 1'-Verbindung, das andere eine 2, 3, 1'-Verbindung sein; welche Constitution dem einen oder anderen Körper zukommt, blieb bisher einigermassen zweifelhaft. Aus 1700 g 1, 3, 4-Dichlortoluol wurden 326 g einer Dichlorphenylparaconsäure von hoher Reinheit (Schmp. 138°) gewonnen, so dass man sicher sein konnte, dass keine etwa beigemischte isomere Säure zur Entstehung des zweiten  $\alpha$ -Naphtols Veranlassung gab. Nach Umwandlung der Crotonsäure in die zugehörige Isocrotonsäure wurden durch deren Destillation 1 Theil des Dichlor- $\alpha$ -naphtols vom Schmelzpunkt 95° (nicht 83°) und 2 Theile des bei 151° schmelzenden Isomeren erhalten. Das erstere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, dünnen Nadeln, giebt ein nadelförmiges Acetat vom Schmp. 87—88° und bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid ein Gemenge von Tri- und Tetrachlornaphtalin, aus welchem das erstere durch Krystallisation aus Methylalkohol rein darzustellen ist; es bildet lange dünne Nadeln vom Schmp. 83°; genau die gleiche Verbindung wurde nach Cleve's Verfahren (Oefversigt, 1893, 81) erhalten. Aus dem Dichlornaphtol vom Schmp. 151° wurde ganz ähnlich wie im vorigen Falle ein Trichlornaphtalin dargestellt, welches sich als die 2, 3, 1'-Verbindung (Schmp. 109°) erwies. Daher ist das oben beschriebene Trichlornaphtalin vom Schmp. 83° als die 1, 2, 1'-Verbindung anzusprechen.

Foerster.

**Untersuchungen über die Constitution der Triderivate des Naphtalins. XI. Das von Cleve's 1, 2, 2'- $\alpha$ -Nitrochlornaphtalin-sulfosäurechlorid sich ableitende Trichlornaphtalin,** von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 79—81). Verff. haben früher eine Chlor- $\beta$ -naphtylaminsulfosäure III beschrieben (*diese Berichte* 24, Ref. 656), deren Constitution sich ergab: Cl, NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H = 1, 2, 2'; aus ihr wurde ein Trichlornaphtalin vom Schmp. 83—84° dargestellt. Cleve hat später (*diese Berichte* 25, 2485) ein Nitrochlornaphtalinsulfosäurechlorid NO<sub>2</sub>, Cl, SO<sub>2</sub>. Cl = 1, 2, 2 dargestellt und daraus ein Trichlornaphtalin vom Schmp. 75.5° erhalten. Er glaubte, dass dies das 1, 2, 2'-Trichlornaphtalin sei, während das von den Verff. aus ihrer Säure III gewonnene seiner Vermuthung nach mit dem später von ihm dargestellten 1, 2, 1'-Trichlornaphtalin vom Schmp. 83° übereinstimmen sollte. Verff. haben nun in etwas grösserem Maassstabe aus beiden genannten Ausgangsmaterialien die zugehörigen Trichlornaphtaline dargestellt und gefunden, dass sie

völlig identisch sind. Es zeigte sich, dass dieses Trichlornaphtalin nach erfolgter Umkrystallisation bei  $88^{\circ}$  schmilzt, alsdann aber nach dem Erkalten bei  $84^{\circ}$ , und diesen Schmelzpunkt beibehält, bis man zu der überkalteten Masse einen frischen Krystall hinzumischt. Dieses Trichlornaphtalin ist seiner Entstehung nach unzweifelhaft die 1,2,2'-Verbindung und die Beobachtung von Cleve, dass aus seinem 1,2,2'-Nitrochlorsulfosäurechlorid ein Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt  $75.5^{\circ}$  entsteht, ist irrig. Die Verschiedenheit des 1,2,2'-Trichlornaphtalins von der 1,2,1'-Verbindung (vergl. das vorhergehende Referat) ergibt sich ausser durch das Verhalten beim Schmelzen, daraus, dass jenes eine Sulfosäure giebt, deren Kaliumsalz 1 Mol. Wasser enthält, und deren Chlorid in kleinen Rhomben vom Schmelzpunkt  $173^{\circ}$  krystallisirt, während aus diesem eine Sulfosäure erhalten wurde, deren Kaliumsalz wasserfrei ist, und deren Chlorid prismatische Nadeln vom Schmp.  $105^{\circ}$  bildet.

Forster.

**Untersuchungen über die Constitution von Triderivaten des Naphtalins. XII. Das von Alén's  $\alpha$ -Nitronaphtalin-2,2'-disulfonsäurechlorid sich ableitende Trichlornaphtalin. XIII. Die  $\alpha$ -Naphtylamin-2,2'-disulfosäure von Freund's Deutschem Patent No. 27346, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 81—83). Alén erhielt aus Nitro-2,2'-naphtalindisulfosäure ein Trichlornaphtalin vom Schmp.  $75.5^{\circ}$ , welches Cleve (*diese Berichte* 25, 2485) für identisch mit dem von ihm aus 1,2,2'- $\alpha$ -Nitrochlornaphtalinsulfonchlorid erhaltenen Trichlornaphtalin und daher für die 1,2,2'-Verbindung hielt (vergl. auch das vorhergeh. Ref.). Verff. haben, um die Widersprüche dieser Angaben mit ihren Beobachtungen zu klären, untersucht, ob Alén's Nitro-2,2'-naphtalindisulfosäure wirklich eine 1,2,2'-Verbindung sei. Es wurde 1,2,2'- $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -naphtylaminsulfosäure (Säure III, vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 656) in das Xanthogenat  $C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3K + H_2O$  und dieses nach Leuckart's Verfahren (*diese Berichte* 23, Ref. 327) in die schwerlösliche Disulfidverbindung  $(S \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3K)_2 + \frac{1}{2} H_2O$  verwandelt, welche alsdann durch Oxydation mit Permanganat in 1,2,2'- $\alpha$ -Chlornaphtalindisulfosäure übergeführt wurde. Ihr Kaliumsalz krystallisirt mit  $\frac{1}{2} H_2O$ , ihr Chlorid bildet Prismen vom Schmp.  $144^{\circ}$ , und durch Destillation giebt sie das 1,2,2'-Trichlornaphtalin (vergl. das vorangeh. Ref.). Verschieden von dieser Säure ist diejenige, welche aus Alén's Nitro-2,2'-disulfonsäurechlorid zu erhalten ist. Das letztere wurde zu dem Kaliumsalz  $NO_2 \cdot C_{10}H_5(SO_3K)_2 + 3 H_2O$  verseift, welches durch Reduction mit Eisenvitriol und Kalilauge in das sehr leicht lösliche Salz einer Amidosäure überging. Diese giebt ein in dünnen, mässig löslichen Nadeln mit  $3 H_2O$  krystallisirendes saures Salz und erwies sich als identisch mit der**

nach Freund's Patent No. 27346 dargestellten  $\alpha$ -Naphtylamin-2,2'-disulfosäure. Mit Hilfe der Diazoreaction giebt diese eine  $\alpha$ -Chlor-2,2'-naphtalindisulfosäure, deren Kaliumsalz mit 2 H<sub>2</sub>O krystallisirt, und deren Chlorid aus einem Gemenge von Benzol und Petroleumäther in zwei Formen anschießt, in Haufwerken kleiner Prismen vom Schmp. 114° und in Nadeln vom Schmp. 127°. Die letztere Form kann in überschmolzenem Zustande bei 100° durch einen Krystall der ersteren in diese verwandelt werden. Mit Phosphorpentachlorid giebt diese Chlornaphtalindisulfosäure 1,3,3'-Trichlornaphtalin (Schmp. 80.5°), sie ist also die 1-Chlor-3,3'-naphtalindisulfosäure. Die gleiche Constitution besitzt Alén's Nitrodisulfonsäurechlorid, welches bei den Versuchen der Verff. bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid auch ein Trichlornaphtalin giebt, welches nach dem Umkrystallisiren bei 80.5° schmilzt. Die Alén'sche Angabe über ein Trichlornaphtalin vom Schmp. 75.5° ist daher irrthümlich und durch Verunreinigungen seines Präparates zu erklären.

Foerster.

**Die Nichtexistenz eines Trichlornaphtalins vom Schmp. 75.5°.** Die Bildung von Chlorabkömmlingen aus Sulfosäurechloriden, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 83). In den beiden vorhergehenden Referaten ist der von den Verff. erbrachte Beweis besprochen worden, dass Alén's Trichlornaphtalin vom Schmp. 75.5° als die unreine 1,3,3'-Verbindung, Cleve's Trichlornaphtalin vom gleichen Schmelzpunkt als unreine 1,2,2'-Verbindung erkannt worden ist. Die verunreinigenden Körper sind wahrscheinlich Tetrachlornaphtaline gewesen. Der Grund für die Entstehung solcher höher chlorirten Naphtaline aus Triderivaten dürfte darin zu suchen sein, dass der Vorgang bei der Destillation der Nitronaphtaline oder Naphtole mit Phosphorpentachlorid ein wahrer Substitutionsprocess ist, welcher in kleinem Maasse stets sich auch auf Wasserstoffatome ausdehnt. Anders ist die Wirkung des Phosphorpentachlorids auf Naphtalinsulfosäurechloride; diese spalten schon, für sich erhitzt, SO<sub>2</sub> ab, und das Chlor tritt an den Kern; durch die Gegenwart von Phosphorpentachlorid wird dieser Vorgang begünstigt und die Ausbeute an Chlornaphtalinen erhöht. So giebt 1,1'-Chlornaphtalinsulfosäurechlorid bei 200—230° in 3 Stunden 1,1'-Dichlornaphtalin in grosser Menge. mit PCl<sub>5</sub> jedoch 1,4,1'-Trichlornaphtalin; 2,4'- $\beta$ -Chlorsulfochlorid giebt bei 210—230° 62 pCt. der theoretischen Ausbeute an 2,4'-Dichlornaphtalin und 1,3'- $\alpha$ -Chlorsulfochlorid 1,3'-Dichlornaphtalin in einer Ausbeute von 39 pCt., und Phosphorpentachlorid erhöht bei 190—195° diese Ausbeuten nur auf 92 bzw. 65 pCt. Eine Ausnahme macht das 1,2- $\alpha$ -Chlorsulfochlorid, welches, für sich erhitzt, Salzsäure entwickelt und nur Spuren von 1,2-Dichlornaphtalin liefert. Der so seiner Natur nach näher gekennzeichnete Vorgang bei der durch PCl<sub>5</sub> bewirkten Ueberführung von

beliebigen Naphtalinabkömmlingen in Chlornaphtaline hat bei der Constitutionsbestimmung der letzteren die weitestgehende Anwendung gefunden und eignet sich dazu auch vortrefflich, da niemals dabei das Eintreten von Umlagerungen beobachtet wurde, sondern stets die gleichen Producte erhalten wurden, ob man nun das Chlör mit  $\text{PCl}_5$  oder, z. B. für eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe, nach der Sandmeyer'schen Reaction oder auf indirectem Wege über das Xanthogenat und trockene Destillation des daraus gewonnenen Sulfochlorids einführte. Foerster.

**Untersuchungen über die Constitution der Triderivate des Naphtalins. XIV. Die 14 isomeren Trichlornaphtaline**, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 84). Die 14 theoretisch möglichen Trichlornaphtaline sind von den Verff. im Laufe ihrer langen, mühevollen Arbeiten sämmtlich in Mengen von 35 bis 50 g mit äusserster Sorgfalt im Zustande grösstmöglicher Reinheit dargestellt worden, so dass ihre im Folgenden zusammengestellten Schmelzpunkte<sup>1)</sup> als die richtigen gelten dürfen. Auch ihre Constitution ist in jedem Falle auf mehrfache Weise bestimmt worden, so dass auch diese als zweifellos und endgültig festgestellt zu betrachten ist. Im Folgenden geben die an den Enden der Zeilen in Klammern bemerkten Ziffern an, wieviel verschiedenartige Darstellungsweisen, welche jede auf die gegenseitige Stellung von mindestens zweien der Chloratome in den Trichlornaphtalinen sichere Schlüsse zulassen, übereinstimmend zur Annahme der für diese angegebenen Constitution geführt haben.

	Schmp.	
1, 2, 3-Trichlornaphtalin . . .	81 <sup>0</sup>	(2)
1, 2, 4- » . . .	92 <sup>0</sup>	(1)
1, 2, 4'- » . . .	78.5 <sup>0</sup>	(5)
1, 2, 3'- » . . .	92.5 <sup>0</sup>	(4)
1, 2, 2'- » . . .	88 u. 84 <sup>0</sup>	(3)
1, 2, 1'- » . . .	83.5 <sup>0</sup>	(2)
1, 3, 4'- » . . .	103 <sup>0</sup>	(5)
1, 3, 3'- » . . .	80.5 <sup>0</sup>	(6)
1, 3, 2'- » . . .	113 <sup>0</sup>	(7)
1, 3, 1'- » . . .	89.5 u. 85 <sup>0</sup>	(2)
1, 4, 4'- » . . .	131 <sup>0</sup>	(4)
1, 4, 3'- » . . .	66 u. 56 <sup>0</sup>	(6)
2, 3, 4'- » . . .	109 <sup>0</sup>	(2)
2, 3, 3'- » . . .	91 <sup>0</sup>	(4)

Foerster.

<sup>1)</sup> In der *diese Berichte* 24, Ref. 710 zusammengestellten Uebersicht über die damals bekannten Schmelzpunkte der Trichlornaphtaline sind bezüglich der 1,2,3- und der 1,2,3'-Verbindung Irrthümer enthalten.

**2,1- $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure** und die entsprechende **Chlor-naphtalinsulfosäure**, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 238). Die durch die Einwirkung von Chlorsulfosäure auf  $\beta$ -Naphtol entstehende Säure wurde von Tobias (*diese Berichte* 27, Ref. 768) als 2,1- $\beta$ -Naphtolsulfosäure erkannt. Verff. haben die aus ihr zu gewinnende 2,1- $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure nach der Sandmeyer'schen Reaction in 2,1- $\beta$ -Chlornaphtalinsulfosäure verwandelt, mit welcher die 12te der 14 möglichen Chlornaphtalinsulfosäuren bekannt wird. Ihre Ba-, K- und Na-Salze krystallisiren aus Wasser mit 1 Mol. Wasser; das erste ist mikrokrySTALLIN, das Kaliumsalz bildet dünne Blättchen, das Natriumsalz Nadeln. Das Chlorid der Säure (Schmp. 76°) krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther in tafelförmigen, aus Essigsäure in diamantähnlichen Gebilden; es giebt ein in dünnen Nadeln anschliessendes Amid vom Schmp. 153° und geht durch  $\text{PCl}_5$  in 1,2-Dichlornaphtalin vom Schmp. 35° über. Die 2,1- $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure geht bei Behandlung mit der vierfachen Menge 20 pCt. Anhydrid haltender rauchender Schwefelsäure in 2,1,4'- $\beta$ -Naphtylamindisulfosäure (*diese Berichte* 24, Ref. 716) über.

Foerster.

**1,3- $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure** und die entsprechende **Chlor-naphtalinsulfosäure**, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 238). Cleve hat (*diese Berichte* 19, 2179 und 21, 3271) durch Nitrirung von naphtalin- $\beta$ -sulfonsaurem Natrium eine homonucleale Nitrosäure erhalten, welche zu sogenannter  $\gamma$ -Naphtylaminsulfosäure reducirt wurde. Diese ist völlig identisch mit der aus  $\alpha$ -Naphtylamin- $\epsilon$ -disulfosäure, welche die Constitution  $\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 = \text{||} 1, 3, 1'$  (*diese Berichte* 24, Ref. 708) besitzt, durch vorsichtige Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure oder durch theilweise Reduction mit Natriumamalgam (*diese Berichte* 28, 1951) entstehenden 1,3- $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure. Die für diese, sowie für die zugehörige Chlornaphtalinsulfosäure von Cleve gemachten Angaben wurden in allen Punkten bestätigt und die Constitution der Säure durch Ueberführung in das auf verschiedenen Wegen identificirte 1,3-Dichlornaphtalin zweifellos festgestellt. Vergl. hierzu auch *diese Berichte* 24, Ref. 654: Ueber Nitrirung von Naphtalin- $\beta$ -sulfosäure.

Foerster.

**Untersuchungen über die Constitution der Triderivate des Naphtalins. XV.** Die durch Sulfonirung von 1,3- $\alpha$ -Naphtylamin- und 1,3- $\alpha$ -Chlornaphtalinsulfosäure erhaltenen Disulfosäuren, von H. E. Armstrong und W. P. Wynne (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 240). Verff. haben ihre Untersuchungen (*diese Berichte* 24, Ref. 716 u. ff.) über den Einfluss der Radicale Cl, OH,  $\text{NH}_2$  in Naphtalinderivaten auf die Bildung von Disulfosäuren fortgesetzt und zunächst 1,3- $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure (vergl. das vorhergehende Refe-

rat) in der früher angegebenen Weise unterhalb 20° sulfonirt. Nach 12 Stunden ist der Vorgang beendet, welcher allem Anschein nach nur eine einzige Disulfosäure liefert. Deren neutrales Kaliumsalz ist sehr löslich, das saure Kaliumsalz (+ 2H<sub>2</sub>O) bildet sternförmig angeordnete, kurze Nadeln. Die Säure giebt bei der Reduction nach dem Hydrazinverfahren 1.2'-Naphtalindisulfosäure (*diese Berichte* 24, Ref. 715) und lässt sich nach dem Sandmeyer'schen Verfahren in eine  $\alpha$ -Chlornaphtalindisulfosäure verwandeln, welche also gleich der vorgenannten  $\alpha$ -Naphtylamindisulfosäure die Constitution Cl(NH<sub>2</sub>), (SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> = 1, 3, 4' besitzen muss und in der That mit Phosphorpentachlorid auch 1, 3 4'-Trichlornaphtalin giebt. Das Chlorid der Säure krystallisirt aus einem Gemenge von Benzol und Petroleumäther in sternförmig angeordneten prismatischen Nadeln, aus Essigsäure in kleinen Prismen vom Schmp. 130°. Die gleiche Säure wird durch Sulfonirung (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 717) des Kaliumsalzes der 1.3- $\alpha$ -Chlornaphtalinsulfosäure erhalten, ohne dass sich auch hier nur Spuren von Isomeren bemerkbar machten. In der 1.3- $\alpha$ -Naphtylamin- und der 1.3- $\alpha$ -Chlornaphtalinsulfosäure haben also NH<sub>2</sub> und Cl den gleichen Einfluss auf den Ort, den eine neu eintretende Sulfogruppe einnimmt.

Foerster.

**Elektrolytische Reduction des Benzaldehyds**, von H. Kauffmann (*Z. f. Elektrochem.* 2, 365—367). 20 ccm Benzaldehyd wurden in 500 ccm einer 12—15procentigen Kaliumsulfidlösung gelöst und diese Lösung in eine Thonzelle gebracht, in welche ein durchlochtetes, kegelförmig gebogenes Platinblech von 65 qcm Oberfläche getaucht war, während die Zelle aussen mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Bisulfidlösung umgeben war. Bringt man in diese eine beliebige Platinanode, macht das Platin in der Thonzelle zur Kathode und leitet bei 6—7 Volt Badspannung einen Strom von etwa 0.8 Amp. hindurch, so scheiden sich im Laufe von 24 Stunden in der Thonzelle 10—13 g einer festen Substanz ab, welche sich im Wesentlichen als ein Gemenge von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn erwies. Eine ähnliche elektrolytische Reduction des Benzaldehyds bemerkt man, wenn man Benzaldehyd mit verdünnter Alkalilauge in einer Platinschale übergiesst und diese bei den oben genannten Stromverhältnissen zur Kathode macht. Bringt man den Benzaldehyd bei dem Versuch aber mit Säuren zusammen, so verschmiert er, ohne dass Hydrobenzoïn entsteht.

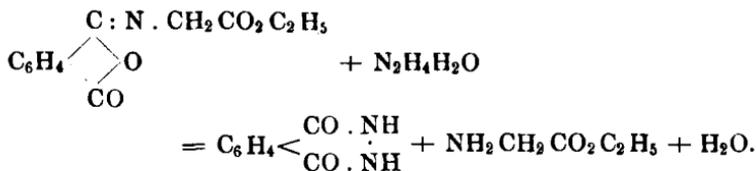
Foerster.

**Ueber die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols**, von K. Elbs (*Z. f. Elektrochem.* 2, 472—475). Wenn man Nitrobenzol statt in Schwefelsäure in einem Gemisch von Schwefelsäure und Eisessig löst und es dann der elektrolytischen Reduction unterwirft, so erhält man wesentlich bessere Ausbeuten an den Reductionsproducten als nach dem Gattermann'schen Verfahren. Man arbeitet zweckmässig

bei 80—90°, einer Badspannung von 3.5 Volt und einer Stromdichte von etwa 2.5 Amp. auf 100 qcm. Die Anodenflüssigkeit besteht aus einer Mischung von 3 Raumtheilen conc. Schwefelsäure und 1 Raumtheil Wasser. Es entsteht an einer Platinkathode stets Anilin und *p*-Amidophenol neben einander in ziemlich dem gleichen Mengenverhältniss. Da an Platin Anilin nicht direct aus Nitrobenzol durch elektrolytische Reduction entsteht, so dürften Anilin und *p*-Amidophenol als durch Spaltung eines primären Reductionproductes hervorgegangen gelten. Dann kann man als dieses aber nicht mehr mit Gattermann Phenylhydroxylamin annehmen. Verf. glaubt, dass vielmehr zunächst das auch thatsächlich nachweisbare Azoxybenzol entsteht, dies sich dann in *p* Oxyazobenzol umlagert und bei weiterer Reduction sich nach der Gleichung:  $C_6H_5N:NC_6H_4OH + 2H_2 = C_6H_5NH_2 + NH_2.C_6H_4.OH$  spaltet. Anders verläuft die elektrolytische Rednction, wenn man im Uebrigen unter den obigen Bedingungen eine Bleikathode anwendet. Dann bilden sich, zumal bei längerer Dauer der Elektrolyse, erheblich grössere Mengen von Anilin als von *p*-Amidophenol; es kann daher das erstere als unter diesen Bedingungen unmittelbar aus dem Nitrobenzol erzeugt gelten; wir haben es hier mit einem ähnlichen Unterschiede in der Wirkung des Kathodenmetalles zu thun, wie er für Zink und Platin in ihrem Einfluss auf die elektrolytische Reduction einer angesäuerten wässrig-alkoholischen Nitrobenzollösung schon bekannt ist.

Foerster.

Hydrazide und Azide organischer Säuren, von Th. Curtius X. Abhdlg. Ueber Hydrazide substituierter Amidosäuren und das Hydrazid der Fumarsäure, von R. Radenhausen (*Journ. prakt. Chem.* 52, 433—454). In der Abhandlung wird die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige acidylsubstituirt Amidoessigsäurester, auf Phenylamidoessigsäure- und Fumarsäureester beschrieben. Es gelang nur die Darstellung der Hydrazide der Phenylamidoessigsäure, der Fumarsäure und des Acetylglycocolls, während bei dem Succinyl- und Phtalylglycinester durch das Hydrazinhydrat der Amidoessigsäure- rest verdrängt wird:



Hieraus, sowie aus den Thatsachen, dass auch Hippursäureester durch Hydrazinhydrat nicht gespalten, sondern in das normale Hydrazid verwandelt wird und im symm. Succinimid die Imidogruppe nicht verdrängt wird, schliesst Verf., dass jenen acidylsubstituirt Amidosäureestern die unsymm. Constitution zukommt. — Zuerst werden die ver-

schiedenen Darstellungsmethoden für Benzoyl-, Acetyl-, Succinyl- und Phtalylglycinester, sowie die Eigenschaften dieser Ester genauer beschrieben. Die Darstellung gelang bei Allen, wenn auch nicht mit gleich guter Ausbeute, durch Einwirkung von salzsaurem Glycinester auf die betreffenden Säureanhydride bei Gegenwart von Soda.

*Hydrazinhydrat und acidylsubstituirte Amidosäureester.* Aceturhydrazid,  $\text{CH}_3\text{CONH}\cdot\text{CH}_2\text{CONHNH}_2$ , wird analog wie Hippurhydrazid (*Journ. prakt. Chem.* 52, 243) dargestellt. Aus Aether-Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmp.  $115^\circ$ . Bei der Darstellung bildet sich als Nebenproduct Diaceturylhydrazin,  $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CONH}\cdot\text{NHCOCH}_2\text{NHCOCH}_3$ , vom Schmp.  $250^\circ$  (unter Zerf.). Mit Benzaldehyd liefert das Hydrazid das Benzalaceturylhydrazin vom Schmp.  $198^\circ$ ; mit salpetriger Säure (Aceturcarbanil,  $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{N}:\text{CO}?$ ) und das Azid,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_3$ , welches indess nicht isolirt werden konnte. Succinylglycinhydrazid konnte, wie schon erwähnt, nicht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinylglycinester erhalten werden. Das resultirende Product hat wahrscheinlich die Zusammensetzung  $\left(\text{C}_2\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2 \\ \text{CO}\cdot\text{NH} \end{array}\right.\right)_2$ . Ebenso gab Phtalylglycinester nicht das Phtalylglycinhydrazid, sondern im Wesentlichen Phtalhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CO}\cdot\text{NH} \\ \text{CO}\cdot\text{NH} \end{array}\right.$ , vom Schmp.  $250^\circ$ .

*Hydrazinhydrat und Phenylglycinester.* Phenylglycinhydrazid wird in der üblichen Weise aus dem Phenylglycinester gewonnen; Schmp.  $126.5^\circ$ . Mit Benzaldehyd resp. Aceton giebt dasselbe Benzal- resp. Acetonphenylglycinhydrazin vom Schmp.  $176^\circ$  resp.  $183^\circ$ . Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazid entsteht Nitrosophenylglycinazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:(\text{NO})\text{CH}_2\text{CON}_3$ , vom Schmp.  $41-42^\circ$ ; nebenher wird Nitrosodiphenylamin gebildet.

*Hydrazinhydrat und Fumarsäureester.* Fumarhydrazid,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2$ , vom Schmp.  $220^\circ$  (unter Aufschäumen), wurde aus dem Fumarsäuredimethylester und Hydrazinhydrat gewonnen. Mit Benzaldehyd und Aceton bildet es die entsprechenden Condensationsproducte; mit salpetriger Säure Fumarazid,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}\cdot\text{N}_3)_2$ . Dasselbe explodirt schon im feuchten Zustand erbitzt äusserst heftig; trocken explodirt es bei leisem Reiben. Beim Kochen mit viel Alkohol unter Rückfluss entsteht daraus Fumarcarbaminsäureäthylester,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , vom Schmp.  $220^\circ$  (unter Zerf.).

**XI. Abhdlg. Die Hydrazide und Azide der Kohlensäure,** von Th. Curtius und K. Heidenreich (*Journ. prakt. Chem.* 52, 454—489). Die Arbeit bietet principiell nichts Neues; es wird die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Harnstoff, Urethan, Kohlensäure-

ester, Chlorkohlensäureester, Phosgen und Schwefelkohlenstoff beschrieben.

*Harnstoff und Hydrazinhydrat.* Carbaminsäurehydrazid (Semicarbazid)<sup>1)</sup>,  $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}.\text{NH}_2)$ , aus Hydrazinhydrat und Harnstoff im Rohr bei  $100^\circ$ . Schmp.  $96^\circ$ . Ziemlich unbeständig; schon beim Aufbewahren verwandelt es sich in Hydrazidicarbonamid,  $(\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2)_2$ ; durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt es in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin. Mit 1 Aeq. Säure bildet es Salze, mit Benzaldehyd das Benzalsemicarbazid vom Schmp.  $214^\circ$ . Carbaminsäureazid,  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{N}_3$ , aus dem Hydrazid und salpetriger Säure. Schmp.  $97^\circ$ . In wässriger Lösung zersetzt es sich schon in der Kälte langsam in Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure. Kühlt man nicht genügend bei der Darstellung des Azids, so entsteht unter Entwicklung von  $\text{N}_3\text{H}$  Hydrazidicarbonamid. Letzteres entsteht auch aus Harnstoff (2 Mol.) und Hydrazinhydrat (1 Mol.) im Rohr bei  $130^\circ$ . Schmp.  $245-246^\circ$ . Nach Thiele's Vorschrift (*Lieb. Ann.* 270, 45 und 271, 127) oxydirt liefert es Azodicarbonamid,  $(:\text{N}.\text{CO}.\text{NH}_2)_2$ .

*Kohlensäureester und Hydrazinhydrat.* Carbohydrazid- $\text{CO}(\text{NH}.\text{NH}_2)_2$  (Thiele, *diese Berichte* 27, 57 ff.), aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat im Rohr bei  $100^\circ$ . Schmp.  $152^\circ$ . Bildet die Salze:  $\text{CO}(\text{NH}.\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ , vom Schmp.  $210^\circ$  und  $\text{CO}(\text{NH}.\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , vom Schmp.  $218^\circ$  und mit Benzaldehyd Dibenzalcarbohydrazid vom Schmp.  $198^\circ$ . Carbazid (Stickstoffkohlenoxyd), aus salzsaurem Carbohydrazid und Natriumnitrit in conc. wässriger Lösung als Oel erhalten, welches schon beim Berühren mit einem Glasstab äusserst heftig explodirt. Ueber die Vorsichtsmaassregeln bei seiner Darstellung und beim Arbeiten mit dieser Substanz siehe Orig. Seine wässrige Lösung zersetzt sich langsam in Kohlensäure und Stickstoffwasserstoffsäure. Wie die Stickstoffwasserstoffsäure zur Chlorwasserstoffsäure, so verhält sich das Carbazid zum Phosgen. Seine Zusammensetzung wurde durch die quantitative Bestimmung der bei der Verseifung abgespaltenen  $\text{N}_3\text{H}$  ermittelt. Methenylcarbo-

hydrazid,  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} - \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}^2 \end{array}$ , aus Carbohydrazid und *o*-Ameisensäureester im Rohr bei  $100^\circ$ . Schmp.  $181^\circ$ . Liefert keine Benzaldehydverbindung, dagegen ein Silbersalz.

*Chlorkohlensäureester und Hydrazinhydrat.* Hydrazicarbonsäureester,  $(\text{NH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>3)</sup>, aus Chlorkohlensäureester und Hydrazinhydrat in alkohol. Lösung. Schmp.  $130^\circ$ . Sehr beständige

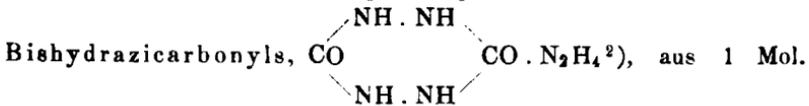
<sup>1)</sup> Thiele, *diese Berichte* 27, 55 ff.

<sup>2)</sup> *Diese Berichte* 27, 2685.

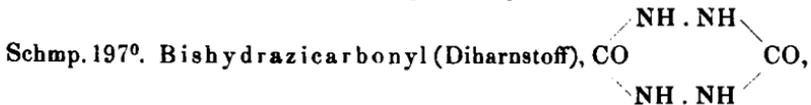
<sup>3)</sup> *Diese Berichte* 27, 773.

Subst., erst längeres Kochen mit Säuren oder Alkalien spaltet sie in  $N_2H_4$ ,  $CO_2$  und  $C_2H_5OH$ . Mit conc. Salpetersäure giebt der Hydrazicarbonester Azocarbonsäureester,  $(:N.CO_2C_2H_5)_2$  <sup>1)</sup>, ein dunkelgelbes Oel vom Sdp.  $106^\circ$  [13 mm]. Im Gegensatz zur vorigen Substanz ist dieser Ester leicht verseifbar. Stickstoffkohlen säuremethylester,  $N_3.CO_2CH_3$ , aus Stickstoffammonium und Chlorkohlen säuremethylester in ätherischer Lösung. Wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.  $102^\circ$ .

*Hydrazicarbonester und Hydrazinhydrat.* Diammoniumsalz des

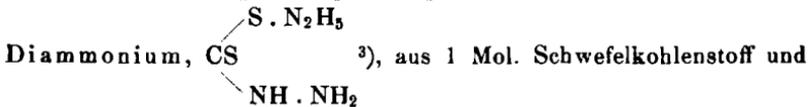


Hydrazicarbonester und 2 Mol. Hydrazinhydrat im Rohr bei  $100^\circ$ .

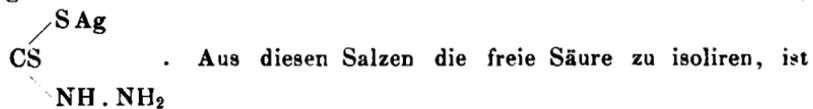


erhalten beim Abdampfen der vorigen Verbindung mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbad. Schmp.  $270^\circ$ . Es bildet Salze: Bishydrazicarbonylammonium (+  $H_2O$ ), -baryum (+ 3  $H_2O$ ) und -silber; mit Benzaldehyd entsteht Benzalbishydrazicarbonyl,  $NH.CO.N \begin{array}{c} \diagup CH.C_6H_5 \end{array} NH.CO.N$ , vom Schmp.  $253^\circ$ .

*Schwefelkohlenstoff und Hydrazinhydrat.* Dithiocarbazinsäures



2 Mol. Hydrazinhydrat. Schmp.  $124^\circ$  (unter Zerf.). Seine Lösung giebt mit Schwermetallsalzen unlösliche Salze der Dithiocarbazinsäure,



nicht gelungen. — Mit Rhodanwasserstoffsäure bildet Hydrazinhydrat Rhodandiammonium,  $N_2H_5.SCN$ , vom Schmp.  $80^\circ$ , welches sich beim Erhitzen im Rohr auf  $100^\circ$  in Hydrazidithiocarbonamid,  $(.NH.CS.NH_2)_2$ , umsetzt. Schmp.  $214-215^\circ$ . Lenze.

**Zur Kenntniss der Tetramethylbenzoësäuren**, von A. Claus (*Journ. prakt. Chem.* 52, 529 — 532). Ueber die Darstellung der Säuren siehe diese Berichte 20, 3103 u. *Journ. prakt. Chem.* 38, 234. 2, 3, 5, 6-Tetramethylbenzoësäure (aus symm. Durol) hat den Schmp.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 774.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2684.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 58.

127° (nicht 109°). Die Angaben über die beiden anderen Säuren bedürfen keiner Correction. Oxydationsversuche mit Permanganat führen bei der Säure aus symm. Durol zu einer Dimethylbenzotricarbonsäure, bei der Säure aus asymm. Durol (1.3.5.6) zu einer Dicarbonsäure, welche die Carboxylgruppen in Parastellung enthält. Bezüglich der Leichtigkeit der Esterification der drei Säuren hat Verf. bei der üblichen Darstellungsmethode keine Unterschiede entdecken können, indess ist er der Ansicht, dass sich auch hier bei sorgfältigem Arbeiten mit feinen Hilfsmitteln kleine Unterschiede werden finden lassen, wie es das V. Meyer'sche Gesetz verlangt. Derartige Unterschiede sind seiner Auffassung nach indess so wenig scharf und auffallend, dass sie nicht als Grundlage theoretischer Schlüsse und Definitionen dienen können. Verf. bemerkt weiter, dass auf eine ähnliche Gesetzmässigkeit, wie sie in dem V. Meyer'schen Veresterungsgesetz zum Ausdruck kommt, bereits von ihm in *diesen Berichten* 19, 235 hingewiesen worden ist; sie betrifft die Oxydation gemischter fettaromatischer Ketone. Wie dies Gesetz, »so verliert auch das V. Meyer'sche um so mehr an Präcision und Schärfe, je vielfältiger es bestätigt und je weiter dasselbe ausgeführt und erweitert werden soll.«

Lenze.

**Einwirkung von Brom auf *p*- und *o*-Oxychinolin**, von A. Claus und H. Howitz (*Journ. prakt. Chem.* 52, 532—547; Forts. v. *Journ. prakt. Chem.* 48, 433 ff.).

*I. Bromderivate des *p*-Oxychinolins.* Das (l. c. 450) erwähnte ziegelrothe Hydrobromatdibromid des *ana*-Brom-*p*-Oxychinolins liefert bei langsamem Zerfall nicht unter Abspaltung von BrH Dibrom-*p*-oxychinolin, sondern es wird unter Bromabscheidung das Hydrobromat des *ana*-Brom-*p*-Oxychinolins regenerirt. Erhitzt man das ziegelrothe Hydrobromatdibromid unter Zugabe von etwas Brom 10 Stdn. im Rohr auf 200—250°, so entsteht ein bei 256—257° schmelzendes Tribrom-*p*-oxychinolin. Dasselbe wird auch aus *p*-Oxychinolin mit 3 Mol. Brom und aus *ana*-Brom-*p*-Oxychinolin mit 2 Mol. Brom im Rohr bei 250° gewonnen. Von den hinzuge tretenen Br-Atomen nimmt eines die  $\beta$ -Stellung des Pyridinringes ein, während es von dem anderen zweifelhaft ist, ob es die *o*- oder *m*-Stellung des stickstofffreien Ringes besetzt hat.

*II. Bromderivate des *o*-Oxychinolins.* Bei der Bromirung des *o*-Oxychinolins (l. c. 438) entsteht neben einem Monobrom- auch ein Dibromproduct, in dem den Br-Atomen *ana-meta*-Stellung zugeschrieben wurde. Diese Voraussage hat sich durch weitere Versuche bestätigt. *m-ana*-Dibrom-*o*-oxychinolin ist aus Monobrom-*o*-oxychinolin und 1 Mol. Brom in Eisessig oder Chloroform als bromwasserstoffsäures Salz vom Schmp. 250° erhältlich; ausserdem aus dem Hydrobromatdibromid des Monobromproductes. Entgegen seinem Isomeren giebt

letztere Verb. nicht Br ab bei der Zersetzung, sondern spaltet sich in BrH u. Dibromoxychinolinhydrobromat. Bei weiterem Bromiren giebt das *m-ana*-Dibrom-*o*-oxychinolin Dibrom-*o*-oxychinolinhydrobromatdibromid. Die Verb. giebt an kaltes Wasser Bromwasserstoff ab, doch gelang es nicht, auf diese Weise Dibrom-*o*-oxychinolindibromid rein zu gewinnen. Bei 30—40 stündigem Erhitzen im Rohr auf 250° entsteht daraus ein Tribrom-*o*-oxychinolin vom Schmp. 169—170°. In diesem befindet sich das hinzugetretene Br-Atom in  $\beta$ -Stellung; demnach ist die Verb. *m-ana- $\beta$* -Tribrom-*o*-oxychinolin. Sie ist identisch mit der von Claus u. Heermann (*Journ. prakt. Chem.* 42, 345) aus *o*-Oxychinolin-*ana*-sulfosäure und PBr<sub>3</sub> erhaltenen als *p-ana- $\gamma$* -Tribrom-*o*-oxychinolin angesprochenen Verbindung identisch. Claus u. Giwartowsky (Inaug.-Dissert. v. G., Freiburg 1892) erhielten dieselbe auch aus Dibrom-*o*-chinolin und PBr<sub>3</sub>. Die Einwirkung von Chlor auf Dichlor-*o*-oxychinolin verläuft nicht analog derjenigen von Br auf das entsprechende Dibromderivat. Es resultirt ein Trichlorproduct, in dem alle drei Cl-Atome an den Benzolring gelagert angenommen werden müssen.

Lenrc.

**Der Benzolkern.** V., von W. Vaubel (*Journ. prakt. Chem.* 52, 548—555). Verf. zeigt, dass sich gewisse gesetzmässige Erscheinungen, welche sich beim Studium der *o*- und *p*-Benzolderivate gegenüber den *m*-Derivaten ergeben haben und auf welche schon von Lellmann (*diese Berichte* 17, 2172) hingewiesen worden ist, durch seine Benzolconfiguration auf ungezwungene Weise erklären lassen. Erwähnt sei: Die leichtere Zersetzlichkeit der salzs. *o*- u. *p*-Nitriline durch Wasser, die leichtere Umwandlung von *o*- u. *p*-Bromnitrobenzol mit NH<sub>3</sub> in die entspr. Nitraniline, von *o*- und *p*-Nitranilinen durch Alkali in Nitrophenole, von *o*- und *p*-Nitranisolen mittels NH<sub>3</sub> in Nitraniline, gegenüber den entsprechenden *m*-Verbindungen. Diese Thatsachen finden nach Verf. in der anziehenden Wirkung der Nitrogruppe auf die Amidogruppe in *o*- u. *p*-Stellung ihre Erklärung. Des Weiteren wird von der leichten Umwandlung von *o*- u. *p*-Xylol in die entspr. Toluylsäuren, von *o*- u. *p*-Oxybenzoesäure bei Einwirkung von Salzsäure in Phenole gesprochen, welche Erscheinungen sich nach Verf.'s Benzolconfiguration dadurch erklären lassen, dass sich die in *m*-Stellung befindlichen Substituenten sozusagen beschützen d. h. mit ihrer Masse decken, wodurch die Einwirkung des Reagens erschwert wird. Auch für die leichtere Oxydirbarkeit des *m*-Nitrobenzaldehyds gegenüber der *p*-Verb. zu der entsprechenden Säure, sowie für die leichtere Reducirbarkeit der *m*-Oxybenzoesäure durch Na-Amalgam zum Aldehyd giebt Verf. auf Grund seines Benzolschemas eine Erklärung. Schliesslich wird die Bildung der 4 Dichlornaphtaline 1,2, 1,3, 1,4, 2,3 aus Naphtalintetrachlorid erörtert und aus ihrer Entstehung Schlussfolgerungen bezüglich der Bindung

der Kohlenstoffatome in den beiden Benzolkernen gezogen. — Einzelheiten der Abhdlg. s. i. Orig. Lenze.

**Eine einfache Darstellungsweise des Trichlortoluchinons,** von K. Elbs und E. Brunschweiler (*Journ. prakt. Chem.* 52, 559—560). Das Trichlortoluchinon wird durch gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure u. Chromsäure auf *o*-Toluidin gewonnen. 20 g *o*-Toluidin lieferten nach der in der Abhdlg. genau beschriebenen Methode 16—17 g Trichlortoluchinon. Auf analoge Weise lässt sich aus Anilin Chloranil gewinnen, jedoch in schlechterer Ausbeute als aus *p*-Phenylendiamin. Lenze.

### Physiologische Chemie.

**Experimentelle und klinische Untersuchungen über das Verhältniss der Harnsäureausscheidung zu der Leukocytose,** von W. Kühnau (*Z. klin. Med.* 28, 2—34). Die Beziehung der weissen Blutkörperchen zur Harnsäurebildung lag seit langer Zeit nahe durch die Erfahrungen bei Leukaemie. Verf. bestimmte Harnsäureausscheidung und Leukocytenzahl in 2 Fällen von Leukämie, 6 Fällen von Pneumonie, 1 Fall septischer Infection, 2 Fällen mit malignen Neoplasmen (Carcinom und Sarkom), bei Hunden, denen ein Bakterienextract von *Bacillus pyocyaneus*, Milzextract, Terpentinöl, aseptischer Eiter, Thymusaufschwemmung und *Pyocyaneus*protein, Nucleinlösung injicirt war. In allen Fällen war eine Steigerung der Harnsäureausscheidung zu constatiren, meistens war auch gleichzeitig Leukocytose vorhanden, aber auch ohne Leukocytose, wie nach Injection von aseptischem Eiter und Thymusaufschwemmung nahm die Harnsäureausscheidung zu. Auch auf das Fieber allein kann die Harnsäuresteigerung nicht zurückgeführt werden, da auch bei fieberlos verlaufenden Krankheiten (kachektischer Leukocytose) die Harnsäureausfuhr erhöht war. Auf das rasche Absinken der Leukocytose folgt eine Steigerung der Harnsäureausscheidung, bei der experimentell erzeugten Leukocytose erreicht sie ihren Gipfelpunkt erst beim Verschwinden der Leukocyten. Sandmeyer.

**Ueber den Einfluss nucleinhaltiger Nahrung auf die Harnsäurebildung,** von F. Ueber (*Z. klin. Med.* 28, 174—189.) Verf. stellte Versuche am Menschen an mit Thymus, Leber, Niere und Gehirn. Nach 500 g Thymus beobachtete er, wie Weintraud, eine Steigerung der Harnsäureausscheidung um etwa das Doppelte, nach