

zu steigern. Die Betrachtungen des Verf. fassen einseitig die Thermochemie der Vorgänge ins Auge, ohne den Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit in seiner auch für die photochemischen Erscheinungen hervorragenden Wichtigkeit genügend hervorzuheben. In diesem Sinne sind sie auch durch andere frühere Darlegungen der photochemischen Wirkungen (vergl. z. B. Nernst, *Theoret. Chem.*, Seite 570 und ff.) weit übertroffen; im Einzelnen bringen sie auch, zum Beispiel gegenüber den Arbeiten von Eder, nichts Neues.

Foerster.

Vorläufige Mittheilung über die Aufnahme von Wasser durch zerfliessliche Salze, von H. W. Hake (*Proc. Chem. Soc.* 1896, 34). Verf. hat beobachtet, dass verschiedene zerfliessliche Salze beim Liegen an der Luft bis zu einem Maximum Wasser anziehen, worauf dann wieder eine Gewichtsabnahme erfolgt. Die dem Maximum entsprechenden Lösungen hatten in allen beobachteten Fällen sehr angenähert die Zusammensetzung bestimmter Hydrate. Auf deren wirkliche Existenz kann man nun aber aus diesen Versuchen noch nicht schliessen, da die Abhängigkeit der Zusammensetzung der in Rede stehenden, durch Wasseraufnahme aus der Luft entstehenden Salzlösungen vom Druck des Wasserdampfes vom Verf. nicht festgestellt wurde.

Foerster.

Einige Versuche über den Einfluss von Stromdichte und Concentration auf den Verlauf elektrochemischer Reactionen, von F. Oettel (*Z. Elektrochem.* 1, 90).

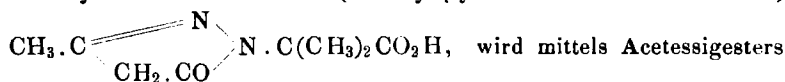
Studien über die elektrolytische Bildung von unterchlorigsauren oder chloresäuren Salzen, von F. Oettel (*Z. Elektrochem.* 1, 354 und 474). Auf diese schon vor längerer Zeit erschienenen, wichtigen und interessanten Arbeiten soll nachträglich in *diesen Berichten* wenigstens kurz verwiesen werden.

Foerster.

Organische Chemie.

Ueber Hydrazinderivate der Isobuttersäure, von J. Thiele und K. Heuser (*Lieb. Ann.* 290, 1—43). *Derivate der Hydrazin-i-buttersäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CO}_2 \text{H}$. Acetonsemicarbazon, $(\text{CH}_3)_2 \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2$ (s. diesen Band S. 81) wird durch starke Blausäure in Carbonamidohydrato-*i*-butyronitril, $(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{N}_2 \text{H}_2 \cdot \text{CONH}_2$ (*diese Berichte* 28, Ref. 111) verwandelt, alsdann durch Stehenlassen mit starker Salzsäure und darauf folgende Behandlung mit Benzaldehyd in Benzalhydrazin-*i*-buttersäure, $\text{C}_7 \text{H}_6 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CO}_2 \text{H}$ (weisse Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 144—145°)

übergeführt und darauf durch Kochen mit Wasser in Benzaldehyd und Hydrazin-*i*-buttersäure zerlegt. Diese Säure fällt aus Wasser durch Eingiessen in Alkohol in weissen Schuppen vom Schmp. 237° (u. Zerf.) aus, riecht eigenthümlich süsslich, reducirt ammoniakalisch-alkalische Silber- und Fehling'sche Lösung und liefert die Salze A. HCl (Nadeln, Schmp. 156—157°), A₂H₂SO₄ (Nadeln, Schmp. 189° u. Zerf.), A. HNO₃ (Blättchen, Schmp. 146°). Die Säure wird durch längeres Kochen mit starken Säuren unter Bildung von Hydrazin gespalten und giebt ihren Stickstoff bei der Oxydation mit Bromwasser quantitativ, mit Eisenchlorid fast quantitativ ab. Daneben tritt Kohlensäure und Aceton resp. gebromte Acetone auf. Hydrazin-*i*-buttersäureester, H₃N₂.C(CH₃)₂CO₂C₂H₅, vom Sdp. 93—95° [13 mm] bildet ein zerfliessliches Chlorhydrat. — Das Pyrazolon der Hydrazin-*i*-buttersäure (Methylpyrazolon-*i*-buttersäure)



wird mittels Acetessigesters erhalten und krystallisirt aus viel heissem Wasser in gelblichen Nadeln vom Schmp. 263°.

Derivate der Hydrazoisobuttersäure, [.NH.C(CH₃)₂CO₂H]₂. Das Mononitril dieser Säure, CO₂H.C(CH₃)₂.NH.NH.C(CH₃)CN, scheidet sich aus, wenn man je 1 Mol. Hydrazinbuttersäure mit Cyankalium in wenig Wasser mit 1 Mol. Aceton schüttelt und zur röthlich gewordenen Lösung nach eintägigem Stehen die berechnete Menge Salzsäure hinzufügt; der Körper krystallisirt aus Aether-Ligroin in weissen Flocken vom Schmp. 100° und reducirt Silber- und Fehling-Lösung. Das entsprechende Dinitril, [.NH.C(CN)(CH₃)₂]₂, entsteht, wenn je 130 g Hydrazinsulfat und Cyankalium in starker wässriger Lösung mit 116 g Aceton rüchtig durchgeschüttelt resp. durchgerührt werden; die ausgeschiedenen Krystalle werden nach 12 Stunden abgesogen, schiessen aus Aether in Tafeln vom Schmp. 92—93° an, liefern ein unbeständiges Chlorhydrat und ein Dinitrosoderivat (gelbe Krystalle vom Schmp. 43—44°), welches bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei 50—70° in Stickoxyd und Azo-*i*-butyronitril (s. unten) zerfällt. Die Hydrazo-*i*-buttersäure entsteht aus ihrem Mono- oder Dinitril, wenn diese durch 24stündige Berührung mit kalter Salzsäure zunächst in die Amide verwandelt und dann nach Wasserzusatz gekocht werden, worauf beim Verdunsten der Lösung Salmiak und das Chlorhydrat der neuen Säure hinterbleibt. Die mit Ammoniak abgeschiedene Säure bildet Prismen vom Schmp. 223—224° (aus Wasser), löst sich in Säuren und Alkalien, liefert die Salze C₈H₁₆N₂O₄.NH₃ (Krystallpulver), (C₈H₁₅N₂O₄)₂Ca + 2 H₂O (Nadeln), C₈H₁₅N₂O₄K, C₈H₁₆N₂O₄.HCl + H₂O (Nadelchen), giebt bei der Destillation unveränderte Säure, Kohlensäure,

Ammoniak und brennbare, Silberlösung reducirende Dämpfe (Hydrazo-i-propyl?) und liefert im Rohr bei ca. 270° neben Gasen (u. A. CO₂) ein Oel und sublimirbare Krystalle, C₈H₁₄N₂O₂, welche aus Wasser krystallisiren und bei 250° noch nicht schmelzen. Der Aethyl-ester der Hydrazoisobuttersäure hat $d_{40}^{23} = 0.99784$ und Sdp. 231—233°, der Methyl-ester bildet Prismen vom Schmp. 53—54° und Sdp. 216°.

Derivate der Azoisobuttersäure, [N . C(CO₂H)(CH₃)₂]₂. Das zugehörige Dinitril, [N . C(CN)(CH₃)₂]₂, wird durch Oxydation des Hydrazodinitrils mittels Bromwassers erhalten, schießt aus Aether in Prismen an, schmilzt bei 105—106° unter Stickstoffentwicklung, und zwar verliert es beim Erhitzen (zweckmässig in hochsiedendem Petrolöl oder Olivenöl) quantitativ seinen Azostickstoff. In Aethyl- resp. Methylalkohol mit Chlorwasserstoff behandelt, verwandelt sich das Azonitril in das Chlorhydrat des Azoisobuttersäureimid-äthyläthers, C₁₂H₂₆N₄O₂Cl₂, (Krystalle vom Schmp. 106—107° u. Zerf.) resp. des entspr. Methyläthers, C₁₀H₂₂N₄O₂Cl₂ (Krystalle vom Schmp. 133—134° u. Zerf.). Aus der Azoisobuttersäure wurden ferner bereitet das Amidoxim, C₈H₁₈N₆O₂ (Kryställchen vom Schmp. 154°); der Aethyl- resp. Methyl-ester der Azoisobuttersäure (Oel von $d_{40}^{24.6} = 0.9884$ resp. Krystalle vom Schmp. 33°) werden aus den entsprechenden Hydrazoestern und Bromwasser dargestellt und geben mit Ammoniak Azoisobuttersäureamid, C₈H₁₆N₄O₂ + 2H₂O in auscheinend rhombischen, fast völlig farblosen Tafeln vom Schmp. 94—95° (u. Zerf.), welche ebenso wie die Ester beim Erhitzen den Azostickstoff abspalten. Aus den Estern erhält man durch methylalkoholisches Kali eine krystallinische Fällung von azoisobuttersäurem Kali, C₈H₁₂O₄N₂K₂ + H₂O, welches bei 180° erweicht und gegen 250° unter Zerfall schmilzt; es wird durch Säuren zerlegt nach der Gleichung: KCO₂(CH₃)₂CN : NC(CH₃)₂CO₂K + H₂O = K₂SO₄ + CO₂ + (CH₃)₂H . CN : NC(CH₃)₂CO₂H; die entstandene Azoverbindung lagert sich aber sofort in die Acetonverbindung der Hydrazinisobuttersäure, (CH₃)₂C : N . NH . C(CH₃)₂CO₂H, um, die dann in ihre Componenten zerfällt.

Derivate der Tetramethylbernsteinsäure. Das Dinitril dieser Säure, [(CH₃)₂C(CN)]₂, bleibt nach der Stickstoffabspaltung aus dem Azonitril zurück, wird aber zweckmässiger durch Erwärmen des letzteren mit Wasser gewonnen, krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in Blättern oder Prismen vom Schmp. 169° und wird durch Kochen mit 80procentiger Schwefelsäure zu Tetramethylbernsteinsäure (Schmp. 193—195°) resp. deren Anhydrid (Schmp. 147°) verseift. Der Tetramethylbernsteinsäureäthylester, Sdp. 218—200°, bildet sich aus dem Azoäthylester durch Erwärmen unter Stickgasentwicklung,

ebenso entsteht der Methylester aus dem Azomethylester, ferner das tetramethylbernsteinsaure Kali aus dem azoisobuttersauren Kali. Dagegen liess sich die freie Tetramethylbernsteinsäure nicht direct durch Oxydation der Hydrazosäure und darauf folgende Stickstoffabspaltung bereiten: zwar schied sich bei der Oxydation mit Bromwasser der Stickstoff quantitativ ab, doch entwich gleichzeitig Kohlensäure und wirkte das überschüssige Brom auf das entstandene Aceton ein (s. weiter oben).

Gabriel.

Zur Kenntniss des Campherphorons, des Isophorons und des Mesityloxyds, von W. Kerp (*Lieb. Ann.* 290, 123—152.) Ebenso wie Bredt und v. Rosenberg (*diese Berichte* 29, Ref. 19) findet Verf., dass entgegen der üblichen Annahme das aus Aceton durch alkalische Condensationsmittel erhaltliche Phoron mit dem Campherphoron nicht identisch ist. Verf. nennt ersteres Phoron Isophoron¹⁾. Die Unterschiede resp. Aehnlichkeiten der betr. Körper sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Isophoron	Campherphoron
	pfefferminzartig, stark riechend; gelbes Oel.	pfefferminzartig, stark riechend, gelbes Oel
Sdp.	205—210°, 100—102° [15 mm] 99° [16 mm] (Bredt)	200—205° (Fittig) 195—200° (Königs und Eppens), 85—90° [15 mm]
Dichte	0.9255	0.939 (Fittig)
Reducirt zu	Alkohol C ₉ H ₁₈ O (fest) Pinakon C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (Schmp. 155°)	Alkohol, C ₉ H ₁₈ O (flüssig) Pinakon, C ₁₈ H ₃₀ O ₂ (Schmp. 162°)
Oxydirt zu	Säure C ₉ H ₁₄ O ₃ , Sdp. 150° [15 mm] (Bredt)	α-Methylglutarsäure (Königs und Eppens)
mit Phenylhydrazin	Hydrazon C ₁₅ H ₂₀ N ₂ , gelbe Nadeln (Schmp. 68°) (Bredt)	Hydrazon, C ₁₅ H ₂₀ N ₂ , röthliches Oel, in der Kälte erstarrend (K. u. E.)
mit Hydroxylamin	Anormales Oxim in Nadeln (Schmp. 79—80°); Oxim C ₉ H ₁₅ NO (Nadeln, Schmp. 76°; Bredt)	Oxim, C ₉ H ₁₅ NO · H ₂ O (Nadeln, Schmp. 119—120°); Oxim, C ₉ H ₁₅ NO (Nadeln, Schmp. 121°; K. u. E.)
Reduction des Oxims giebt	Base C ₉ H ₁₅ NH ₂ (Sdp. 81—85°)	Base C ₉ H ₁₆ (OH)NH ₂
Destillation mit P ₂ O ₅ giebt	Cumol, Pseudocumol	Pseudocumol ²⁾

¹⁾ Das sogen. Isophoron Benedict's existirt nicht; (*diese Berichte* 22, 101).

²⁾ Aus krystallisirtem Acetophoron entsteht durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid Pseudocumol und Mesitylen.

Im Uebrigen seien der Abhandlung folgende Einzelheiten entnommen: Zur Darstellung des Isophorons wurde 1 kg Aceton mit 100 g trockenem Natriumäthylat 10—14 Tage lang stehen gelassen; Ausbeute 70—80 g. Die Reduction des Isophorons (in Aether) mit Natrium ergab einen Alkohol $C_9H_{18}O$ vom Sdp. 87° [15 mm] und Schmp. 37° neben dem Pinakon $C_{18}H_{34}O_2$ vom Schmp. 155° , welches aus Aether-Petroläther in undeutlichen Krystallen anschießt. Die Analysen des anormalen Oxims (Schmp. $78-79^\circ$) führen zur unwahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{32}N_3O_2$; es wird durch kochende verdünnte Schwefelsäure in Isophoron und durch Reduction in die Base $C_9H_{15}NH_2$ (Sdp. $81-85^\circ$) verwandelt, welche ein Oxalat $(C_9H_{17}N)_2C_2H_2O_4$ in Schuppen vom Schmp. $224-225^\circ$ (unter Zerf.) und den Harnstoff $C_9H_{15}NH \cdot CONH_2$ (aus Holzgeist in Nadeln vom Schmp. 185°) liefert. Die aus Campherphoronoxim $C_9H_{15}NO \cdot H_2O$ durch Reduction erhaltliche Base wurde als Oxalat $[C_9H_{16}(OH)NH_2]_2C_2H_2O_4$ (undeutliche Krystalle) analysirt. Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, welches neben dem Isophoron (s. oben) in etwa gleicher Menge auftritt, wird in wässrig-ätherischer Lösung durch Natrium zu Methylisobutylcarbinol $(CH_3)_2CHCH_2 \cdot CH(OH)CH_3$ vom Sdp. 135° bis 137° reducirt, wobei gleichzeitig hochsiedende Producte (Sdp. 200° bis 220°) sich bilden. Mesityloxim giebt bei der Reduction mit Natrium und Alkohol ein Gemenge von β -Isobexylamin, Oxy- β -isobexylamin und einer ungesättigten Base $C_6H_{11}NH_2$; die genannte Oxybase wird durch Fractioniren isolirt, siedet bei $171-174^\circ$, riecht schwach ammoniakalisch, ist etwas wasserlöslich, zieht Kohlensäure an und liefert ein Oxalat $(C_6H_{15}NO)_2C_2H_2O_4$ in Blättchen vom Schmp. 206° . Die beiden anderen Basen konnten, da ihre Siedepunkte nahe bei einander lagen, durch Fractioniren nicht getrennt werden, ebensowenig durch Krystallisation ihrer Derivate. Es gelang nur die Isolirung des β -Isohexylamins $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)CH_3$ in der Weise, dass man das Gemisch der Chlorhydrate beider Basen trocken destillirte; dabei verflüchtigt sich das Chlorhydrat der gesättigten Base unzersetzt, während das andere in Salmiak und den ungesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{10} zerfällt. Das β -Isohexylamin riecht stark ammoniakalisch, siedet bei $100-103^\circ$, zieht Kohlensäure an, giebt die Salze $RHCl$, $R_2H_2PtCl_6$ (Blätter), $R_2C_2H_2O_4$ (Schuppen vom Schmp. 219°) sowie den Harnstoff $C_6H_{13}NHCONH_2$ in Blättern vom Schmp. $139.5-140^\circ$. Der Kohlenwasserstoff $C_6H_{10} = (CH_3)_2C : C : CHCH_3$ riecht nach Petroläther, siedet bei $77-78^\circ$ und liefert mit Brom ein Oel $C_6H_9Br_3$ und mit Eisessig-Bromwasserstoff ein Oel $C_6H_{12}Br_3$.

Gabriel.

Ueber die Condensation von Formaldehyd mit Anhydroenneaheptit, von H. Apel und O. Witt (*Lieb. Ann.* 290, 153—155.) Das Product dieser unter dem Einfluss von Salzsäure verlaufenden

Condensation ist Anhydroenneaheptidiformal $C_{11}H_{18}O_6$, welches in zwei Formen (Nadeln vom Schmp. 165° und Tafeln vom Schmp. 206°) auftritt; beide liefern anscheinend dasselbe Monoacetat $C_{13}H_{20}O_7$ vom Schmp. 107° (vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 21).

Gabriel.

Ueber die Bildung von Furfurol und Kohlensäure aus Glucuronsäure, von F. Mann und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 290, 155—158.) Zur Darstellung der Glucuronsäure wurde Indischgelb (Piuri, Puree) zerkleinert, mit Salzsäure digerirt, ausgepresst, dann mit Ammoniumcarbonat ausgezogen und aus dem Auszug durch Salzsäure die Euxanthinsäure (Schmp. 161 — 162°) gefällt. Letztere wurde mit 10procentiger Schwefelsäure im Autoclaven allmählich auf 130° bis 135° erhitzt, und aus der vom abgeschiedenen Euxanthon abfiltrirten Lösung die Glucuronsäure gewonnen. Diese schmilzt bei 170 — 175° und bräunt sich je nach der Art des Erhitzens bei 150° oder 170° ; ihr Anhydrid zeigt $[\alpha]_D = +18.2$ bis 18.3° . Die bei der Destillation des Glucuronsäureanhydrids mit Salzsäure entstehende Kohlensäuremenge entspricht nahezu der nach folgender Gleichung berechneten: $C_6H_8O_6 = C_5H_4O_2$ (Furfurol) + $2H_2O$ + CO_2 ; dagegen wurden nur 15.23 — 17.23 pCt. Furfurol, also weit weniger als die berechnete Menge erhalten. Relativ viel grössere Furfurolmengen liessen sich auf dem gleichen Wege aus den Glucuronsäurederivaten: Euxanthinsäure, Urocholalsäure und urobutylocholorsaurem Kalium gewinnen.

Gabriel.

Ueber das Euxanthon, von F. Mann und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 290, 154—164.) Die Euxanthonverbindungen des Natriums, Kaliums und Calciums enthalten offenbar Na_2 , K_2 , Ca , lassen sich aber schwer rein gewinnen; die Baryumverbindung enthielt, je nachdem sie in der Kälte oder in der Wärme bereitet war, annähernd Ba_1 resp. $Ba^{1/2}$. Der bei der Reduction des Euxanthon mit Natriumamalgam erhaltliche Körper enthält nach Salzmann und Wichelhaus (*diese Berichte* 10, 1398) 68.9 pCt. C und 4.5 pCt. H; Verff. haben 70.12 — 69.71 pCt. C und 4.33 — 4.44 pCt. H gefunden; für $C_{26}H_{18}O_7$ berechnet sich 70.59 pCt. C und 4.07 pCt. H.

Gabriel.

Ueber Benzoylsalicylsäure, von H. Limpricht (*Lieb. Ann.* 290, 164—171). Die genannte Säure $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)CO_2H$ wird erhalten, wenn man Aluminiumchlorid mit Schwefelkohlenstoff übergiesst, dazu eine mit Schwefelkohlenstoff verdünnte äquimolekulare Mischung von Benzoylchlorid und Salicylsäureester tröpfelt, das Ganze erwärmt und das Reactionsproduct nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser zersetzt und mit alkoholischem Kali verseift. Die neue Säure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 207 — 210° , giebt mit Kalk destillirt *p*-Oxybenzophenon, liefert die Barytsalze $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$ in farblosen Blättchen und $C_{14}H_9O_3Ba$

in grünen, kaum wasserlöslichen Nadeln, einen Methylester in Blättchen vom Schmp. 92° und einen Aethylester in Tafeln vom Schmp. 97°; aus letzterem wird durch das Kaliumsalz (Schuppen) mittels Jodäthyls Benzoyläthylsalicylsäureäthylester in Nadeln vom Schmp. 56° gewonnen, der sich durch Kali zu Benzoyläthylsalicylsäure, $C_6H_5CO \cdot C_6H_3(OC_2H_5)CO_2H$, Nadeln vom Schmp. 109° verseifen lässt. — Benzoylsalicylsäurephenylester (Benzoylsalol) bildet sich beim Erwärmen einer Mischung von Schwefelkohlenstoff, Salol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid und tritt in monoklinen Tafeln vom Schmp. 84° auf. Eine Verbindung $C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$ (Tafeln vom Schmp. 79°) wurde einmal beim Erwärmen von Aethylsalicylsäureäthylester, Benzoylchlorid, Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid gewonnen (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 228). — Aus $C_6H_5CO \cdot C_6H_3(ONa)CO_2C_2H_5$, wird durch Benzoylchlorid der Körper $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCOC_6H_5)CO_2C_2H_5$ in Blättchen vom Schmp. 87° erhalten. — *m*-Nitrobenzoylsalicylsäure, aus *m*-Nitrobenzoylchlorid etc., bildet Prismen vom Schmp. 244° und liefert einen Aethylester in Blättchen vom Schmp. 116°. — Aus Mono- und Diäthylester der *m*-Oxybenzoësäure entsteht durch Aluminium- und Benzoylchlorid der Ester, $C_2H_5CO_2C_6H_4 \cdot O \cdot COC_6H_5$, in weissen Nadeln vom Schmp. 58°.

Gabriel.

Ueber Laurolen, einen Kohlenwasserstoff der Camphergruppe, von O. Aschan (*Lieb. Ann.* 290, 185—194). Laurolen, C_8H_{14} , d. i. der bei der Destillation der Camphansäure $C_{10}H_{14}O_2$ entstehende Kohlenwasserstoff (*diese Berichte* 27, 3507) siedet bei 119°, hat $d_{40}^{18.6} = 0.80187$ und $[\alpha]_D = -23^\circ$. Das mol. Brechungsvermögen ist = 36.7; das Laurolen enthält also einen Ring mit einer Doppelbindung, da sich für C_8H_{14} berechnet $M = 36.43$; überdies addirt der Körper 1 Mol. Brom. Das Laurolen wird durch Salpeterschwefelsäure völlig gespalten (scheint also keinen Sechsering zu enthalten, durch alkalische Kaliumferricyanidlösung partiell verharzt und durch Chamäleonlösung oxydirt, wobei u. A. Essigsäure und Oxalsäure auftreten.

Gabriel.

Ueber Acenaphtenon, von C. Graebe und J. Jequier (*Lieb. Ann.* 290, 195—204). Verff. zeigen, dass das Acenaphtenon, welches nach Ewan und Cohen (1889), aus dem Acenaphtenglycol, $C_{10}H_{16} \begin{matrix} CH \cdot OH \\ < \\ CH \cdot OH \end{matrix}$ (vergl. auch die folg. Abhdlg.) durch Wasserabspaltung, nach Graebe und Gfeller (*diese Berichte* 26, 710) durch Reduction des Acenaphtenchinons entsteht in der That ein Keton, $C_{10}H_6 \begin{matrix} CH_2 \\ < \\ CO \end{matrix}$ und nicht etwa ein Oxyacenaphtylen, $C_{10}H_6 \begin{matrix} CH \\ < \\ C \cdot OH \end{matrix}$

oder einen Aether, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ CH \end{array} \right\rangle O$ darstellt. Zur Darstellung des Körpers wird das genannte Glycol zweckmässig durch starke Salzsäure deshydratisirt; vortheilhafter bereitet man ihn aus dem Acenaphtenchinon entweder durch directe Reduction mit Eisessig und Zinkstaub oder indem man das Chinon in Toluollösung mit Phosphorpentachlorid zunächst in Dichloracenaphtenon, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CCl_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle$ (aus Benzol in Krystallen vom Schmp. 146.5°) überführt und dann auf gleiche Weise reducirt. Das Acenaphtenon stellt lange, mit Wasserdampf flüssige Nadeln vom Schmp. 120° dar, condensirt sich durch alkoholische Natronlauge oder Chloracetyl zu Biacenaphtylidenon.

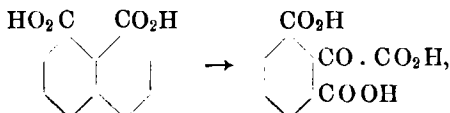
$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} C = C \\ \cdot CO \quad \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C_{10}H_6$ (aus Benzol oder Chloroform in gelben Nadeln vom Schmp. 262°), welches mit Brom einen Körper $C_{24}H_{13}BrO \cdot Br_2$ (Schmp. ca. 280° unter Zerf.) und mit Phenylhydrazin ein braunes Pulver $C_{24}H_{14} : N_2HC_6H_5$ liefert. — Aus dem Acenaphtenon erhält man ein Pikrat, $C_{12}H_8O \cdot C_6H_5N_3O_7$, in gelben Nadeln vom Schmp. 113°, ein Hydrazon, $C_{12}H_8 : N_2HC_6H_5$, in bräunlich-gelben Krystallen vom Schmp. 90°, ein Bromacenaphtenon, $C_{12}H_7OBr$, in Krystallen vom Schmp. 112° (aus Ligroin oder Aether) und durch Condensation mit Benzaldehyd (unter Anwendung von alkoholischem Natron) Benzylidenacenaphtenon, $C_{12}H_6O : C_7H_5$, aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 107°, welches ein Oxim, $C_{19}H_{12} : NOH$ vom Schmp. 48° liefert.

Gabriel.

Notiz über Acenaphtenglycol, von Graebe und J. Jequier (*Lieb. Ann.* 290, 205—206). Der genannte Körper (Schmp. 204°) wird aus dem Acenaphtylenbromid zweckmässig durch einstündiges Kochen mit Wasser am Rückflusskühler bereitet; daneben tritt eine in Wasser und Alkohol viel löslichere, wahrscheinlich stereoisomere Verbindung vom Schmp. ca. 145° auf.

Gabriel.

Ueber Phenylglyoxyldicarbonsäure, von Graebe und Fr. Bossel (*Lieb. Ann.* 290, 206—216). Die genannte Säure entsteht, wie bereits (*diese Berichte* 26, 1797) mitgetheilt worden ist, durch Oxydation der Naphtalsäure mittels Chamäleons:



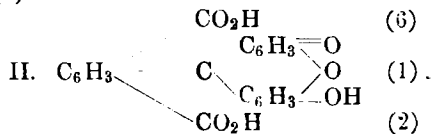
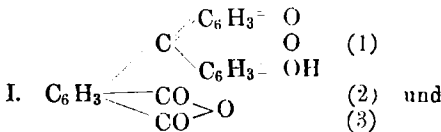
löst sich in heissem Wasser, dagegen nur zu 8.37 Th. in 100 Th. Wasser von 20°, krystallisirt in Säulen oder Tafeln mit 2 Mol. Wasser, wird bei 100° wasserfrei, schmilzt unter Gasentwicklung bei 238°,

liefert die Salze $(C_{10}H_3O_7)Ba_3 + 4 H_2O$, $(C_{10}H_3O_7)_2Ca_3 + 4 H_2O$, $C_{10}H_3O_7K_3$, $C_{10}H_3O_7Ag_3$, die Ester $C_{10}H_3O_7(CH_3)_3$ vom Schmp. 168° , $C_{10}H_4O_7(CH_3)_2$ vom Schmp. $154-156^\circ$ und das Hydrazone $C_{10}H_5O_6 : N_2HC_6H_5$, in farblosen Blättchen vom Schmp. $205-208^\circ$. Durch Jodwasserstoff und Phosphor geht die Phenylglyoxyldicarbonsäure in Toluoldicarbonsäure (1.2.6-Methylisophtalsäure) vom Schmp. $228-230^\circ$ über, welche sich wenig in Wasser, besser in Alkohol und Aether löst und das Salz $C_9H_6O_4Ba + 2 H_2O$ liefert. — Ueber die aus der Phenylglyoxyldicarbonsäure durch Erhitzen erhaltliche Benzaldehyddicarbonsäure und deren Dilacton vergl. *diese Berichte* 26, 1798.

Gabriel.

Ueber Hemimellithsäure, von C. Graebe und M. Leonhardt (*Lieb. Ann.* 290, 217—238). Zur Darstellung der Hemimellithsäure (1, 2, 3-Benzoltricarbonsäure) empfiehlt es sich, die Phenylglyoxyldicarbonsäure (vergl. vorangeh. Ref. und *diese Berichte* 26, 1798), anzuwenden, welche bei der Oxydation mit Chamäleon leicht und glatt in jene Säure übergeht. Man braucht die Phenylglyoxyldicarbonsäure nicht erst zu isoliren, kann die Operation vielmehr dadurch sehr vereinfachen, dass man Naphtalsäure zuerst in alkalischer Lösung oxydirt, dann das Alkali durch Schwefelsäure in neutrale Sulfate verwandelt und nun von Neuem mit Chamäleon behandelt. (S. die Einzelheiten i. Orig.). Die Hemimellithsäure krystallisirt in Tafeln mit 2 Mol. Wasser, löst sich zu 3.15 Th. in 100 Th. Wasser von 19° und reichlich in Aether, verwandelt sich bei $190-200^\circ$ in das Anhydrid, $C_9H_4O_4$, vom Schmp. 196° , welches beim raschen Destilliren ein Gemisch von Hemimellithsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid giebt. Von der Phtalsäure unterscheidet sich die Hemimellithsäure dadurch, dass sie in kalt gesättigter Lösung mit Chlorkaliumlösung versetzt, eine Fällung von Blättchen des schwerlöslichen Monokaliumsalzes, $C_9H_5O_6K + 2H_2O$, giebt. Das Trikaliumsalz (Nadeln) ist leicht löslich. Das neutrale Baryumsalz scheint 6 (nach Baeyer 5) Mol. Wasser zu enthalten. Durch Kochen des Mononatriumsalzes mit überschüssigem Silbernitrat erhält man ein schwerlösliches Disilbersalz. — Aus der Hemimellithsäure entsteht durch directe Veresterung, wie nach V. Meyer's Untersuchungen vorauszusetzen, nur der Dimethylester, $C_6H_3(CO_2CH_3)(CO_2H)(CO_2CH_3)$ (1 : 2 : 3) vom Schmp. 145° . Aus dem Anhydrid und Methylalkohol entsteht der bei $203-205^\circ$ schmelzende Monomethylester, wohl $C_6H_3(CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2H) = 1 : 2 : 3$, und nicht $C_6H_3(CO_2H)(CO_2H)(CO_2CH_3) = 1 : 2 : 3$, da er bei ersterer Methylierung mit Holzgeist und Salzsäure nicht den obigen Dimethylester, sondern Trimethylester vom Schmp. 100° giebt, der beim Verseifen mit Aetznatron in obigen Monomethylester zurückgeht. Das Hemimellithsäureimid, $CO_2H \cdot C_6H_3(CO)_2NH$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom

Schmp. 247° und liefert die Salze $C_9H_3O_4NAg_2$ und $C_9H_3O_4NCa + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Blättchen). — Aus Hemimellithsäure und Benzol (+ Aluminiumchlorid) können Benzoylphtalsäure ($CO_2H:CO_2H:CO_2C_6H_5 = 1:2:3$) und Benzoylisophtalsäure ($CO_2H:CO_2C_6H_5:CO_2H = 1:2:3$) entstehen; erstere tritt als Hauptproduct bei Anwendung von Hemimellithsäureanhydrid auf; doch wird immer ein Theil derselben durch Condensation mit einem zweiten Molekül Benzol in die beiden Dibenzoylbenzoësäuren 1, 2, 3 resp. 1, 2, 6 (CO_2H bei 1) verwandelt; welche der letzteren entsteht, hängt vom Reactionsverlaufe ab. Wird aber statt des Anhydrids der Hemimellithsäure das Anhydrid des Monokaliumsalzes, $KCO_2 \cdot C_6H_3C_2O_3$ (welches aus dem obigen Kaliumsalz bei 200° entsteht), angewandt, so bildet sich bei der Condensation mit Benzol neben Benzoylphtalsäure und 1, 2, 3-Dibenzoylbenzoësäure auch Benzoylisophtalsäure. Benzoylphtalsäure entsteht am reichlichsten bei kurzer Reactionsdauer, krystallisirt in Nadeln mit 1 Mol. Wasser, wird bei 100° wasserfrei, erweicht etwas über 100°, schäumt bei 130—140° auf, wird bei 183° dem Schmp. des Anhydrids, $C_{15}H_8O_4$, völlig flüssig und verwandelt sich durch Schwefelsäure bei 145—150° in die 1-Anthrachinoncarbonsäure vom Schmp. 285°, welche mit der von Liebermann und Bischoff (*diese Berichte* 18, 49) aus γ -Anthracencarbonsäure erhaltenen identisch ist und einen Aethylester in gelben Nadeln vom Schmp. 169° liefert. Benzoylisophtalsäure löst sich wenig in kaltem, etwas besser in heissem Wasser, leicht in Alkohol, bildet Nadeln oder Säulen, schmilzt bei 260° und giebt mit Schwefelsäure bei 140—150° ebenfalls 1-Anthrachinoncarbonsäure. Dibenzoylbenzoësäure (1, 2, 3)¹⁾ krystallisirt aus Eisessig, schmilzt bei 208°, ist in Wasser fast gar nicht, in Aether und Alkohol leicht löslich und zerfällt bei der Destillation theilweise in Kohlensäure und Phtalophenon vom Schmp. 115° (welches wohl aus intermediär entstandenem o-Dibenzoylbenzol durch Umlagerung entstanden ist). Dibenzoylbenzoësäure (1, 2, 6)¹⁾ ist leichter löslich als ihr Isomeres in Alkohol und Aether und schmilzt bei ca. 100°. — Durch dreistündiges Erhitzen mit 1.3 Th. Resorcin auf 200° erhält man aus (1 Th.) Hemimellithsäureanhydrid die Körper:



¹⁾ CO_2H bei 1.

I. 3-Fluoresceincarbonsäureanhydrid ist unlöslich in heissem Wasser, fällt aus Sodalösung durch Salzsäure röthlichgelb, und krystallinisch aus, giebt mit Alkalien gelbrothe, schwach fluorescirende Lösung und liefert ein Acetylproduct, $C_{21}H_9O_6(C_2H_3O)$, in gelben, über 300° schmelzenden Krystallen.

II. 6-Fluoresceincarbonsäure ist löslich in heissem Wasser, bildet röthlichgelbe Nadeln, schmilzt noch nicht bei 280° , löst sich in Alkalien mit derselben Farbe wie das Fluorescein, aber mit schwächerer Fluorescenz.

Gabriel.

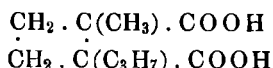
Ueber Einwirkung von Brom, Chlor und Schwefel auf Fluoren, von C. Graebe und B. von Mantz (*Lieb. Ann.* 290, 238—246). Die Versuche ergaben, dass Chlor und Brom bei 113° resp. 150° in die Phenylene, nicht in das Methylen des Fluorens eintritt, dass dagegen bei höherer Temperatur die Wasserstoffe des Methylens eliminirt werden, indem sich neben complexen Kohlenwasserstoffen das rothe Dibiphenylenäthen, $C_{12}H_8 : C : C : C_{12}H_8$, bildet. (Vergl. *diese Berichte* 25, 3146). Brom bei 115° und 150° liefert Bromfluoren vom Schmp. 101° (oxydirbar zu Bromfluorenon vom Schmp. 104°), ferner Dibromfluoren vom Schmp. 166° , oxydirbar zu Dibromfluorenon vom Schmp. 142° . Das durch Brom bei 200 — 300° entstehende rothe Dibiphenylenäthen ist identisch mit dem von de la Harpe und van Dorp (*diese Berichte* 8, 1049) gewonnenen Kohlenwasserstoff, hat nach dem Pikrat und kryoskopischer Bestimmung die Formel $C_{26}H_{16}$, liefert ein Dibromid, $C_{26}H_{16}Br_2$, in Tafeln vom Schmp. 235° (unt. Zerf.) und ein Dichlorid, $C_{26}H_{16}Cl_2$, in farblosen Krystallen vom Schmp. 234° . Durch alkoholisches Kali wird das Dibromid bei 150 — 160° zu Dibiphenylenäthan, $C_{26}H_{18}$, farblose Nadeln vom Schmp. 240° reducirt. — Dibiphenylenäthen giebt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Fluorenon (Schmp. 82°) und daneben hellgelbe Nadeln eines Körpers $C_{39}H_{26}O_2$ (?) vom Schmp. 250 — 252° und wird durch Zinkstaubdestillation zu Fluoren reducirt. — Chlor führt bei 120° Fluoren in Dichlorfluoren (Schmp. 128° , oxydirbar zu Dichlorfluorenon) über. — Wird Schwefel mit Fluoren erhitzt, so entweicht Schwefelwasserstoff und entsteht je nach der angewandten Schwefelmenge Dibiphenylenäthan oder Dibiphenylenäthen.

Gabriel.

Einwirkung der Zuckerarten auf ammoniakalische Silberlösung, von J. Henderson (*Journ. Chem. Soc.* 69, 145—154). Verf. hat eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Dextrose, Lävulose und Galactose mittels ammoniakalischer Silberlösung ausgearbeitet. Die Methode liefert, wenn man bestimmte, in der Originalarbeit wiedergegebene Bedingungen innehält, gute Resultate. Rohrzucker, Stärke und Dextrin üben unter den gleichen Bedingungen

keine reducirende Wirkung auf die Silberlösung aus, während Lactose und Maltose wohl reducirend wirken, aber auf diesem Wege nicht quantitativ bestimmt werden können. Täuber.

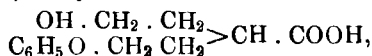
Ueber γ -Phenoxyderivate der Malonsäure und Essigsäure und verschiedene für die Synthese dieser Säuren benutzte Verbindungen, von W. H. Bentley, E. Haworth und W. H. Perkin, jun. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 161—175). Die Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die Methylisopropyltetramethylen-dicarbonensäure zu synthetisiren. Die Formel dieser Verbindung



ist lange als der wahrscheinlichste Ausdruck für die Constitution der Camphersäure betrachtet worden. Bei Gelegenheit dieser synthetischen Versuche wurde eine Anzahl neuer Verbindungen gewonnen, nämlich: Glycolmonophenyläther, aus Phenolnatrium und Glycolchlorhydrin, Sdp. 165° bei 80 mm. γ -Phenoxäthylmalonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{COOH})_2$, mittels β -Bromäthylphenyläther und Natriummalonsäureester dargestellt, Nadeln vom Schmp. 142°. γ -Phenoxybuttersäure, aus der vorigen Verbindung durch Erhitzen erhalten, dünne Blättchen vom Schmp. 64—65°; durch Erwärmen mit starker Bromwasserstoffsäure geht die Verbindung in

Butyrolacton $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \text{-----} \text{C} \text{O} \end{array}$ über. Diphenoxäthylmalonsäure

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{COOH})_2$, durch successive Einführung zweier Phenyläthyläthereste in den Malonsäureäther mittels Natrium etc. dargestellt, Prismen, die bei 150° unter Zersetzung schmelzen. Diphenoxäthylessigsäure $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{CH} \cdot \text{COOH}$, aus der vorigen Verbindung durch Erhitzen auf 180° erhalten, Schmp. 88°. β -Phenoxäthyl- γ -Oxybuttersäure



aus der Diphenoxäthylessigsäure durch Erhitzen mit in Eisessig gelöstem Chlorwasserstoff unter Druck auf 130° erhalten; Prismen vom Schmp. 112°. γ -Phenoxäthyl- α -Methylmalonsäureäther $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, aus β -Bromäthylphenyläther und Natriummethylmalonsäureäther, farbloser Syrup, Sdp. 230° bei 45 mm. Durch Verseifen wird daraus die γ -Phenoxäthyl- α -Methylmalonsäure erhalten, farblose Prismen, die bei 125° unter Zersetzung schmelzen und dabei in die γ -Phenoxäthyl- α -Methyl-essigsäure übergehen. Letztere schmilzt bei 80° und siedet unter 45 mm bei 207°. Durch längeres Erhitzen mit in Eisessig gelöstem Bromwasserstoff unter Druck auf 100° wird α -Methylbutyrolacton gebildet. Das α -Methylbutyrolacton geht bei längerer Berührung mit

gesättigter, wässriger Bromwasserstoffsäure in α -Methyl- γ -Brombuttersäure, eine nicht destillirbare Flüssigkeit, über. Phosphor-pentachlorid verwandelt das Lacton in γ -Chlor- α -Methylbutyrylchlorid $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COCl}$, eine bei 189° unter theilweiser Zersetzung siedende Substanz.

Täuber.

Bemerkung zur Darstellung des Glycols, von E. Haworth und W. H. Perkin, jun. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 175—177). Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des Glycols aus Aethylenbromid und Kaliumcarbonat erhält man sehr schlechte Ausbeuten in Folge der Flüchtigkeit des Glycols mit Wasserdämpfen. Den Verff. ist es nun gelungen, die Methode so zu verbessern, dass man eine Ausbeute von 50—60 pCt. der Theorie an Glycol erhält. Die Modification beruht darauf, dass man in einer verhältnissmässig geringen Menge Wasser grosse Mengen von Kaliumcarbonat und Aethylenbromid sich umsetzen lässt. Man verfährt so, dass man zunächst in der üblichen Weise arbeitet und dann, nach beendeter Umsetzung, also wenn das Aethylenbromid verschwunden ist, neue Mengen von Kaliumcarbonat und Aethylenbromid zu der Glycol enthaltenden Flüssigkeit zufügt etc. Hat sich die Mischung so stark mit Kaliumbromid gesättigt, dass dasselbe beim Erkalten auskrystallisirt, so filtrirt man von dem Salze ab, bevor man neue Mengen der beiden Reagentien hinzufügt. Man kann auf dem angedeuteten Wege mit 1 L Wasser innerhalb 10—14 Tagen 1 Kilo Glycol herstellen.

Täuber.

Luteolin (1. Theil), von A. G. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 69, 206—212). Luteolin, der gelbe Farbstoff von *Reseda luteola* ist einer erneuten Untersuchung unterworfen worden. Das dazu benutzte Präparat war aus käuflichem Wauextract hergestellt. Dabei wird darauf aufmerksam gemacht, dass dieses käufliche Präparat öfter verfälscht ist. Aus der Analyse des reinen Luteolins und der Zusammensetzung seiner Verbindungen mit Säuren hat sich ergeben, dass dem Farbstoff die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ zukommt, welche Formel schon i. J. 1859 von Hlasiwetz und Pfaundler (*Ann.* 112, 107) aufgestellt worden ist. Brom verwandelt das in Eisessig suspendirte Luteolin in ein Dibromsubstitutionsproduct; dasselbe bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 303° . Durch Kochen von Luteolin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat wird eine Tetracetylverbindung vom Schmp. 213 — 215° gewonnen; die nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellte Tetrabenzoylverbindung schmilzt bei 200 — 201° . Bei der Methylierung entsteht ein Product, welches die Zusammensetzung einer Tetramethylverbindung besitzt, aber nur drei Methoxygruppen zu enthalten scheint, sodass es ein Derivat des Methyl-luteolins sein dürfte. Der Schmp. liegt bei 191 — 192° . Beim Erhitzen des Luteolins mit Aetzkali wird, wie schon Rochleder (*Z. f. Chem.* 1886, 602) beobachtet hat, Protocatechusäure gebildet,

dagegen scheint die Vermuthung desselben Forschers, dass gleichzeitig Phloroglucin entstehe, unzutreffend zu sein. Alle Eigenschaften und Umwandlungen des Luteolins erinnern in hohem Grade an das ebenfalls nach der Formel $C_{15}H_{10}O_6$ zusammengesetzte Fisetin, dessen Constitution von Herzig (*diese Berichte* 28, 293) und von Kostanecki (*diese Berichte* 28, 2302) mit ziemlicher Sicherheit aufgeklärt worden ist. Es wird vermuthet, dass das Luteolin sich von dem Fisetin nur durch die Stellung einer Hydroxylgruppe unterscheide.

Täuber.

Ueber die Umwandlung der rechtsdrehenden Camphersäure in rechtsdrehenden Campher; partielle Synthese des Camphers, von A. Haller (*Compt. rend.* 122, 446—449). Campholid liefert, ähnlich dem Phtalid, beim Erhitzen mit Cyankalium Cyancampholsäure:

$C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle O + K \cdot CN = C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CN \\ COOK \end{array} \right\rangle$. Diese Säure geht beim Erhitzen mit Aetzkali in dieselbe Homocamphersäure über, welche beim Kochen von Cyancampher mit Alkalilauge entsteht. Wird das Bleisalz der Homocamphersäure trocken erhitzt, so entsteht neben Bleicarbonat der gewöhnliche, rechtsdrehende Campher, nach

der Gleichung $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot COO \\ COO \end{array} \right\rangle Pb = C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle + Pb CO_3$.

Die Aufgabe einer Synthese des Camphers ist somit auf diejenige einer Synthese der Camphersäure zurückgeführt, und es ist endgiltig die Constitution desjenigen Theiles des Campher-moleküls aufgeklärt, welches bei der Oxydation des Camphers zur Camphersäure Veränderung erleidet. Es ist ferner jetzt mit Sicherheit bewiesen, dass sowohl die Camphersäure, wie auch die Homocamphersäure Dicarbonsäuren sind.

Täuber.

Ueber das Veratrylamin, von Ch. Moureu (*Compt. rend.* 122, 477—479). Veratrol lässt sich durch gewöhnliche oder verdünnte Salpetersäure in ein bei 95—98° schmelzendes Mononitroproduct überführen. Letzteres liefert bei der Reduction die entsprechende Amidoverbindung, die unter 22 mm Druck bei 174—176° siedet und aus Aether in glänzenden Blättchen vom Schmp. 85—86° krystallisirt. Die Constitution dieses Veratrylamins ist: NH_2, OCH_3, OCH_3 1, 3, 4. Dieselbe ergibt sich aus dem Uebergang in Veratrumsäure beim Ersatz der Amido- durch die Carboxylgruppe.

Täuber.

Ueberführung des in Lösung befindlichen Formaldehyds in Dampfform, von A. Trillat (*Compt. rend.* 122, 482—483). Die Umwandlung gelösten Formaldehyds in Dampfform ist aus dem Grunde nicht ganz leicht ausführbar, weil beim Verdampfen von Formaldehydlösung Polymerisation des Aldehyds eintritt, sobald die Concentration von 40 pCt. überschritten ist. Als sicherste Methode, die Umwand-

lung ohne Verluste herbeizuführen, empfiehlt Verf., die Lösungen in Druckgefässen auf etwa 3—4 Atmosphären zu erhitzen und bei diesem Druck die Dämpfe entweichen zu lassen. Täuber.

Gewinnung des Rhodinols aus dem Pelargoniumöl und dem Rosenöl, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 529—531). Die schon früher ausgesprochene Ansicht, dass der Hauptbestandtheil des Pelargoniumöls mit dem von Eckart aus dem Rosenöl gewonnenen Rhodinol identisch sei, ist nun durch einen Vergleich der chemischen Eigenschaften beider Producte bestätigt worden. Es ist zugleich gezeigt worden, dass das Rhodinol des Pelargoniumöls von dem Lemonol (Geraniol) bestimmt verschieden ist. Die gegentheilige Ansicht, die noch neuerdings von Erdmann und Huth (*Journ. prakt. Chem.* 58, 42) vertreten wurde, erklärt sich aus dem Umstande, dass das Pelargoniumöl neben Rhodinol auch Lemonol enthält. Der Name Rhodinol wurde früher diesem Gemisch beigelegt und soll nun ausschliesslich für den von Lemonol befreiten reinen Alkohol der Formel $C_{10}H_{20}O$ gebraucht werden. Die Reindarstellung aus dem Pelargoniumöl ist mittels der Benzoylverbindung bewirkt worden. Täuber.

Ueber die Darstellung von Silicichloroform, Silicibromofrom und über einige Derivate des Triphenylsilicoprotans, von Ch. Combes (*Compt. rend.* 122, 531—533). Für eine ergiebige und billige Darstellung des Siliciumchloroforms wird technisches Kupfersilicium mit einem Gehalt von 20 pCt. Silicium verwendet. Man bedient sich eines eisernen, cylindrischen Gefässes, welches mit einem von oben bis in die Nähe des Bodens führenden eisernen Rohr versehen ist. Der Zwischenraum zwischen diesem Rohr und der Wandung des Gefässes wird mit haselnussgrossen Stücken von Kupfersilicium beschickt, der Apparat sodann in Diphenylamindampf erhitzt und durch das Rohr ein Strom trocknen Chlorwasserstoffs geleitet. Das dabei gebildete Siliciumchloroform wird in einer durch eine Kältemischung gekühlten Schlange verdichtet. In dem Cylinder bleibt metallisches Kupfer, das flüchtige Reactionsproduct besteht zu 80 pCt. aus Siliciumchloroform, zu 20 pCt. aus Siliciumtetrachlorid. In gleicher Weise, aber mit schlechterer Ausbeute lässt sich das Siliciumbromofrom gewinnen, während man Siliciumjodoform nicht auf diesem Wege gewinnen kann. Das Siliciumchloroform und das Siliciumbromofrom sollen für die Gewinnung von, den Triphenylmethanderivaten entsprechenden Verbindungen, die an Stelle des bindenden Kohlenstoffatoms Silicium enthalten, verwendet werden. Mit Anilin setzt sich das Siliciumchloroform in ätherischer Lösung zu den wenig beständigen Verbindungen $HClSi(NHC_6H_5)_2$ und $HSi(NHC_6H_5)_3$ um, je nach der Menge des angewandten Anilins. Durch Einwirkung von Siliciumchloroform auf Monobrombenzol bei Gegenwart von Natrium konnte nicht das Triphenylsilicoprotan, sondern nur die schon von

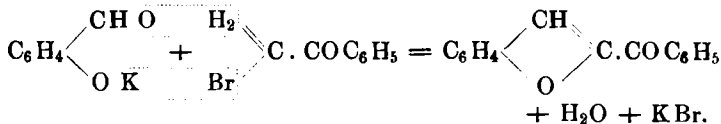
Gattermann (*diese Berichte* 27, 1943) dargestellte Tetraphenylverbindung erhalten werden. Die Untersuchung wird fortgesetzt und zunächst auf die Einwirkung des Siliciumchloroforms auf *p*-Bromdimethylanilin ausgedehnt werden.

Täuber.

Oxydation des Crotonaldehyds, von E. Charon (*Compt. rend.* 122, 533—535). Der Crotonaldehyd besitzt in der Regel einen wenig constanten Siedepunkt. Deshalb liegt die Vermuthung nahe, dass er die beiden möglichen Stereoisomeren enthalte. Um diese Frage zu entscheiden, wurde der Aldehyd mittels Silberoxyd vorsichtig oxydirt, dabei wurde jedoch immer nur die gewöhnliche, bei 71° schmelzende Crotonsäure erhalten. Auch bei der spontanen Oxydation des Aldehyds an der Luft entsteht nur diese Säure. Man muss hieraus den Schluss ziehen, dass der Crotonaldehyd nur die nach Wislicenus' Anschauungen der Formel $\text{CH}_3 > \text{C} : \text{C} < \text{CHO}$ entsprechende Form enthält, und muss die Unregelmässigkeiten im Siedepunkt dem Feuchtigkeitsgehalt und der partiellen Polymerisation des Aldehyds zuschreiben.

Täuber.

Ueber das α -Benzoylcumaron, von E. Rap (*Gazz. Chim.* 25, 2, 285—289). Setzt man zu 1 Mol. Salicylaldehyd etwas mehr als 1 Mol. Kalihydrat in alkoholischer Lösung, erwärmt, bis das Kalisalz des Salicylaldehyds in Lösung gegangen ist, fügt dann die alkoholische Lösung von 1 Mol. Bromacetophenon hinzu und kocht zwei Stunden am Rückflusskühler, so erhält man beim Eindunsten der entstandenen Lösung eine Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in langen Prismen vom Schmp. 90—96° krystallisirt. Sie hat die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ und giebt sich durch Bildung eines in gelben Nadelchen vom Schmp. 128—129° anschliessenden Hydrazons und von mehreren isomeren Oximen, deren Gemenge bei 115—122° schmolz, als ein Keton zu erkennen. Danach dürfte die Einwirkung des Salicylaldehyds und Bromacetophenons im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Die in Rede stehende Verbindung wäre danach als 2-Benzoylcumaron anzusprechen. Zwischen Salicylaldehyd und Bromacetophenon wäre ausserdem auch noch in der Weise eine Wasserabspaltung denkbar, dass das Ketonsauerstoffatom austritt; dann aber hätte eine Pyronverbindung entstehen müssen; der vorliegende Körper hat aber keinerlei Eigenschaften, wie sie für einen Pyronabkömmling zu erwarten wären.

Foerster.

Ueber die Anhydride und die Zersetzungsproducte des Santonigsäureäthers, von N. Rizzo (*Gazz. Chim.* 25, 2, 290—298). Nach den Versuchen von Andreocci giebt desmotroposantonige Säure beim Erhitzen das Anhydrid der *l*-santonigen Säure, indem 2 Mol. der Säure 1 Mol. Wasser abspalten. Die Frage, ob dies zwischen den beiden Carboxylen oder den beiden Phenolhydroxylen oder einem Carboxyl und einem Phenylhydroxyl der Säure geschieht, hat Verf. dadurch zu beantworten gesucht, dass er *d*-Santonigsäureäthyläther auf 360—370° erhitze. Dabei entweicht Wasserstoff; es destillierte Wasser, Alkohol, Propionsäure und Propionsäureäthyläther über, und im Rückstand verblieb ein Gemenge von Dihydrodimethylnaphtol und einem in Aether und Alkohol unlöslichen Körper (A) und einem in diesen Lösungsmitteln löslichen Körper (B). Der erstere entsteht in um so reichlicherer Menge, je höher die Temperatur war; er hat die Zusammensetzung $C_{34}H_{42}O_5$ und ist das Anhydrid einer um 2 Wasserstoffatome ärmeren *d*-santonigen Säure. Er ist in Alkalien bei niederer Temperatur unlöslich und wird bei 220° unter Abspaltung von Alkohol zu einer von der *d*-santonigen verschiedenen Säure verseift; er enthält also noch Oxäthylgruppen und kein freies Hydroxyl mehr, ist also das Aetheranhydrid einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren *d*-santonigen Säure. Der Körper B verhielt sich ganz ähnlich wie A, geht aber bei der Verseifung in *d*-santonige Säure über, ist also deren Aetheranhydrid. Der im Destillat bei der Erhitzung des Santonigsäureäthylesters aufgefundene Alkohol verdankt seine Entstehung einer durch die Bildung von Wasser bewirkten Verseifung des Propionsäureäthers, welcher neben dem Dihydrodimethylnaphtol aus einem Theil des *d*-Santonigsäureesters sich bildet. Der andere Theil dieses Esters geht in sein Anhydrid über, und dieses spaltet zum Theil 2 H₂ ab. Bemühungen, die zu dem letzteren Aetheranhydrid gehörende, um 2 Wasserstoffe ärmere *d*-santonige Säure aus dem α -Brom-*d*-santonigsäureäthylester durch Abspaltung von 1 Mol. HBr und von Alkohol darzustellen, führten bisher insofern nicht zum Ziel, als die erwartete Säure dabei nur in sehr geringer Menge neben viel harzigen Producten und *d*-santoniger Säure entstand.

Foerster.

Ueber die Benzylabkömmlinge der santonigen Säuren und der Desmotroposantonine, von N. Castoro (*Gazz. Chim.* 25, 2, 348—359, *Atti Acc. d. Lincei, Rendct.* 1895, II. Sem., 155—163). Desmotroposantonin giebt bei längerer Berührung mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Benzyl-desmotroposantonin, welches in Nadeln vom Schmp. 181—182° krystallisiert und in Aether, weniger aber in Alkohol löslich ist. Neben diesem Körper bildet sich stets etwas des sehr viel löslicheren Benzylisodesmotroposantonins und zwar umso mehr, je höher die Temperatur ist.

Das Benzylisodesmotroposantonin entsteht leicht unmittelbar aus Isodesmotroposantonin, wenn man dieses einige Stunden mit Natrium und Benzylchlorid am Rückflusskühler kocht; es bildet glänzende Nadeln vom Schmp. $81-82^{\circ}$, $[\alpha]_D = 136.5^{\circ}$. Diese Benzylabkömmlinge der beiden Desmotroposantonine verhalten sich chemisch ganz wie diese; durch Reduction mit Zink und Essigsäure gehen sie in die entsprechenden santonigen Säuren über. Von diesen konnte aber nur die benzylidesmotroposantonige Säure (aus dem Benzylidesmotroposantonin) krystallisirt erhalten werden; sie bildet Nadeln vom Schmp. $121-123^{\circ}$, $[\alpha]_D = -39.3^{\circ}$; ihr Natriumsalz krystallisirt in glänzenden Blättern. Die aus Benzylisodesmotroposantonin entstehende benzyl-*l*-santonige Säure, sowie die durch Benzylirung des *d*-Santonigsäureäthers und Verseifen der dabei sich bildenden Benzylverbindung dargestellte benzyl-*d*-santonige Säure konnten nur in Gestalt zäher, nicht krystallisirender Massen gewonnen werden.

Foerster.

Ueber einige neue Halogenabkömmlinge des Carbazols, von M. Lamberti-Zanardi (*Gazz. Chim.* 25, 2, 359—364). Leitet man unter Abkühlung Chlor in eine Lösung von 6 Th. Benzoylbromcarbazol (*diese Berichte* 26, Ref. 197) in 10 Th. Eisessig, so scheiden sich Nadelchen von Benzoylchlorbromcarbazol aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und nach Entfärbung ihrer Lösung in Petroleumäther durch Thierkohle bei 202° schmelzen. Beim Verseifen mit Kali gehen sie in Chlorbromcarbazol über, welches aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. $197-198^{\circ}$ krystallisirt und, mit Essigsäureanhydrid bei 240° 4 Stunden lang behandelt, Acetylchlorbromcarbazol giebt, glänzende, aus Benzol krystallisirende Nadeln vom Schmp. $178-179^{\circ}$. Hinsichtlich seiner Constitution dürfte das Chlorbromcarbazol dem Dibromcarbazol entsprechen. Wird Benzoyldibromcarbazol in Chloroformlösung chlorirt, so entsteht ein Gemenge zweier Benzoylmonochlordibromcarbazole, welche durch Krystallisation aus Petroleum (Sdp. über 150°) getrennt wurden. Die schwerer lösliche Verbindung bildet Nadelchen vom Schmp. $267-268^{\circ}$, die leichter lösliche kleine Prismen vom Schmp. $238-240^{\circ}$.

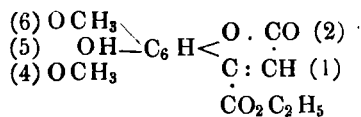
Foerster.

Ueber einige neue Bromabkömmlinge des Carbazols, von G. Mazzara und A. Leonardi (*Gazz. Chim.* 25, 2, 395—400). Die beste Ausbeute an Benzoyldibromcarbazol (*diese Berichte* 26, Ref. 197) erhält man, wenn man die nöthige Menge Brom auf eine Lösung von 1 Th. Benzoylcarbazol in 6 Th. Chloroform in der Kälte einwirken lässt und nach 24 Stunden das Lösungsmittel abdestillirt. Das Dibromcarbazol giebt bei 240° mit Essigsäureanhydrid behandelt, Acetyldibromcarbazol, welches aus Essigsäure oder Benzol in kleinen Nadeln vom Schmp. $189-190^{\circ}$ krystallisirt. Beim Nitriren

giebt es Bromdinitrocarbazol (Schmp. 255°, a. a. O.); alle weiteren Bemühungen, auf verschiedenem Wege vom Dibromcarbazol zu dem entsprechenden Nitrobromcarbazol zu gelangen, dessen Vergleich mit dem aus Monobrombenzoylcarbazol erhaltenen (a. a. O.) wichtig wäre, schlugen fehl. Wenn man Benzoylcarbazol in 20 Theilen Schwefelkohlenstoff löst und in die kochende Lösung einen Ueberschuss von Brom tröpfeln lässt, so erhält man doch nur immer Benzoyldibromcarbazol. Nimmt man aber die zur Bildung von Dibrombenzoylcarbazol nöthige Brommenge und lässt sie in der Kälte auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Benzoylcarbazol einen Tag lang einwirken, so entsteht Benzoyltribromcarbazol, welches durch kochenden Alkohol von unangegriffenem Benzylcarbazol befreit und dann aus einem Gemenge von Benzol und Petroleumäther krystallisirt, bei 228—230° schmilzt und sich durch alkoholisches Kali nicht zu Tribromcarbazol verseifen lässt. Ein Ueberschuss von Brom führt Benzoylcarbazol, wenn es in Chloroformlösung zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und dann in der Wärme damit behandelt wird, in Pentabromcarbazol über, welches aus Benzol in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 273—274° krystallisirt und sich nicht mehr acetyliren lässt. Bei Abwesenheit eines Lösungsmittels geht Carbazol, mit Brom im Rohr auf 100° erhitzt, in Hexabromcarbazol über. Das Reactionsproduct wird zunächst mit Eisessig und Benzol ausgekocht; den in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Rückstand krystallisirt man dann aus siedendem Anilin um und erhält dann das Hexabromcarbazol in Nadelchen, welche bei 330° noch nicht schmelzen.

Foerster.

Beitrag zur Synthese des Fraxetins, von P. Biginelli (*Gazz. Chim.* 25, 2, 365—373). Nach dem in *diesen Berichten* 28, Ref. 115 zur Synthese substituirtter Cumarine beschriebenen Verfahren wurde aus dem von Will (*diese Berichte* 21, 608) erhaltenen Dimethoxyhydrochinon durch Behandlung mit Oxalessigäther und Schwefelsäure β -Carboxyäthyl dimethoxyoxycumarin,



dargestellt, welches aus Spiritus in Prismen vom Schmp. 199—200° krystallisirt. Dieser Aether löst sich in kaustischem Alkali und aus dieser Lösung fallen Säuren die Dimethoxyoxycumarin- β -carbonsäure, welche aus Wasser in gelben Nadeln mit 2 H₂O krystallisirt. Dieses Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure oder bei 100° und der Körper wird roth; krystallisirt man aber die wasserfreie Verbindung aus verdünnter Salzsäure, so erhält man gelbe Kry-

[20*]

stalle mit 1 oder $\frac{1}{2}$ H_2O , welche dieses erst bei hoher Temperatur abgeben; chemisch verhalten sich diese verschiedenen Säuren völlig gleichartig. Beim Methyliren geht die Säure in den aus warmem Alkohol in prismatischen Tafeln krystallisirenden Trimethoxycumarin- β -carbonsäuremethylester (Schmp. 105—106°) über, aus welchem durch Verseifung die freie Säure, Blättchen vom Schmp. 209°, entsteht. Wird diese mit Eisenpulver vorsichtig auf 250—260° erhitzt, so spaltet sich CO_2 und es destillirt ein Oel über, welches schnell erstarrt. Man erhält so ein mit Dimethylfraxetin (*diese Berichte* 24, Ref. 955) isomeres Trimethoxycumarin, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 74—75° krystallisirt. In Hinblick auf die Constitution des Dimethoxyhydrochinons ist diesem Cumarin

die Formel $CH_3O \begin{array}{c} OCH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad O-CO \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad CH:CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ OCH_3 \end{array}$ zuzuschreiben.

Foerster.

Einwirkung des Phenylhydrazins auf Nitrosophenole, von G. Plancher (*Gazz. Chim.* 25, 2, 379—394.) Wenn Phenylhydrazin in benzolischer Lösung auf Nitrosophenole einwirkt, von denen Nitrosophenol, Nitrosothymol, Nitrosocarvacrol, 1-Nitroso-2-naphtol, 2-Nitroso-1-naphtol und 4-Nitroso-1-naphtol in das Bereich der Untersuchung gezogen wurden, so erfolgt ausschliesslich eine Reduction der Nitrosophenole zu Amidophenolen, und zwar verläuft dieser Vorgang ganz glatt und liefert sehr befriedigende Ausbeuten an letzteren Verbindungen. Das Auftreten von Phenylhydrazonchinonen, welche möglicherweise Zwischenproducte sein könnten, konnte in keinem einzigen Falle auch nur in kleinem Umfange nachgewiesen werden. Verf. glaubt daher, dass bei dem in Rede stehenden Vorgange keine Hydrazone sich bilden. Von den erhaltenen Amidophenolen wurden Amidothymol und Amidocarvacrol durch Darstellung einiger Abkömmlinge etwas näher gekennzeichnet; einige derselben sind etwa gleichzeitig (*diese Berichte* 28, 1660) von Wallach und Neumann beschrieben worden. Amidothymol geht bei kurzem Erwärmen mit einer benzolischen Lösung von Benzoësäureanhydrid in Benzoylamidothymol, Nadelchen vom Schmp. 178—179° über; erhitzt man das Amidothymol aber mit Benzoylchlorid $\frac{1}{2}$ Std. auf 160—170°, so entsteht Benzoylamidothymolbenzoësäureäther, $C_6H_5CONH.C_{10}H_{12}OCOC_6H_5$, welcher aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 166° bis 167° krystallisirt. Mit Aldehyden reagirt Amidothymol in der Hitze sehr leicht. Benzylidenamidothymol krystallisirt aus Benzol oder Petroleumäther in Nadeln vom Schmp. 148—150°, Cumylidendiamidophenol schmilzt bei 153—154°. Ebenso wie Amidothymol lässt sich auch Amidocarvacrol durch einfaches Uebergiessen

mit Essigsäureanhydrid leicht acetyliren zu Monacetylamido-carvacrol (Schmp. 176—177°).
Foerster.

Ueber Nitroamidothymol und Nitroamidocarcacrol, von M. Soderi (*Gazz. Chim.* 25, 2, 401—407.) Lässt man auf Dinitrothymolbenzoësäureäther nur die zur Reduction einer Nitrogruppe nothwendige Menge Zinn und Salzsäure in der Hitze einwirken, so erhält man dennoch zumeist das von Mazzara (*diese Berichte* 23, Ref. 332) beschriebene Amidobenzenylamidothymol (dessen Acetylverbindung in flockigen Nadeln vom Schmp. 207—208° dargestellt wurde) neben verhältnissmässig wenig Nitroamidothymolbenzoësäureäther, welcher sich von jener Verbindung durch seine geringere Löslichkeit in Petroleumäther unterscheidet; er krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 158—160°. Spaltet man durch Verseifung die Benzoylgruppe heraus und acetylirt das entstandene Nitroamidothymol durch Uebergiessen mit Essigsäureanhydrid, so entsteht Nitroacetylamidothymollessigsäureäther, welcher in kleinen gelben Prismen vom Schmp. 157—159° krystallisirt. Man hat in diesem die Acetylgruppen auf die Amido- und die Phenolhydroxylgruppe vertheilt anzunehmen, weil diese sich in der That an derartige Stellen schon bei gewöhnlicher Temperatur begeben, zwei Acetylene in eine Amidogruppe aber nur bei erhöhter Temperatur eintreten. Da der Benzoësäure- und der Essigsäureäther des in Rede stehenden Nitroamidothymols beständig sind und keine Neigung haben, in Anhydroverbindungen überzugehen, so ist in ihnen die dem Phenolhydroxyl nicht benachbarte Nitrogruppe reducirt, und das Nitroamidothymol hat die Constitution $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{3}{OH} \cdot C_3H_7 \cdot \overset{6}{NH_2}$. Ebenso wie in das letztere lassen sich auch in das Nitroamidocarcacrol (Schmp. 134—135°), welches aus seinem Benzoësäureäther (*diese Berichte* 23, Ref. 333) dargestellt wurde, bei gewöhnlicher Temperatur zwei Acetylene einführen, und man erhält Nitroacetylamidocarcacrollessigsäureäther, welcher aus Benzol in Nadelchen vom Schmp. 222—225° krystallisirt, und wie die entsprechende Thymolverbindung in verdünnter Kalilauge unlöslich ist.
Foerster.

Ueber die Mercuriopyridinverbindungen, von L. Pesci (*Gazz. Chim.* 25, 2, 423—433). Ebenso wie Chinolin (*diese Berichte* 28, Ref. 617) giebt auch Pyridin eine Reihe von Merkurammoniumverbindungen, welche das zweiwerthige Radical $\left(\begin{smallmatrix} C_5H_5N \\ C_5H_5N \end{smallmatrix} \right) Hg''$ enthalten. Pyridinsulfatlösung nimmt leicht Quecksilberoxyd auf, auch löst sich Quecksilbersulfat leicht und unter Wärmeentwicklung in wässriger Pyridinlösung, und beim Verdunsten dieser Lösungen hinterbleibt Mercuriopyridinsulfat $[(C_5H_5N)_2Hg]SO_4 \cdot 4H_2O$ in monoklinen, farblosen Prismen, welche beim Kochen mit Wasser zersetzt und da-

her zweckmässig aus wässriger Pyridinlösung umkrystallisirt werden. Wird die wässrige Lösung des Sulfates mit Baryumcarbonat geschüttelt, so geht Mercuriopyridinhydrat in Lösung. Es kann freilich aus dieser nicht in fester Form abgeschieden werden, da es durch Wasser zum Theil schon in Pyridin, Quecksilberoxyd und Wasser zerfällt. Krystalle, welche aus der auf genannte Weise erhaltenen Lösung anschossen, wurden als das von Millon schon dargestellte Salz $3\text{HgO}, \text{CO}_2$ erkannt. Die Lösung zeigt alle Reactionen der Mercurammoniumverbindungen, und giebt beim Neutralisiren mit Salpetersäure das auch aus Pyridin und Mercurinitrat entstehende Mercuriopyridinnitrat $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Hg}](\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$, welches aus heissem Wasser unzersetzt in Nadeln krystallisirt; aus einer Lösung in siedendem Pyridin scheiden sich statt seiner Oktaëder ab, welche an der Luft schnell Pyridin abgeben. Löst man Quecksilberchlorid in Pyridin, so schiessen beim Erkalten glänzende Nadeln des Salzes $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{Hg}]\text{Cl}_2$ an, welches durch kochendes Wasser und kochenden Alkohol in die ebenfalls in Nadeln krystallisirende Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Hg}]\text{Cl}_2, \text{HgCl}_2$ übergeht; diese wurde schon von Lang (*diese Berichte* 21, 1586) beschrieben. Fügt man Mercuriopyridinchlorid zu einer kochenden Quecksilberlösung, so krystallisiren glänzende Nadeln des Salzes $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Hg}]\text{Cl}_2, 2\text{HgCl}_2$ vom Schmp. 194 bis 195° aus, welches Monari schon erhielt. Analog constitutirt sind auch die von Groos (*diese Berichte* 23, Ref. 205) beschriebenen brom- und jodhaltigen Doppelsalze anzunehmen.

Foerster.

Die Santonsäure und ihre Abkömmlinge, von L. Francesconi (*Gazz. Chim.* 25, 2, 461—478). Verf. hat eine Anzahl der schon früher von Cannizzaro und von diesem und Valente beschriebenen Isomeren der Santonsäure einer vergleichenden Untersuchung unterworfen und ohne Beziehungen zu einander festgestellt. Santonsäure (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 464) geht bei 6—7 stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine Monoacetylverbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3, \text{OCOCH}_3$ vom Schmp. 197—198° über, welche beim Verseifen mit alkoholischem Kali wieder Santonsäure liefert. Nimmt man aber das Acetylire bei Gegenwart von Natriumacetat vor, so erhält man eine Diacetylverbindung vom Schmp. 207°, und diese geht beim Verseifen über in Metasantonsäure. Das zu dieser gehörige Santonin ist von Valente Isosantonin genannt worden, daher schlägt Verf. als zweckmässiger die Bezeichnung Metasantonin vor. Es entsteht durch Lösen von Santonsäure in Schwefelsäure und darauf folgendes Erhitzen, doch erhält man davon günstigsten Falls nicht mehr als 20 v. H. der angewandten Säure, es schmilzt bei 137 bis 138° und löst sich unverändert in starker Salzsäure. Aus seinen Lösungen in kaustischen Alkalien fallen Säuren Metasantonsäure (Schmp. 101°). In alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und

Calciumcarbonat behandelt, giebt Metasantonin ein Metasantoninoxim, lange Nadeln vom Schmp. 220° , welches beim Krystallisiren aus heissem Wasser 1 Mol. Krystallwasser aufnimmt und die Ebene des polarisirten Lichtes stärker nach links dreht als Metasantonin. Während dieses bei der Reduction mit Zink und Salzsäure ein bisher nicht zerlegbares Gemenge von Verbindungen giebt, geht sein Oxim dabei glatt in Hydrometasantonin $C_{15}H_{20}O_3$ über. Dieses schießt aus Alkohol oder Essigsäure in langen Nadeln vom Schmp. 181 bis 182° an, lässt sich nicht mehr acetyliren, giebt daher ein Oxim (Schmp. 196°), welches durch Säure gespalten wird, also bei der genannten Reduction wohl als Zwischenproduct auftritt. Das Metasantoninoxim konnte bei der Reduction nicht in ein entsprechendes Amin verwandelt werden, unterschied sich also hierin sehr wesentlich vom Santoninoxim (*diese Berichte* 24, Ref. 908). Metasantonsäure wird am besten unmittelbar aus Santonsäure dargestellt, indem man diese, in Essigsäure gelöst, 7 bis 8 Stunden im Rohr auf 300° erhitzt. Der Methyl- und Aethyläther der Säure geben Oxime vom Schmp. 171° bezw. 160° , welche durch Säuren leicht wieder in die Ausgangsstoffe gespalten werden; das Oxim der Metasantonsäure selbst ist schwer krystallisirbar. Die letztere geht ebenso leicht wie die Santonsäure in eine Monoacetylverbindung (Schmp. $202-203^{\circ}$) über, welche beim Verseifen wieder Metasantonsäure liefert; beide Acetylverbindungen sind in kohlen-sauren Alkalien unlöslich. Bemerkenswerth am Metasantonin ist vor Allem die grosse Beständigkeit seiner Lactongruppe gegen reducirende Stoffe, sowie seine Unveränderlichkeit unter Einwirkung starker Salzsäuren; hierdurch unterscheidet es sich sowohl vom Santonin (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 938; 26, 1373), als auch von den statt der Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$ die Gruppe $-\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}-$ enthaltenden Körpern, dem Desmotroposantonin (*diese Berichte* 26, 1374) und dem Hyposantonin (*diese Berichte* 24, Ref. 908). Wird die Lösung der Santonsäure in Eisessig eine Zeit lang gekocht, dann der Eisessig abdestillirt und der Rückstand auf 180° erhitzt, so entsteht Santonid (Schmp. 127°), ein Isomeres des Santonins, während reichliche Mengen des Ausgangsmaterials unangegriffen bleiben. Steigert man die Temperatur von 180° noch auf 300° , so erhält man — und zwar in erheblich besserer Ausbeute als im ersten Falle — ein weiteres Isomeres des Santonins, das Parasantonid (Schmp. 110°). Diese beiden Körper zeigen in vieler Hinsicht ein ähnliches Verhalten; sie sind zum Unterschied von Santonin und Metasantonin stark rechtsdrehend; mit Hydroxylamin geben sie Verbindungen, welche nicht das Verhalten von Oximen zeigen, und unter dem Einfluss starker Salzsäure nehmen sie Wasser auf und gehen, das Santonid in Isosantonsäure (Schmp. 152°), das Parasantonid in Parasantonsäure (Schmp. 170°), zwei neue Isomere der Santon-

säure über. Diese drehen wieder, wenn auch nicht sehr stark, nach links; sie lassen sich nicht acetyliren, sondern werden durch Essigsäureanhydrid nur in ihre Anhydride zurückverwandelt; auch mit Hydroxylamin setzen sich diese Säuren nicht mehr um, sie enthalten also, zum Unterschiede von der Santonsäure und Metasantonsäure keine CO-Gruppe mehr. Die Isosantonsäure giebt ein in Wasser mässig lösliches Baryumsalz, ein nadelförmiges Silbersalz; ihr Cu- und Pb-Salz sind in Wasser ganz unlöslich; ihr Methyläther schmilzt bei 69—70°, ihr Aethyläther bei 76°; beide bilden grosse, porzellanartig aussehende Krystalle. Auch diese Aether sind gegenüber Essigsäureanhydrid und Hydroxylamin völlig indifferent.

Foerster.

Ueber Esodiazoacetophenon, von A. Angeli und E. Rimini (*Gazz. Chim.* 25, 2, 494—497). Es wurden die Darstellung und die Eigenschaften des durch Diazotiren von salzsaurem Amidoacetophenon erhaltenen Esodiazoacetophenons näher beschrieben, über welche A. Angeli in *diesen Berichten* 26, 1717 schon eine kurze Mittheilung gemacht hat.

Foerster.

Ueber die Einwirkung des Hydrazinhydrates auf die Aethyläther von Nitrophenolen und über die Synthese des 2.4.6-Trinitrometaäthoxyphenylhydrazins, von A. Purgotti (*Gazz. Chim.* 25, 2, 497—505). Während Dinitro- und Trinitrophenoläthyläther leicht und glatt ihre Aethoxygruppe durch den Hydrazinrest ersetzen lassen, gelang es nicht, durch Einwirkung von Hydrazin auf Trinitroresorciindiäthyläther zwei Hydrazinreste durch Austausch mit Aethoxygruppen in den Benzolkern einzuführen; wie auch die Bedingungen abgeändert wurden, stets wurde bei dem genannten Vorgange nur der Ersatz eines OC_2H_5 durch NHNH_2 erreicht. Das Trinitrometaäthoxyphenylhydrazin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{NHNH}_2$, lässt sich durch seine Schwerlöslichkeit in Aether von unverändertem Ausgangsmaterial trennen; es bildet ein gelbrothes, krystallines Pulver vom Schmp. 173°. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 179°; kocht man seine Lösung in verdünnter Essigsäure mit Aldehyden, so erhält man die krystallinen Condensationsproducte mit diesen; es wurden auf diese Weise die aus Trinitrometaäthoxyphenylhydrazin und Benzaldehyd, *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd und Zimmtaldehyd sich bildenden Verbindungen dargestellt; ihre Schmelzpunkte wurden bei 228°, 217 bis 218°, 231° und 200—201° beobachtet.

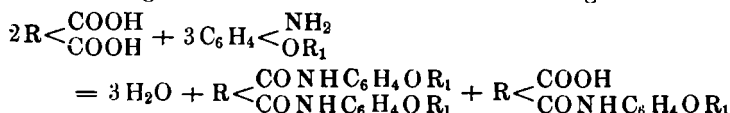
Foerster.

Einwirkung des Jods auf Imide und substituirte Imide, von A. Piutti (*Gazz. Chim.* 25, 2, 518—527). Imide vermögen sich, soweit solche bisher in dieser Hinsicht untersucht wurden, wenn man sie in essigsaurer Lösung mit concentrirter wässriger Jodjodkaliumlösung behandelt, mit mehreren Atomen Jod, zum Theil gleichzeitig auch mit 1 Mol. KJ, zu gut krystallisirten Verbindungen zu ver-

einigen. So wurden erhalten: $(C_2H_4(CO)_2N \cdot C_6H_4OC_2H_5)_2 \cdot KJ \cdot J_2$, schwarze rhombische Krystalle vom Schmp. 175° ; $(C_2H_4(CO)_2N \cdot C_6H_4OCH_3)_2KJ \cdot J_2$, monokline Krystalle vom Schmelzpunkt 150° ; $(C_2H_4(CO)_2NH)_4KJ \cdot J_3$, monoklin, Schmelzpunkt 145° ; $(CH_3O \cdot C_6H_4NHCOCH_3)_2J_3$, rothbraune Blätter. Beim Umkrystallisiren dieser Verbindungen aus Alkohol oder Essigsäure bedarf es oft der Vorsicht, da sie leicht dissociiren, gelegentlich nur bei Gegenwart eines Ueberschusses an Jod in Lösung beständig sind. Als Antiseptica scheinen manche dieser Verbindungen mit Vortheil anwendbar zu sein.

Foerster.

Einwirkung der Oxalsäure und Malonsäure auf *p*-Amidophenol und seine Abkömmlinge, von E. Castellaneta (*Gazz. Chim.* 25, 2, 527—542). Während von Phtalsäure oder Bernsteinsäure je 1 Mol. mit 1 Mol. Amidophenol unter Wasseraustritt und Bildung eines substituirten Phtal- bezw. Succinimids reagirt (vergl. diese Berichte 19, Ref. 696 und ein vorhergehendes Referat), treten von Oxalsäure oder Malonsäure stets 2 Mol. mit 3 Amidophenol in Wechselwirkung. Dabei entstehen nach der Gleichung:



gleichzeitig substituirte Diamide und Amidosäuren. Der Vorgang vollzieht sich für die Abkömmlinge der Oxalsäure gleich gut, ob man von der freien Säure oder ihrem Aethyläther ausgeht. Erhitzt man aber Malonsäure mit Amidophenol, so zersetzt sie sich, ehe sie auf dieses zu wirken vermag; man muss daher in diesem Falle stets vom Malonsäureäther ausgehen. Statt des reinen Amidophenols bezw. der Amidophenoläther kann man auch sich ihrer Chlorhydrate, nicht aber ihrer Acetylverbindungen bei den Umsetzungen mit Oxalsäure bezw. Malonsäureäther bedienen. Die beiden stets neben einander entstehenden Reactionsproducte lassen sich immer mit Hülfe von Alkohol von einander scheiden, in welchem die Amidosäure stets viel leichter löslich ist als das Diamid. Folgende zum Theil schön krystallisirte Verbindungen wurden erhalten: Di-*p*-oxyphenyloxamid, sublimirt ohne zu schmelzen, gegen 280° und giebt beim Acetyliren Diacetyldi-*p*-oxyphenyloxamid, sublimirt gegen 260° ; Di-*p*-methoxyphenyloxamid (Schmp. 256°); *p*-Methoxyphenyloxamsäure (Schmp. $166-167^\circ$); ihr Aethylester schmilzt bei 108° ; Di-*p*-äthoxyphenyloxamid (Schmp. 258°); *p*-Aethoxyphenyloxamsäure (Schmp. $180-181^\circ$); ihr Aethyläther schmilzt bei 110° ; Di-*p*-oxyphenylmalonamid schmilzt unter Zersetzung über 235° ; seine Acetylverbindung schmilzt unscharf gegen 210° ; Di-*p*-methoxyphenylmalonamid (Schmp. 234°); *p*-Methoxyphenylmalonaminsäure

(Schmp. 143°); ihr Aethyläther schmilzt bei 73°; Di-*p*-äthoxyphenylmalonamid (Schmp. 231°); *p*-Aethoxyphenylmalonaminsäure (Schmp. 143°); ihr Aethylester schmilzt bei 109°. Diese letztgenannten Aethylester sind, da man ja vom Malonsäureäther ausgehen muss, die Muttersubstanzen für die freien Säuren, die man leicht aus ihnen durch Verseifung mit heisser Alkalicarbonatlösung erhält, und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Foerster.

Ueber ein neues Asparagin, von G. Sani (*Atti Acc. d. Lincei, Rndet.* 1895, II. Sem., 214—217). Wird Fumarsäurediäthyläther mit Benzylamin und Alkohol 48 Stunden auf 130—135° erhitzt, so erhält man einen von einem krystallinen Stoff durchsetzten Syrup. Ersterer Körper erwies sich nach der Reinigung durch Krystallisation aus Aether als die Verbindung $C_7H_7NHCO \cdot CH_2 \cdot CH(NHC_7H_7) \cdot CONHC_7H_7$ (Schmp. 149—150°). Durch längeres Erwärmen mit Baryhydrat wird aus ihr 1 Mol. Benzylamin abgespalten, und es entsteht das aus siedendem Alkohol in glänzenden, sternförmig angeordneten Nadeln krystallisirende Baryumsalz eines Dibenzylasparagins, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(NHC_7H_7)CONHC_7H_7$, welches in seiden-glänzenden Nadeln vom Schmp. 204—205° krystallisirt und auch bei tagelangem Kochen mit Baryt seinen an die CO-Gruppe geketteten Benzylrest nicht abspaltet.

Foerster.

Ueber das Lapachonon, einen neuen, aus dem Lapachoholz abgeschiedenen Körper, von F. Crosa und C. Manuelli (*Atti Acc. d. Lincei, Rndet.* 1895, II. Sem., 250—255). Durch andauernde Dampfdestillation von Lapachoholz konnten aus 2 kg desselben etwa 30 g eines festen von der Lapachosäure verschiedenen Körpers gewonnen werden, während aus der davon abfiltrirten wässrigen Flüssigkeit durch Aether einige Gramme eines Oeles von eigenartigem Geruch ausgezogen wurden, einem Geruch, der auch bei der Destillation des Lapachholzes mit Baryt auftritt. Während dieser Körper zunächst nicht näher untersucht wurde, bestreben sich Verff., die Natur des ersteren festzustellen, dem sie den Namen Lapachonon beilegen. Er ist unlöslich in kohlen-sauren Alkalien, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 61.5° und hat die Formel $C_{16}H_{16}O_2$. Die Lösungen der Verbindung färben sich am Lichte dunkel, im Dunkeln jedoch entfärben sie sich wieder, und man kann dieses Spiel beliebig oft wiederholen. Mit Pikrinsäure vereinigt sich das Lapachonon zu krystallinen Verbindungen, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol allmählich immer reicher an Pikrinsäure werden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt Lapachonon, freilich nur zu 10 v. H. der angewandten Substanz, Phtalsäure und beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid eine Dichlorverbindung $C_{16}H_{14}O_2Cl_2$ (Schmp. 108°), welche man aus dem Reactionsproduct mit Dampf abbläst und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Foerster.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Campher-oxim, von A. Angeli (*Atti Acc. d. Lincei, Rndct.* 1895, II. Sem., 255—259). Verf. hat in Gemeinschaft mit Rimini (*diese Berichte* 28, 1077) durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Campheroxim einen Körper $C_{10}H_{16}N_2O_2$ beschrieben, den er Pernitrosocampher nennt, und in welchem er die Bindung :C:N₂O₂ annahm. Demgegenüber glaubt Tiemann (*diese Berichte* 28, 1079), welcher die gleiche Verbindung erhielt, dass sie ein Camphenylnitramin

$C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{C. NH. NO}_2 \\ \text{< } \ddot{\text{C}}\text{H} \end{array}$ sei; nach ihm bildet sich unter der Einwirkung

der salpetrigen Säure auf Campheroxim zunächst das Nitrit desselben $C_{10}H_{16} : NOH, HNO_2$, welches sich von allein in das Nitrat eines Campherimins, $C_{10}H_{16}NH, HNO_3$, umlagert, um dann unter dem wasseranziehenden Einfluss des als Lösungsmittel dienenden Eisessigs 1 Mol. H_2O zu verlieren und in das Camphenylnitramin überzugehen. Dieser Auffassung stehen jedoch folgende vom Verf. beobachtete Thatsachen gegenüber: Auch in sehr verdünnter wässriger Lösung wird Campheroxim durch salpetrige Säure in die in Rede stehende Verbindung übergeführt; auch ist dazu garnicht, wie die Annahme des als Zwischenproduct auftretenden Nitrits verlangt, die Einwirkung freier salpetriger Säure nöthig; man gelangt ebenso gut zu der Verbindung, wenn man Amylnitrit mit oder ohne Beimischung von Aether mit Campheroxim zusammenbringt oder auch, wenn letzterer Vorgang in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit von Alkali verläuft. Ferner lässt sich das einmal entstandene Campheriminnitrat garnicht so leicht entwässern, man kann es vielmehr aus warmem Essigsäureanhydrid unverändert umkrystallisiren. Andererseits zeigt aber der Pernitrosocampher nicht das chemische Verhalten der Nitramine. Tiemann hatte zur Stütze seiner Ansicht eine Kaliver-

bindung $C_8H_{14} \begin{array}{l} \text{CNKNO}_2 \\ \text{< } \ddot{\text{C}}\text{H} \end{array}$ dargestellt; Verf. erhielt aber aus dieser

durch Ansäuern zunächst eine gelbe Substanz vom Schmp. 57°, welche zum Unterschiede vom Pernitrosocampher sich sehr leicht in wässrigen Alkalien löst, und erst beim Liegen an der Luft oder beim Erwärmen weiss wird und in Pernitrosocampher übergeht; es dürfte daher vielleicht jenes Kalisalz sich von einem Hydratationsproducte des letzteren herleiten. Dieser übt schliesslich auch auf Permanganat keine reducirende Wirkung aus, wie man angesichts der Annahme einer doppelten Bindung erwarten sollte, und aus dem allen schliesst Verf., dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Campher oder Camphenon keine Nitramine, sondern eine neue Klasse von Verbindungen entstehen, in denen die in Bezug auf ihre Verkettung noch näher zu untersuchende Gruppe :C:N₂O₂ enthalten ist. Foerster.

Ueber einige Bestandtheile der Brennnessel, von E. Giustiniani (*Gazz. Chim.* 26, 1, 1—7). *Urtica ureus* und *U. dioica* wurden auf die Stoffe hin untersucht, welche ihrem Extract die stark zusammenziehende Wirkung auf die Gefäße, also seine blutstillenden Eigenschaften verleihen. Es zeigte sich, dass sie in zwei verschiedenen Wachstumszeiten keine merklichen Mengen eines Alkaloids enthielten, doch ergab es sich als wahrscheinlich, dass in den Nesseln ein Glucosid vorhanden ist, welches sich leicht unter Entwicklung einer oder mehrerer flüchtigen Säuren zersetzt. Der Saft der frischen Nesseln entwickelt zumal in der Zeit vor der Blüthe, beim Erwärmen reichliche Mengen von salpetriger Säure, welche offenbar der durch die Ameisensäure der Nesseln bewirkten Reduction der in ihnen auch vorhandenen Nitrate ihre Entstehung verdankt; die getrockneten Nesseln geben daher auch keine salpetrige Säure.

Foerster.

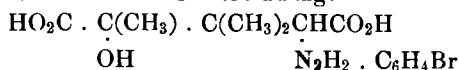
Ueber das Nitrosit des Isosafrols, von A. Angeli und E. Rimini (*Gazz. Chim.* 26, 1, 7—12). Angeli hat vor einiger Zeit (*diese Berichte* 24, 3995) das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Isosafrol entstehende Nitrosit, $C_{10}H_{10}N_2O_5$, beschrieben, welches, wie er später (*diese Berichte* 25, 1956) mittheilte, sehr leicht Wasser abspaltet und in das Dioxim eines Isosafrolperoxyds übergeht. Durch alkoholisches Kali geht das Nitrosit in eine gelbe, bei 98° schmelzende Verbindung über, welche dabei aber nur in sehr kleiner Menge entsteht, reichlicher erhält man sie, wenn man das Nitrosit mit einem Ueberschuss von Piperidin gelinde erwärmt. Aus der erhaltenen Lösung scheidet Wasser ein weisses Pulver vom Schmp. 134° ab, und aus dem Filtrat wird durch einen Kohlensäurestrom der gelbe Körper vom Schmp. 98° in reichlicher Menge gefällt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Er hat die Formel $C_{10}H_9NO_4$. Die bei 134° schmelzende Substanz ist eine Piperidinverbindung von ihm. Anders als dem Piperidin gegenüber verhält sich das Isosafrolnitrosit gegen primäre Basen, von denen Benzylamin sich am besten zur Verfolgung des Vorganges eignet. In ihm löst sich das Nitrosit leicht auf und Wasser scheidet aus dieser Lösung eine aus Alkohol krystallisirende Verbindung $C_{15}H_{13}NO_2$ (Schmp. 76°) ab, welche durch verdünnte Salzsäure in Benzylamin und Piperonal gespalten wird, also die Constitution: $(CH_2O_2)C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH_2C_6H_5$ besitzt. Ganz ähnlich wie primäre Basen verhält sich dem Isosafrolnitrosit gegenüber auch das Hydroxylamin, indem beim Kochen der alkoholischen Lösung des Nitrosits Hydroxylaminchlorhydrat und Soda schnell sich das Oxim des Piperonals (Schmp. $110-112^\circ$) bildet. Nach diesen Erfahrungen glauben Verff. den Körper $C_{10}H_9NO_4$ als Piperonyl- β -nitropropylen, $(CH_2O_2) \cdot C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CH_3$, ansprechen zu dürfen. Seine anfängliche Entstehung ist auch unter dem Einfluss der primären Basen oder der alkalischen Hydroxylaminlösung anzunehmen, doch erfolgt

alsbald eine Spaltung im Sinne der Gleichung: $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{C}_6\text{H}_3\text{CH} : \text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_2\text{O})_6\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$. Das Auftreten von Nitroäthan haben Verff. freilich nicht nachweisen können.

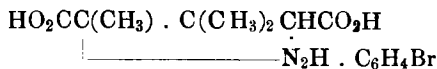
Foerster.

Kurze Bemerkungen über die Mittheilung der HHrn. Fr. Mahla und F. Tiemann: Zum Abbau der Camphersäure, von L. Balbiano (*Gazz. Chim.* 26, 1, 52—61). Mahla und Tiemann (*diese Berichte* 28, 2151) betrachten die bei der Oxydation der Camphersäure entstehende Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ als eine nach der Formel $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ constituirte Ketonsäure. Diese giebt nach ihren Beobachtungen mit Bromphenylhydrazin eine Bromphenylhydrazinsäure vom Schmp. 161—162°. Verff. hat nun gefunden, dass dieser Vorgang in essigsaurer Lösung nur bei gewöhnlicher Temperatur glatt verläuft, wobei sich aber ausschliesslich eine Additionsverbindung bildet: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br} \cdot \text{N}_2\text{H}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_5$. Der Körper ist ein hellgelbes mikrokrySTALLINES Pulver, schmilzt bei 146—147° und ist eine zweibasische Säure. Seine neutrale Lösung spaltet sich beim Erwärmen, indem zum Theil sich wieder die Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ und Bromphenylhydrazin zurückbilden, zum Theil unter Abgabe von 1 Mol. H_2O die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_4$ entsteht. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man das erwähnte Additionsproduct in kochendem Alkohol löst, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt; er bildet mikroskopische, gelbe Nadelchen, welche unter Zersetzung bei 153—154° schmelzen, und ist eine zweibasische Säure, deren krystallines Calciumsalz (+ 2 H_2O) in heissem Wasser weniger löslich ist als in kaltem. Die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_4$ besitzt die Zusammensetzung, welche ein Bromhydrazon der Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ aufweisen musste; sie zeigt aber keineswegs die von einem solchen zu erwartenden Eigenschaften, insofern sie weder durch die hydratisirende Wirkung der Alkalien noch durch diejenige starker Salzsäure in die Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ und Bromphenylhydrazin gespalten werden kann. Darum glaubt Verff., dass in der in Rede stehenden Säure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ nicht eine Ketonsäure vorliegt, sondern in ihr ein Alkyloxydsauerstoffatom enthalten sei, sie also die Constitution $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ besitzt. Das Bromphenyl-

hydrazin würde sich dann zu der Verbindung:



anlagern, welche unter Wasserverlust in



übergehen würde.

Foerster.