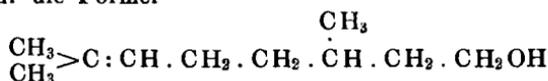


Glühen den Sauerstoff und scheidet Kohlenstoff ab. In einer Atmosphäre von Stickstoffdioxid erhitzt es sich ohne äussere Wärmezufuhr und absorbiert gleichzeitig Sauerstoff und Stickstoff. Durch Erhitzen über 400° verliert das Metall seine pyrophorischen Eigenschaften.

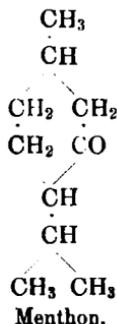
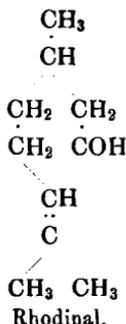
Täuber.

### Organische Chemie.

Ueber das Rhodinal und seine Umwandlung in Menthon, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 737—739). Das Rhodinal liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch ein flüchtiges Oel, welches aus Rhodinal und Menthon besteht. Auch bei der spontanen Oxydation des Rhodinals entstehen die beiden genannten Verbindungen. Diese Thatsache erklärt sich in einfacher Weise durch die Beobachtung, dass unter gewissen Bedingungen das Rhodinal in Menthon überführbar ist. Kocht man z. B. das Oxim des Gemenges von Rhodinal und Menthon mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ausschliesslich und in quantitativer Ausbeute die Acetylverbindung des Menthonoxims. Die Umlagerung ist hier erst durch das Essigsäureanhydrid herbeigeführt worden, denn das Oxim giebt vor der Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei der Spaltung wieder das Gemenge von Rhodinal und Menthon. Die Umlagerung des Rhodinals in Menthon ist nicht nur an sich von Interesse, sondern sie beweist auch, dass von den beiden, jüngst für das Rhodinal aufgestellten Formeln nur die Formel



die richtige sein kann. Die Constitution des Rhodinals und diejenige des Menthons sind demnach durch folgende Formelbilder wiederzugeben:



Täuber.

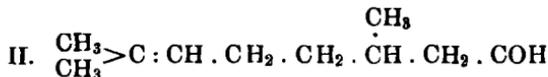
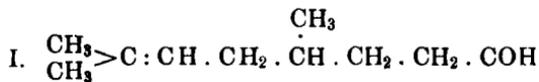
**Safrol und Isosafrol; Synthese des Isosafrols**, von Ch. Moureu (*Compt. rend.* 122, 792—795). Um die übliche Formel des Safrols sicher zu beweisen, wurde eine Synthese der Verbindung versucht. Durch Einwirkung von Methylenjodid auf Brenzcatechinnatrium wurde der Methylenäther des Brenzcatechins als ein bei 172—173° siedendes, farbloses Oel erhalten. Die Einführung des Allylrestes in diese Verbindung mit Hilfe von Allyljodid und Zinkstaub liess sich indessen wegen der geringen Ausbeute an Methylenäther bisher nicht durchführen. Dagegen gelang eine Synthese des Isosafrols vom Piperonal ausgehend. Piperonal wurde durch Erhitzen mit Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium nach der Perkin'schen

Reaction in Methylenhomocaffeensäure,  $C_6H_3 \begin{matrix} (1)O \\ (2)O \\ (4)CH \end{matrix} \begin{matrix} >CH_2 \\ >C \\ :C \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ COOH \end{matrix}$  über-

geführt. Hierbei entstand ausser der Säure durch Abspaltung von  $CO_2$  eine reichliche Menge Isosafrol, welches aus dem Reaktionsgemisch isolirt wurde und sich in jeder Beziehung mit natürlichem Isosafrol identisch erwies. Durch diese Synthese ist die Constitution des Isosafrols endgiltig bewiesen.

Täuber.

**Ueber das Citronellal und seine Isomerie mit dem Rhodinal**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 795—796). Das Citronellal, welches dieselbe empirische Zusammensetzung besitzt wie Rhodinal, liefert bei der Oxydation eine Säure  $C_7H_{12}O_4$ , welche Semmler für verschieden von der  $\beta$ -Methyladipinsäure hielt, die indessen nach den Verff. thatsächlich diese Säure darstellt. Neben der  $\beta$ -Methyladipinsäure bildet sich Aceton. Hiernach muss dem Citronellal eine der beiden Formeln



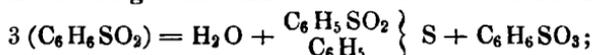
zukommen. Formel II ist die des Rhodinals. Letzteres ist vom Citronellal verschieden, denn die durch gemässigte Oxydation aus den beiden Aldehyden erhaltenen einbasischen Säuren sind bestimmt verschieden von einander. Dem Citronellal muss somit die Formel I zukommen.

Täuber.

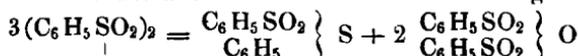
**Ueber das Verhalten des Stilbendibromids und der Tolandibromide gegen benzolsulfinsaures Natrium und Natriumphenylmercaptid**, von R. Otto (*Journ. prakt. Chem.* 53, 1—19). In früheren Arbeiten (*diese Berichte* 28, Ref. 385 und 556) wurde gezeigt, das Dihalogensubstitutionsproducte, welche weniger als 3 Atome

Kohlenstoff enthalten, durch Natriummercaptive in Dithioäther, Halogenverbindungen höherer Alkylene (bewiesen an Butylen und Isobutylen) in Alkylene und Disulfide übergehen. Ebenso wurde bewiesen, dass die Methode des Verf. zur Darstellung von Sulfonen (Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe) bei den höheren Alkylenen mehr oder weniger im Stiche lässt. — Verf. dehnt seine Untersuchungen auf ungesättigte Halogenverbindungen der aromatischen Reihe aus. Vorliegende Abhandlung befasst sich mit der Untersuchung der Dibromide des Stilbens und Tolans in der angegebenen Richtung.

*I. Stilbendibromid und benzolsulfinsaures Natrium* bilden bei 5—6-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 110° an wasserlöslichen Producten: geringe Mengen schwefelsaures Natrium, sulfonsaures Natrium und Bromnatrium (Benzolsulfonsäure wurde als solche durch Ueberführung in das Chlorid und Amid identificirt), an wasserunlöslichen Producten: Stilben und Benzoldisulfoxy vom Schmp. 45°. Bezüglich der Bildung des letzteren nimmt Verf. an, dass intermediär ein Disulfon ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ )<sub>2</sub> sich gebildet habe, welches unter der Einwirkung von Wasser in Sulfon- und Sulfinsäure sich umgesetzt hat. Letztere zerlegt sich dann weiter in Sulfonsäure und Disulfoxy!



ebenso könnte sich das Disulfon im Sinne der Gleichung



zerlegt haben. Ueber die Entstehung der Schwefelsäure s. Orig. — Die Bildung von Stilben aus Stilbendibromid und benzolsulfinsaurem Natrium beweist, dass letzteres unter Umständen wie freies Natrium wirken kann.

*II. Stilbendibromid und Natriumphenylmercaptid.* 1 Mol. Stilbendibromid und aus 2 Mol. Thiophenol dargestelltes Natriummercaptid geben in absolutem Alkohol unter Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Vol. Benzol gelöst nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade unter Rückfluss als wasserunlösliche Reactionsproducte: Stilben und Phenyldisulfid vom Schmp. 59—60° (über die Trennung beider s. Orig.) und als wasserlösliches Product: Bromnatrium. Also auch im Mercaptide wirkt das Natrium alkylenbildend.

*III. Tolandibromide und benzolsulfinsaures Natrium.*  $\beta$ -Tolandibromid<sup>1)</sup> wurde mit der doppelten Menge benzolsulfinsauren Natriums in Alkohol (und etwas Benzol) einige Stunden auf 120—125° im

<sup>1)</sup>  $\beta$ -Product:  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} \\ | \\ \text{BrC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ,  $\alpha$ -Product:  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} \end{array}$

geschlossenen Rohr erhitzt. Als wasserlösliche Producte entstanden: Bromnatrium und Sulfonsäure, als wasserunlösliche:  $\alpha$ -Tolandibromid, Tolan und Phenyldisulfoxyd. —  $\alpha$ -Tolandibromid gab bei 230° im geschlossenen Rohr (12 Std.) mit benzolsulfonsaurem Natrium: Tolan, Benzil (beide durch Zersetzung des Dibromids mit Wasser entstanden) Spuren Benzoësäure, Schwefelsäure, Sulfonsäure, Disulfoxyd, Thiophenol, Dibromdibenzyl (?).

IV. *Tolandibromide und Natriumphenylmercaptid.*  $\alpha$ -Tolandibromid lieferte unter den geeigneten Bedingungen (150° im geschlossenen Rohr) als Reactionsproducte: Phenyldisulfid und Tolan, ebenso  $\beta$ -Tolandibromid bei längerem (22 Std.) Erhitzen mit dem Mercaptid im geschlossenen Rohr im Kochsalzbade. Lenze.

Ueber Abkömmlinge des Piperazins, von G. Rosdalsky (*Journ. prakt. Chem.* 53, 19—24). Folgende Derivate wurden dargestellt: Dicarboxäthyl-P.<sup>1)</sup> vom Schmp. 42° und Sdp. 315°, durch Schütteln einer mit Kali versetzten, wässrigen P.-Lösung mit Chlorkohlensäureester. Dicarbamin-P., aus cyansaurem Kali und salzsaurem P. Diphenylcarbamin-P., durch Einwirkung von Phenyl-

isocyanat auf wässriges P. Tricarbonyl-P.,  $[C_2H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ CO \\ \diagdown N \end{array} C_2H_4]_3$ ,

aus P. und Chlorkohlenoxyd und analog Triphталyl-P. aus Phtalylchlorid und P. Diphenylsulfon-P. aus Benzolsulfonchlorid und P.

Methenyl-P.  $C_2H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ CH_2 \\ \diagdown N \end{array} C_2H_4$  aus P. und Formaldehyd; worin es

sich durch Säure leicht wieder spaltet. — Aetheroxalsaures P.,  $C_4H_8N_2H_2(HOOC.COOC_2H_5)_2$ , aus Oxaläther und wasserhaltigem P., Schmp. 181°; mit alkohol. Ammoniak entsteht daraus oxaminsaures P. Diäthoxalyl-P.<sup>2)</sup> vom Schmp. 115° aus trockenem P. und Oxaläther in absol. alkohol. Lösung. — Acetessigester (2 Mol.) und P. (1 Mol.) geben unter Wasseraustritt eine Verbindung  $C_{16}H_{28}N_2O_4$ , vermuthlich Piperazyldicrotonsäureester, Schmp. 140°. — Kohlensäure und P. liefern eine unbeständige, aus gleichen Molekülen beider zusammengesetzte Verbindung. Lenze.

*m-p*- und *p-ana*-Dibromchinolin. VII. *o-m-p*-Tribromchinolin; VIII. *m-p-ana*-Tribromchinolin und IX. *m-p-β*-Tribromchinolin, von Ad. Claus (*Journ. prakt. Chem.* 53, 25—38.) Bezüglich der Dar-

<sup>1)</sup> P. = Piperazin.

<sup>2)</sup> Die von Schmidt und Wichmann (*diese Berichte* 24, 3237) beschriebene Verb. enthält 1 Mol. H<sub>2</sub>O mehr und dürfte wohl ätheroxalsaures Aethoxalyl-P. sein.

stellung der genannten Dibromproducte wird auf die Angaben von Lodholz<sup>1)</sup> und Hirschbrunn<sup>2)</sup> verwiesen. Ihre Trennung wurde durch Destillation mit Wasserdampf oder durch fractionirtes Umkrystallisiren aus Alkohol herbeigeführt. Die *m-p*-Verbindung schmilzt bei 68° (nicht 95°, s. Geisler, *diese Berichte* 23, Ref. 110), die isomere *p-ana*-Verbindung bei 135°. — Von Derivaten des *p-ana-Dibromchinolins* werden zunächst das Platindoppelsalz und das Jodmethylat (Schmp. 302°) erwähnt. Das Hydrobromatdibromid wird durch Einwirkung von trockenem BrH auf die Chloroformlösung des Dibromids und weitere Einwirkung von 1 Mol. Brom erhalten. Bei 4—5 stündigem Erhitzen auf 230—240° im offenen Gefäss zersetzt es sich unter Bildung von Tribromchinolin. Das neue *p-ana-β*-Tribromderivat vom Schmp. 149° ist identisch mit dem von Claus und Reinhard (*diese Berichte* 27, Ref. 571) als *p-ana-γ*-Tribromchinolin (No. III) bezeichneten Product. Platindoppelsalz: (*p-an-β*-Br<sub>3</sub>. C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>N.HCl)<sub>2</sub> PtCl<sub>4</sub>, gelbbraune Krystalle. — *o*-Nitro-*p-ana-Dibromchinolin* entsteht durch Eintragen von Dibromchinolin in Salpeter-Schwefelsäure, Schmp. 152°. Es hat nur noch schwach basische Eigenschaften. Ein Jodmethylat konnte nicht erhalten werden. Um die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, wurde das Nitroderivat in das entsprechende Tribromchinolin umgewandelt. Es resultirt *o-p-ana-Tribromchinolin* (VI) vom Schmp. 159°; (*diese Berichte* 28, Ref. 553).

*m-p-Dibromchinolin* ist von dem vorigen Isomeren durch seine Flüchtigkeit mit ungespanntem Wasserdampf verschieden. Durch Sublimation ist es leicht rein zu erhalten. Dargestellt wurde es auch aus *p*-Nitrochinolin. Platindoppelsalz und Jodmethylat werden beschrieben. — Beim Nitriren giebt das Dibromproduct zwei Mononitroderivate, deren Nitrogruppen am Benzolring sitzen und zwar in *ortho*- und *ana*-Stellung. *o*-Nitro-*m-p*-dibromchinolin (Schmp. 191°) entsteht vorwiegend beim Nitriren bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Jodmethyl wurde kein Additionsproduct erhalten (weshalb der Nitrogruppe die *ortho*-Stellung zugeschrieben wird), während das *ana*-Nitro-*m-p*-Dibromchinolin (s. weiter unten) unter denselben Bedingungen fast quantitativ das Jodmethylat liefert. Platindoppelsalz schmilzt unter Zersetzung gegen 280°. *o*-Amido-*m-p*-dibromchinolin, aus der vorigen Verbindung mittels SnCl<sub>2</sub>; mit Wasserdampf flüchtig, Schmp. 68°. Aus diesem wurde das *o-m-p*-Tribromchinolin (VII) dargestellt, Schmp. 84°, dessen Platindoppelsalz gegen 270° unter Aufschäumen schmilzt. *ana*-Nitro-*m-p*-dibromchinolin entsteht vorwiegend beim Nitriren in der Wärme; leichter löslich

1) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891.

2) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1892.

in Alkohol als sein Isomeres; Schmp. 165°. Sein Jodmethylat und Platindoppelsalz wurden dargestellt. Durch Reduction mittels  $\text{SnCl}_2$  erhält man aus der Nitroverbindung *ana*-Amido-*m-p*-dibromchinolin vom Schmp. 119°. Hieraus wurde *m-p-ana*-Tribromchinolin (VIII) vom Schmp. 124° dargestellt. — Das *m-p-β*-Tribromchinolin (IX) gewinnt man aus dem *m-p*-Dibromchinolin durch Ueberführung desselben in das Hydrobromatdibromid und 4—5 stündiges Erhitzen des letzteren im geschlossenen Rohr auf 200°. Die Substanz schmilzt bei 116.5°. Platindoppelsalz und Jodmethylat werden beschrieben.

Lenze.

**Zur Kenntniss der Resorcin-Ketone**, von Ad. Claus und M. Huth (*Journ. prakt. Chem.* 53, 39—42.) Beim Acetyliren (mittels Acetylchlorid und Aluminiumchlorid) des Dialkyläthers des Resorcins erhält man je nach Abänderung der Versuchsbedingungen leicht als Hauptproducte den Dialkyl- resp. Monoalkyläther des Resorcylmethylketons, resp. das letztere selbst. Dasselbe schmilzt bei 178°, ist also nicht identisch mit dem von Nencki und Sieber (*Journ. prakt. Chem.* 23, 127) aus Resorcin, Eisessig und Chlorzink erhaltenen, bei 142° C. schmelzenden Resorcylmethylketon. Der beim Aetherificiren des letzteren entstehende Diäthyläther ist identisch mit dem aus Resorcindiäthyläther, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhaltenen vom Schmp. 68—69° (A), wogegen das bei 178° schmelzende Resorcylmethylketon einen bei 152° schmelzenden Diäthyläther (B) liefert. — Bei Entätherungsversuchen lieferte A ein Monoäthylresorcylmethylketon vom Schmp. 48° (dasselbe entsteht auch aus dem bei 142° schmelzenden Keton bei unvollkommener Aetherificirung); B gab ein bei 108° schmelzendes Monoäthylresorcylmethylketon, welches noch einerseits aus dem bei 178° schmelzenden Keton bei unvollständiger Aetherificirung, andererseits auch beim Acetyliren des Diäthylresorcinäthers direct gebildet wird, wenn eine partielle Entätherung gleichzeitig erfolgt. — Aus diesen Thatsachen folgt, dass die Einführung des Acetylrestes für H an verschiedenen Stellen des Benzolkerns stattfindet, je nachdem beim Ketonisiren eine partielle oder totale Entätherung stattfindet. — Für das Hydrochinon musste die Bildung zweier stellungsisomerer Hydrochinonmethylketone nach den beiden Ketonisirungsmethoden ausgeschlossen sein, was sich auch durch die Versuche bestätigt hat. — Die analogen Versuche mit dem *o*-Dioxybenzol sind bereits in Angriff genommen.

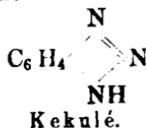
Lenze.

**Zur Kenntniss des Rhodinols oder Geraniols**, von H. Erdmann und P. Huth (*Journ. prakt. Chem.* 53, 42—46). In der vorliegenden Abhandlung wenden sich Verff. vor allem gegen die Behauptung Hesse's (*diese Berichte* 28, Ref. 67), dass Rhodinol, dem die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  zukomme, nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier Isomeren: des ungesättigten

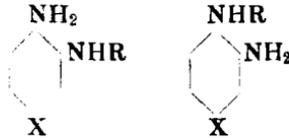
Alkohols Geraniol und eines neuen Terpenalkohols  $C_{10}H_{18}O$  sei. Hesse will diesen »neuen Terpenalkohol«, welchen er Reuniol nennt, aus dem Geraniumöl der Insel Réunion erhalten haben. Eine vergleichende Untersuchung des nach den Angaben von Hesse aus dem Geraniumöl dargestellten Reuniols und des Rhodinols ergab, dass beide identisch sind, der Name Reuniol daher aus der wissenschaftlichen Literatur zu streichen ist. Besonders charakteristisch für die Erkennung des Rhodinols ist nach Verff. das Diphenylurethan desselben,  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N \cdot CO \cdot OC_{10}H_{17}$ , vom Schmp.  $83-84^\circ$ ; eine Substanz von grosser Krystallisationsfähigkeit. Es gelang, dieselbe in guter Ausbeute sowohl aus Rhodinol, als auch aus Geraniol und Reuniol zu erhalten. — Der Bezeichnung Rhodinol für den flüssigen Hauptbestandtheil des Rosenöls, welcher auch in vielen anderen ätherischen Oelen vorkommt, die Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  besitzt und das Diphenylurethan vom Schmp.  $84^\circ$  liefert, geben Verff. gegenüber dem Namen »Geraniol« den Vorzug, sind indess der Ansicht, dass bei den Handelssorten beide Namen ihre volle Berechtigung haben. — Die Versuche über die neu dargestellten Ester, Ester säuren und Urethane des Rhodinols werden fortgesetzt. Lenze.

**Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe**, von W. Vaubel (*Journ. prakt. Chem.* 53, 47—48). In dem Jahrbuch der Chemie (1894) spricht R. Meyer in seinem Bericht über die Abhandlung des Verf. »Beitrag zur Kenntniss der Triphenylmethanfarbstoffe« (*diese Berichte* 27, Ref. 900) sein Bedenken dagegen aus, dass Verf. aus seinen Beobachtungen zu weitgehende Schlüsse auf die Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe und ihre Beziehung zu deren Färbung gezogen habe. — Durch weitere Ausführungen sucht Verf. in der vorliegenden Abhandlung seine Berechtigung zur Verwendung seiner Benzolconfiguration zur stereochemischen Darstellung der Rosanilinfarbstoffe nach der von E. u. O. Fischer gegebenen Formel zu begründen; besonders sucht er seinen Vergleich zwischen Bromirbarkeit und Färbung der genannten Farbstoffe zu rechtfertigen. Lenze.

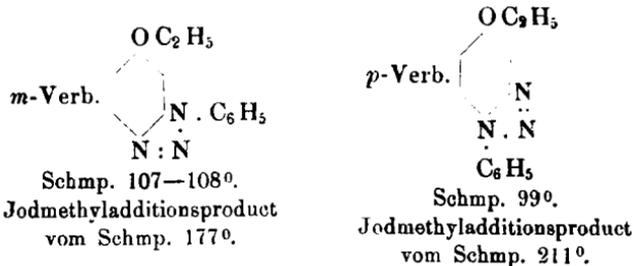
**Zur Constitution der Azimide**, von Th. Zincke und B. Helmert (*Journ. prakt. Chem.* 53, 91—99). In der vorliegenden Abhandlung handelt es sich darum, zu beweisen, welche der beiden Auffassungen über die von Griess als Azimide bezeichneten Verbindungen die richtige ist; Kekulé betrachtet dieselben als unsymmetrische Verbindungen, Griess als symmetrische, entsprechend folgenden Formeln:



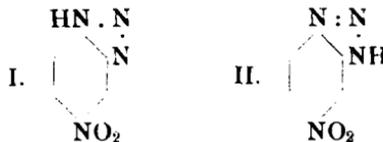
Die Richtigkeit der Kekulé'schen Auffassung würde bewiesen sein, sobald zwei verschiedene Azimidoderivate aus Verbindungen vom Typus



dargestellt werden könnten, was Verff. in der That gelungen ist. Sie stellten von verschiedenen Körpern ausgehend zwei Azimide,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  dar und constatirten bei einer vergleichenden Untersuchung derselben, sowie ihrer Jodalkyladditionsproducte ihre Verschiedenheit. Die beiden Isomeren entsprechen den folgenden Formeln:

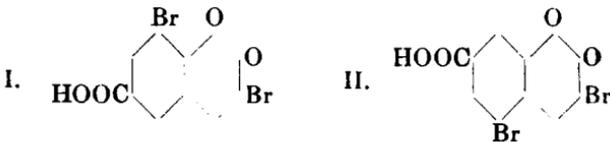


Bezüglich der Darstellung beider Verb. s. Orig.-Versuche, ob auch bei den einfachen Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{XN}_3\text{H}$  diese Isomerieerscheinungen auftreten, z. B. entsprechend den Formeln

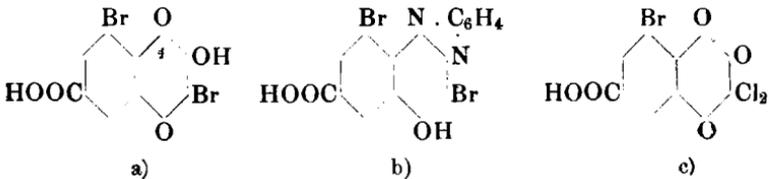


sprechen bisher nicht dafür, dass dies der Fall ist. Es wurde aus dem leicht zugänglichen Nitroazimidobenzol die Methylverbindung hergestellt und auf Umwegen auch aus dem Dinitrochlorbenzol ( $\text{NO}_2 : \text{NO}_2 : \text{Cl} = 1 : 3 : 4$ ). Beide Methylverbindungen zeigen denselben Schmp.  $161^\circ$ , ebenso die daraus gewonnenen Azammoniumverbindungen den Schmp.  $170^\circ$ , sodass Nitroazimidobenzol der Formel I entspricht (s. Orig.). Erwähnt sei, dass bei der Darstellung des Methylderivates aus dem Nitroazimidobenzol aus der Mutterlauge eine etwas niedriger schmelzende Substanz erhalten wurde; dieselbe ist indess scheinbar nur verunreinigtes, bei  $161^\circ$  schmelzendes Methylnitroazimidobenzol. Verff. schliessen: »Thatsächlich ist nur eine Methylverbindung aus dem Nitroazimidobenzol erhalten worden, dasselbe erscheint also einheitlich.«

Ueber die Umwandlung von Bromprotocatechusäure in eine Dibrom-*o*-Naphtochinoncarbonsäure, von Th. Zincke (*Journ. prakt. Chem.* 58, 100—105.) Bei Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) auf Monobromprotocatechusäure, in welcher die Stellung der Substituenten wahrscheinlich Br:OH:OH:CO<sub>2</sub>H = 1:2:3:5 ist, entstand nicht, wie erwartet, Brom-*o*-Benzochinoncarbonsäure (resp. Brom-*o*-Benzochinon), sondern eine Dibrom-*o*-Naphtochinoncarbonsäure, welche eine der beiden Formeln



besitzt. Es hat demnach unter dem Einfluss der Salpetersäure gleichzeitig eine Condensation stattgefunden. Bei vorsichtigem Arbeiten (die Reaction verläuft sehr energisch) konnten nur ca. 35 pCt. der theoretischen Menge von der neuen Säure gewonnen werden; nebenher bildet sich viel Oxalsäure. Gegen Alkali verhält sich die Säure analog wie Brom- $\beta$ -naphtochinon; es entsteht bei Einwirkung desselben ein Bromoxyderivat (a), welches der *p*-Reihe angehört, wie sich leicht durch die Eurhodolbildung (b) nachweisen lässt.



Hierdurch wird auch die Stellung des Br in dem einen Ring nachgewiesen. Durch Chlor geht das Oxychinon in ein Triketoderivat (c) über, welches sich in Hydrindenderivate, Acetophenoncarbonsäuren und Bromtrimellithsäure überführen lässt. Ausser dem Oxychinon liefert die Einwirkung von Alkali auf Dibrom-*o*-naphtochinoncarbonsäure eine zweibasische Säure C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Dieselbe giebt mit Chlorkalk Bromtrimellithsäure und mit Natriumamalgam unter Eliminirung von Br und Addition von 2H eine dreibasische Säure C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, wodurch sich die zweibasische Säure als eine Lactonsäure zu erkennen giebt. Brom- $\beta$ -naphtochinon reagirt mit Chlorkalk ähnlich. Durch Behandlung der Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit Chlor und Spaltung des hierbei entstandenen Productes gelangt man ebenfalls zu einem Hydrinderivat, welches dann weiter beim Kochen mit Wasser eine Indenverbindung liefert. Versuche, die im Vorigen beschriebene Reaction d. h. Anwendung der

Salpetersäure als Oxydations- und Condensationsmittel zu verallgemeinern, haben bisher negative Resultate geliefert, ebenso Versuche, an Stelle der Salpetersäure andere Condensationsmittel zu verwenden.

Lenze.

---

### Physiologische Chemie.

Ueber das Phrenosin, ein unmittelbares Educt aus dem Gehirn, und die Producte einer Chemolyse mit Salpetersäure, von J. L. W. Thudichum (*Journ. prakt. Chem.* 53, 49—91). Nachdem in der Abhdlg. einige Bemerkungen über die Literatur des Gegenstandes gemacht worden sind, wendet sich Verf. nach Besprechung der verschiedenen Anschauungen über das Protagon gegen die Ansichten von Kossel und Freitag bezüglich dieser Substanz. — Es wird dann der Nachweis geführt, dass die Protagon genannte Materie kein unmittelbares Educt, sondern eine Mischung von mehreren unmittelbaren Educten des Gehirns ist. Die bisher ausgeführten analytischen Untersuchungen des Protagons — Bestimmung von P, S und N — hält Verf. für werthlos, da sie an Producten ausgeführt wurden, welche nicht als einheitliche Substanzen charakterisirt worden sind, und weist darauf hin, dass der von K. und F. gefundene Schwefelgehalt von 0.511 pCt.—0.507 pCt. auf das im Protagon enthaltene, von ihm zuerst entdeckte Cerebrosulphatid zurückgeführt werden muss. Er wendet sich dann gegen K. und F.'s Molekulargewichtsbestimmung von Cerebrin mittels der Siedepunktmethode (dieselben erhielten eine Erhöhung des Sdps. in Eisessig um 0.03°) und gegen die mittels Bromirung ausgeführte Bestimmung, ebenso gegen die Angabe der gen. Forscher, dass beim Behandeln des Cerebrins mit verd. Salpetersäure Stearinsäure entstehe. Eine Säure vom Schmp. 84°, von der Zusammensetzung der Stearinsäure, welche Neurostearinsäure genannt wurde, habe er, Verf., bei der Zersetzung des Phrenosins durch  $H_2SO_4$  oder  $Ba(OH)_2$  erhalten. — Des Weiteren macht er seine Prioritätsrechte bezüglich der Entdeckung des Phrenosins geltend und spricht sich gegen die Identität des Cerebrins und Phrenosins aus, welches letzteres als Spaltungsproduct bei der Chemolyse mit  $H_2SO_4$  oder  $Ba(OH)_2$  Cerebrose, Neurostearinsäure (Schmp. 84°) (nicht Stearinsäure v. Schmp. 69°) und Sphingosin liefere. — Aus den Versuchsergebnissen von K. und F. bei der Chemolyse des Cerebrins mittels Salpetersäure lasse sich kein Schluss ziehen über den Verbleib des Stickstoffs. Nach seinen Erfahrungen gäbe Phrenosin beim Behandeln mit Salpetersäure weder Ammoniak noch eine Base. — Bezüglich der Untersuchungsergebnisse, welche Müller bei der Behandlung des