

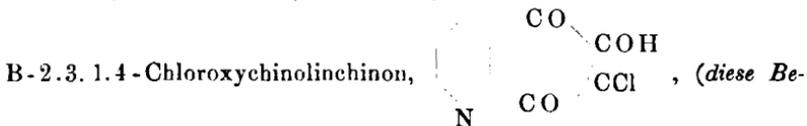
desselben ab, sondern es können dabei auch gewisse gegenseitige Beziehungen von Lösungsmittel und gelöstem Elektrolyt sehr erheblich störende Wirkungen ausüben.

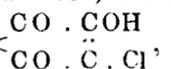
Foerster.

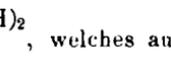
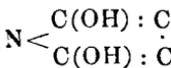
### Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Oxychinoline, von Th. Zincke (*Lieb. Ann.* 290, 321—382).

III. Mittheilung: Ueber Chloroxy- $\alpha$ -chinolinchinon und dessen Umwandlungsproducte: Hydrinden-, Inden- und Acetophenonderivate der Pyridinreihe, von Th. Zincke und E. Winzheimer (*Lieb. Ann.* 290, 321—359). Verff. constatiren, dass das



richte 24, Ref. 744) ähnliche Umwandlungsproducte liefert, wie sie früher (*ebend.* 20, 3216, 21, 2379 und 2396) aus dem analog constituirten Chloroxynaphtochinon,  $C_6H_4$   gewonnen worden

sind. Der erst genannte Körper <sup>1)</sup> geht nämlich durch Chlor bei Gegenwart von Eisessig über in 2-Dichlor-1.3.4-Triketohydrochinolinhydrat,  $C_6H_3N$   , welches aus seinem Chlorhydrat,  $C_9H_3Cl_2NO_3 \cdot HCl \cdot 4 H_2O$  (krystallinisches Pulver) durch Wasser abgeschieden wird, aus Aceton-Benzol in schnell verwitternden Prismen anschießt und je nach der Art des Erhitzens wenig über oder unter 100° unter Röthung, Aufschäumen und Bildung von Chloroxychinolinchinon schmilzt. Das Triketoderivat sowie das Chloroxychinolinchinon wird durch Zinn und Salzsäure reducirt zu B-2.1.3.4-Chloroxychinolinhydrochinon,  $C_6H_3N$   , welches aus

<sup>1)</sup> Genaue Angaben über die Darstellung des Chloroxychinolinchinons s. i. Orig. S. 332 ff. Bezüglich einiger Derivate desselben sei Folgendes angeführt: Das Natriumsalz,  $C_9H_3ClNO_3Na$  krystallisirt aus Wasser in dunkel granatrothen Blättchen; die Acetylverbindung,  $C_{11}H_5ClNO_4$ , gelbliche Nadelchen, schmilzt bei 176—177° unter Zerfall; das Anilinsalz,  $C_{15}H_{11}ClN_2O_3$ , ziegelrothe Nadelchen, entfärbt sich von 180° und schmilzt unter Zerfall bei 194°; das Monoxim ist ein amorphes, gelbes Pulver.

seinem Chlorhydrat (XHCl, gelbe Nadelchen) durch Natriumacetat in anfangs silbergrauen bald sich röthenden Nadelchen ausfällt, 1 Mol. Krystallwasser enthält, dies beim Erhitzen verliert und wasserfrei (ziegelrothes Pulver) gegen 225° schmilzt. Das Triketoderivat giebt mit Wasser oder Alkali behandelt  $\beta$ -Dichlor- $\alpha\gamma$ -ketoxyppyrrhyndrindencarbonsäure,  $C_6H_3N \begin{matrix} \diagup C(OH) \cdot CO_2H \\ \diagdown CCl_2 \\ \diagup CO \end{matrix}$ , welche aus heisser,

starker Salzsäure durch wenig Wasser sich in Kryställchen abscheidet, zwischen 105 — 110° unter Schäumen zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt, einen Methylester,  $C_{10}H_7Cl_2NO_4$ , vom Schmp. 171° liefert und bei 100° glatt in  $CO_2$ , HCl und in  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxyppyrrindon,

$C_6H_3N \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown C(OH) \end{matrix} CCl$  zerfällt. Letzteres entsteht auch beim Kochen des

gechlorten Triketons mit Wasser oder durch Reduction des Dichlordiketopyrhydrindens (s. unten), krystallisirt aus heissem Wasser in granatrothen Prismen oder Nadeln, liefert Salze (z. B.  $C_8H_3ClNO_2Na$ ,

orangefarbene Blättchen) sowie ein Anilid,  $C_5H_3N \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown C-NH-C_6H_5 \end{matrix} CCl^1$ ,

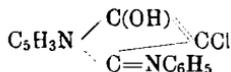
in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 162 — 163°, welches auch aus Dichlorpyrrindon (vergl. d. folg. Referat) erhältlich ist. Chloroxyppyrrindon geht in essig-salzsaurer Lösung durch Chlor über in  $\beta$ -Di-

chlor- $\alpha\gamma$ -diketopyrhydrinden,  $C_5H_3N \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} CCl_2$ , welches als Chlorhydrat krystallinisch ausfällt und daraus durch Wasser als freies Diketon abgeschieden wird; letzteres krystallisirt aus Alkohol nach Wasserzusatz in Nadelchen vom Schmp. 106 — 107° und wird durch

Sodalösung in  $\beta$ -Dichloracetopicolinsäure,  $\begin{matrix} & & COCHCl_2 \\ & & / \quad \backslash \\ & & N \\ & & \backslash \quad / \\ & & COOH \end{matrix}$  ver-

wandelt, welche aus Eisessig oder heissem Wasser in Prismen anschießt und bei 151° unter Zerfall schmilzt. Sie wird durch Jodwasserstoff und Phosphor reducirt zu Aethylpyridincarbonsäure, welche durch Destillation mit Kalk und darauf folgende Oxydation in Nicotinsäure übergeht; (dabei die obige Formel). Die Dichloracetopicolinsäure giebt in Sodalösung mit Chlor  $\beta$ -Trichloracetopicolin-

<sup>1)</sup> Angesichts der Alkalilöslichkeit des Körpers ist die Formel



in Betracht zu ziehen.

säure,  $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COCCl}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , welche am bequemsten aus Chlorkalk und Chloroxychinolinchinon oder dem Triketonderivat erhältlich ist, aus heisser, verdünnter Salzsäure in Blättchen anschießt, bei  $174^\circ$  unter Zerfall schmilzt und durch Alkali in Chloroform und Chinolinsäure zerfällt. Rauchende Schwefelsäure verwandelt die Dichloracetopicolinsäure in das Lacton der Dichloroxyvinylpicolinsäure,

$C_5H_3N \begin{matrix} \text{C=CCl}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ , welches aus Alkohol in weissen Nadelchen vom

Schmp.  $135 - 136^\circ$  anschießt und durch Salzsäure bei  $165^\circ$  in  $CO_2$ , 2 HCl und das Lacton der  $\beta$ -Oxymethylpicolinsäure (Pyridin-phtalid,  $C_5H_3N \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ ) gespalten wird. Letzteres schießt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln an, schmilzt bei  $161^\circ$ , sublimirt bei höherer Temperatur, giebt das Salz  $(C_7H_5NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$  in goldgelben Prismen und mit Baryt das Salz  $HO \cdot CH_2 \cdot C_5H_3N \cdot CO_2Ba + H_2O$  in Prismen und wird durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 150 bis  $160^\circ$  reducirt zu  $\beta$ -Methylpicolinsäure,

$C_5H_3N \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$ , welche aus Alkohol in zu Warzen vereinigten Prismen vom Schmp.  $111^\circ$  anschießt.  $[(C_7H_7NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O]$ , gelbe Prismen; wasserfrei bei  $192^\circ$  unter Schäumen schmelzend). — Chlorirt man Chloroxypyrindon nicht bei Anwesenheit (s. oben) sondern bei Abwesenheit von Salzsäure, so tritt Halogen in den Pyridinkern, und es entsteht  $\beta$ -Dichlor- $\alpha\gamma$ -diketochlorpyrhydrindon,

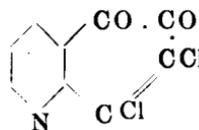
$C_5H_2ClN \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CCl}_2$  (aus verdünntem Eisessig in Krystallen vom unscharfen Schmp.  $100^\circ$ ); dies wird 1) durch Zinnchlorür reducirt zu

Chloroxychlorpyrindon,  $C_5H_2ClN \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{C(OH)} \end{matrix} \text{CCl}$ , einem rothen

krystallinischen Pulver, welches von  $150^\circ$  ab dunkelt, über  $170^\circ$  sintert und gegen  $180^\circ$  unter Zerfall schmilzt; 2) durch Soda in  $\beta$ -Dichloracetochloracetopyridincarbonsäure,  $CO_2H \cdot C_5H_2ClN \cdot COCHCl_2$ , (aus Benzol in Nadelchen vom Schmp.  $148^\circ$ ) verwandelt.

**4. Mittheilung: Ueber Dichlor- $\beta$ -chinolinchinon und dessen Umwandlungsproducte**, von Th. Zincke und K. Wiederhold (*Lieb. Ann.* 290, 359 — 382). Im Anschluss an die vorbergehende Untersuchung haben Verff. aus dem Amido-*p*-oxychinolin einige Chinolinderivate dargestellt, in derselben Weise, wie aus  $\beta$ -Amidonaphtol die entsprechenden Naphtalinderivate bereitet worden sind. B. 4. 3-Amidooxychinolin, nach Mathäus (*diese Berichte* 21, 1886) bereitet, wird in Eisessig suspendirt, durch Chlor in B-1.2.3.4-Di-

chlorchinolinchinon (Dichlor- $\beta$ -chinolinchinon),



, vom Schmp. 180° verwandelt, welches aus Alkohol

in Musivgold-ähnlichen Blättchen anschiesst, das Salz  $\text{C}_9\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (hellgelbes Krystallpulver, Schmp. 199—200° unter Zerf.) liefert, und in Alkohol durch Zinnchlorür reducirt wird zu B-1.2.3.4-Dichlorchinolinhydrochinon (Dichlor- $\beta$ -chinolinhydrochinon), einem rothen Pulver, welches bei 150° zu sublimiren und sich zu zersetzen beginnt und das durch Wasser dissociirbare Salz  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (gelbe Nadelchen, Schmp. 170° unter Zerfall) giebt. Mit Anilin verwandelt sich Dichlor- $\beta$ -chinolinchinon in B-2-

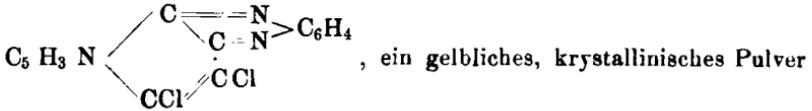
3.4.1-Chloroxychinolinchinonanilid,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{C(OH)} \\ \diagdown \text{C(NC}_6\text{H}_5\text{)} \cdot \text{CCl} \end{array}$ ,

dunkelrothe Nadeln, welche jedoch nicht bei 195° (*diese Berichte* 24, Ref. 746) schmelzen, sondern sich schon von 175° an zersetzen; das entsprechende *p*-Toluid bildet dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 178 bis 180°. Letzteres wie das Anilid geben in Alkohol mit Salzsäure gekocht das Chlorhydrat des B-2.3.1.4-Chloroxychinolinchinons (vergl. vorangeh. Ref.). — Freies oder salzsaures Dichlor- $\beta$ -chinolinchinon wird mit Wasser verrieben, mit Eis, dann mit Natronlauge (5 procentig) und etwas Natriumperoxyd solange versetzt, bis eine Probe der braunrothen Lösung mit Salzsäure eine gelbe, in überschüssiger Säure wieder lösliche Fällung giebt; nun wird mit Salzsäure angesäuert, filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgezogen; er hinterlässt beim Verdunsten  $\alpha\beta$ -Dichlorpyrindon,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CCl} \end{array} \text{CCl}$  in feinen gelben

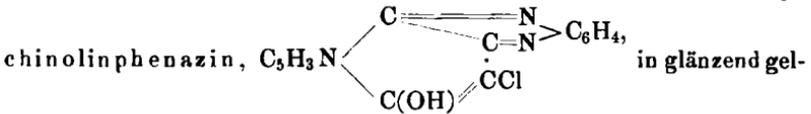
Nadelchen vom Schmp. 112°; die Substanz ist bei höherer Temperatur flüchtig (die Dämpfe riechen chinonartig), löst sich in Salzsäure und unter Zersetzung in Alkali, und giebt in Eisessig mit Anilin das  $\alpha$ -Anilido- $\beta$ -chlorpyrindon vom Schmp. 162—163° (vergl. das vorangeh. Ref.), welches durch verdünnte Salzsäure in  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxyrindon (s. *ebenda*) übergeht. Dichlorpyrindon und Chlor geben eine gelbe, harzige Masse, welche offenbar Tetrachlorpyrhydrindon,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CCl}_2 \end{array} \text{CCl}_2$  darstellt, denn sie wird durch Natronlauge verwandelt in Trichlorvinylpyridincarbonsäure,

$\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CCl} : \text{CCl}_2 \end{array}$ , aus Benzol in dicken Nadeln vom Schmp. 153—154°. — Dichlorpyrindon wird durch Alkali in Dichlor-

vinylpyridincarbonsäure,  $C_5H_3N \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CCI:CHCl} \end{matrix}$ , verwandelt, welche aus Benzol in Nadelchen oder Körnern vom Schmp.  $139^\circ$  anschiesst. Mit *o*-Phenylendiamin setzt sich Dichlor- $\beta$ -chinolinchinon um zu B-1.2-Dichlorchinolinphenazin,



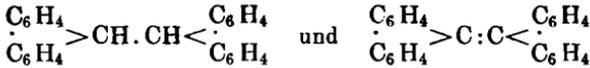
vom Schmp.  $239 - 240^\circ$ , welches ziemlich indifferent ist; Chloroxy- $\alpha$ -chinolinchinon giebt mit *o*-Phenylendiamin das B-2.1-Chloroxy-



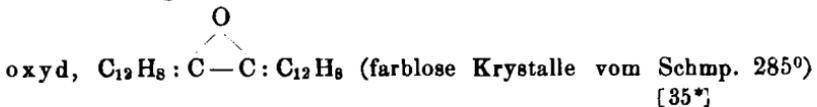
ben Nadeln, welches oberhalb  $200^\circ$  sich zersetzt, mit Säuren und Alkalien schön (roth) gefärbte Salze liefert und sich durch Salpetersäure zu B-1.2-Diketochinolinphenazinhydrat,  $C_{15}H_7N_3O_2 + H_2O$ , einem gelben, krystallinischen, oberhalb  $270^\circ$  sich zersetzenden Pulver oxydirt.

Gabriel.

Ueber Dibiphenylenäthen und Dibiphenylenäthan, von C. Graebe und H. Stindt (*Lieb. Ann.* 291, 1-8). Die genannten Kohlenwasserstoffe:



(vergl. diese Berichte 25, 3146; 29, Ref. 285) entstehen beim Erhitzen von Fluoren mit Bleioxyd und zwar bildet sich zunächst der erste, dann durch weitere Oxydation der zweite Kohlenwasserstoff. Da die erste Reaction unterhalb des Siedepunktes des Fluorens eintritt, so kann man die Operation im offenen Gefäss vornehmen, wie folgt: Das Gemisch von 25 g Fluoren und 200 g Bleioxyd wird schnell auf  $250^\circ$ , dann im Verlauf einer Stunde bis  $310^\circ$ , 1-1 $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $310^\circ$ , schliesslich  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $350-360^\circ$  erhitzt. Die Schmelze wird mit Benzol ausgezogen, der concentrirte Auszug mit Pikrinsäure gefällt und aus dem Pikrat der rothe Kohlenwasserstoff  $C_{26}H_{16}$  (15 g) vom Schmp.  $184-185^\circ$  gewonnen. Er giebt mit Kali verschmolzen *o*-Biphenylcarbonsäure und mit Salpetersäure ein Additionsproduct  $C_{26}H_{16}(N_2O_4)$  in gelben Nadeln vom Schmp.  $184-185^\circ$  (unter Zerfall). Das Dibromid  $C_{26}H_{16}Br_2$  wird durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali in den rothen Kohlenwasserstoff zurückverwandelt, durch Erhitzen für sich in eine rothe, bromhaltige Mischung oder hochmolekulare Substanz übergeführt, durch Wasser bei  $150^\circ$  zu Dibiphenylenäthen-



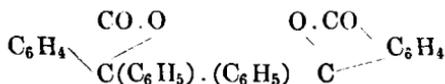
und durch Silberacetat (in Benzol) zum Acetat des Dibiphenylen-äthanglycols [ $C_{12}H_8 : \dot{C} \cdot OC_2H_3O$ ] $_2$  (gelbliche Krystalle vom Schmp.  $230^\circ$  unter Zerfall) umgesetzt. — Dibiphenylenäthan wird durch zweistündiges Erhitzen von 10 g Fluoren und 20 g Bleioxyd auf  $250-280^\circ$  erhalten und der (nicht dunkeln!) Schmelze mit Benzol entzogen; es schmilzt bei  $246^\circ$ , giebt kein Pikrat, wird durch Bleioxyd bei  $320-360^\circ$  in Dibiphenyläthen verwandelt und entsteht statt des letzteren, wenn man Fluoren mit Fluorenon unter Zusatz von Natriumacetat auf  $340-350^\circ$  erhitzt.

Gabriel.

**Ueber *o*-Aminobenzophenon**, von C. Graebe und F. Ullmann; (*Lieb. Ann.* 291, 8—16). Verff. machen zunächst genauere Angaben (vergl. *diese Berichte* 27, 3483) über die Darstellung des genannten Amidoketons aus Phtalsäureanhydrid. 50 g des letzteren geben mit Aluminiumchlorid und Benzol 60—65 g *o*-Benzoylbenzoësäure, (Einzelheiten s. i. Orig.), welche sich über ihr rohes Chlorid durch starkes Ammoniak bei  $0^\circ$  zu 90 pCt. in ihr Amid  $C_6H_5COC_6H_4CONH_2$  (aus Toluol in farblosen Nadeln vom Schmp.  $165^\circ$ ) verwandeln lässt. Wird das Amid fein vertheilt und ungetrocknet mit Alkalihypobromit behandelt, so erhält man 24 g *o*-Aminobenzophenon, während etwa 24 g Amid und *o*-Benzoylbenzoësäure zurückgewonnen werden. — Ueber die Verwandlung des Amidoketons in Fluorenon, Oxybenzophenon, Acridon und Acridin vergl. *diese Berichte* 27, 3483.

Gabriel.

**Ueber Reduction der *o*-Benzoylbenzoësäure**, von F. Ullmann, (*Lieb. Ann.* 291, 17—25). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im geschlossenen Gefäss wird die Benzoylbenzoësäure je nach den Bedingungen entweder verkohlt oder in Anthracen verwandelt. Kocht man dieselbe Säure mit Jodwasserstoffsäure (Sdp.  $127^\circ$ ) und gelbem Phosphor im offenen Gefässe, so bilden sich je nach der Concentration verschiedene Körper, wie Anthracen, Anthrachinon, Anthracendihydrür, Benzylbenzoësäure und das Lacton der Dioxytetraphenyläthandicarbonsäure,



Letzteres krystallisirt aus Toluol in Täfelchen vom Schmp.  $265^\circ$  und spaltet sich durch Alkali in ein Gemenge von *m*-*o*-benzoylbenzoësaurem und *o*-benzhydrylbenzoësaurem Alkali [ $KCO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$  und  $KCO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)C_6H_5$ ]. Durch Zinkstreifen und Eisessig wird *o*-Benzoylbenzoësäure quantitativ zu *o*-Benzhydrylbenzoëlacton (Schmp.  $115^\circ$ , Zincke und Roterling) reducirt, das am besten durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor zu *o*-Benzylbenzoësäure (Schmp.  $114^\circ$ ) reducirt wird; ihr über das Chlorid be-

reitetes Amid schmilzt bei  $164^{\circ}$  (s. auch Cassirer, *diese Berichte* 25, 3022).

Gabriel.

**Beiträge zur Kenntniss der 1,3-Diketone und verwandten Verbindungen**, [II. Abhdlg.], von L. Claisen; (*Lieb. Ann.* 291, 25—137). Das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung (vergl. auch I. Abhdlg., *diese Berichte* 26, Ref. 873<sup>1)</sup>, sowie *ebenda* 27, 114) lässt sich, wie folgt, formuliren: »Es giebt Verbindungen, welche sowohl in der Form  $\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}\cdot\text{CO}\cdot\cdot$  wie in der Form  $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot$  zu bestehen vermögen; von der Natur der angelagerten Reste, von der Temperatur, bei den gelösten Substanzen auch von der Art des Lösungsmittels, hängt es ab, welche von den beiden Formen die beständigeere ist<sup>2)</sup>.

I. Ueber die Mono- und Dibenzoylderivate der 1,3-Diketone (mitbearbeitet von L. Falk, S. 25—111). Die Untersuchung betrifft die Benzoylderivate des Acetylacetons, Benzoylacetons und Dibenzoylmethans; (über die Darstellung der beiden letztgenannten Diketone s. d. Orig. S. 51—53). Die bisher unbefriedigenden Methoden zur Behandlung monobenzoylirter Diketone geben jetzt bei passender Abänderung sehr gute Ausbeuten (S. 53 ff.): die benutzten Abänderungen bestehen darin, dass man statt des festen, (in Aether suspendirten) Na- oder K-Benzoylacetons dessen alkoholische Lösung (d. h. eine Lösung des Diketons in alkoholischem Natriumäthylat) verwendet, dass man ferner den bei der Umsetzung regenerirten Antheil des Diketons durch stetig abnehmende Zusätze von Natriumäthylat und Benzoylchlorid wieder in die Reaction zurückbringt<sup>3)</sup>. Eine andere gute Methode der Benzoylirung besteht darin, dass man die Diketone (in Aether oder Essigester) mit Benzoylchlorid und fein gepulvertem Alkalicarbonat (vergl. *diese Berichte* 27, 3182) behandelt, dabei wird mit trockener Soda und 1 Mol. Benzoylchlorid wesentlich das Monobenzoylderivat, mit Potasche und überschüssigem Benzoylchlorid vorwiegend das Dibenzoylderivat gewonnen.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acetyldibenzoylmethan: die  $\alpha$ -Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C}\text{:C}(\text{OH})\text{CH}_3$ , welche nach obiger Vorschrift aus Benzoylacetone, Soda und Säurechlorid entsteht und schliesslich durch Essigsäure aus der Sodalösung gefällt wird, krystallisirt aus Ligroin

<sup>1)</sup> Dort steht irrthümlich J. U. Nef statt L. Claisen.

<sup>2)</sup> In der Folge wird die erste (acide) Form, welche die Eisenchlorid-reaction giebt, mit  $\alpha$ , die zweite (neutrale) mit  $\beta$  bezeichnet.

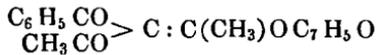
Vergl. auch die folg. Untersuchung von Wislicenus.

<sup>3)</sup> Auf diesem Wege kann auch Natracetessigester zu 90 pCt. der Theorie in Benzoylacetessigester verwandelt werden; letzterer giebt, mit Ammonium behandelt, Benzoylessigester: (vortheilhafte Darstellung des letzteren).

in monoklinen Prismen (Messung s. i. Orig.), schmilzt etwas über 80°, erstarrt dann wieder, schmilzt nun erst bei 99—101°, d. i. der Schmp. der nicht völlig reinen  $\beta$ -Verbindung, und geht vollständig durch wässrigen, (nicht absoluten) Alkohol in die  $\beta$ -Verbindung  $(C_6H_5CO)_2CHCOCH_3$  vom Schmp. 107—110° über. Beide Modificationen sind im lufttrockenen Zustand wasserfrei, haben kryoskopischen Prüfungen zufolge gleiches Molekulargewicht; unterhalb 90° ist die  $\beta$ -, oberhalb 110° die  $\alpha$ -Modification die beständige, doch geht auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam  $\alpha$  in  $\beta$  über;  $\alpha$  sowie  $\beta$  geben, wenn concentrirt, in heissem, absolutem Alkohol gelöst und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, beim Erkalten identische Krystallisationen von ca.  $\frac{2}{3}$   $\alpha$  und  $\frac{1}{3}$   $\beta$ ; umgekehrt wandelt sich  $\alpha$ , wenn seine Lösung in siedendem 50 procentigem Alkohol langsam erkaltet, quantitativ in  $\beta$  um. Kühlt man aber eine Lösung von  $\beta$  in 50 procentigem Alkohol plötzlich ab, so besteht die Abscheidung zu 90 pCt. aus  $\alpha$ . Aehnlich dem Alkohol verhält sich Aceton. Durch verdünnte Essigsäure werden beide Isomere auf dem Wasserbade in Essigsäure und Dibenzoylmethan zerlegt.

Benzoyldiacetylmethan scheint nur in der aciden oder  $\alpha$ -Form zu existiren. — Tribenzoylmethan: die  $\beta$ -Modification, wahrscheinlich  $(C_6H_5CO)_3CH$  (Bayer, Perkin) eine lockere, feinnadlige Substanz, schmilzt bei 223—226°, auch 228—231°, und löst sich sehr schwer in Chloroform, Aceton und Alkohol; wird dies Triketon (6.6 g) mit 6 g Pottasche und 200 ccm Essigester  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht, das Ganze nach dem Erkalten mit 100 ccm Wasser geschüttelt und die wässrige Schicht unter guter Kühlung mit Essigsäure versetzt, so fällt als dichter krystallinischer Niederschlag die  $\alpha$ -Modification [wahrscheinlich  $(C_6H_5CO)_2C:C(OH)C_6H_5$ ]; sie schmilzt, vorher in das Isomere übergehend, bei 210—220°, giebt, — frisch bereitet — fast klare gelbliche Lösungen mit Soda und Kali, löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Aceton und Alkohol, färbt sich in Alkohol oder Aceton mit Eisenchlorid blutroth, ist nach 2 Tagen fast völlig in das  $\beta$ -Isomere zurückgegangen und ist namentlich unbeständig bei Anwesenheit von Alkohol und Aceton (vgl. auch *diese Berichte* 27, 117). — Dass der Grund für die wachsende Neigung zur Bildung der  $\beta$ -Form in der Reihe  $CHA_3, CHA_2B, CHAB_2, CHB_3$  (A = Acetyl, B = Benzoyl; vgl. auch l. c.) nicht in dem Gegensatz zwischen dem aliphatischen und dem aromatischen Säureradical zu suchen ist, sondern nur von dem Grade der Acidität des Radicals abhängt, zeigte sich, als man »Benzoyl« durch das stärker saure »*p*-Brombenzoyl« ersetzte: während nämlich die Benzoylirung des Benzoylacetons zu dem in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form existirenden Acetyldibenzoylmethan geführt hat, gab Brombenzoylirung desselben Diketons ein Acetylbenzoyl-*p*-brombenzoylmethan (Prismen vom Schmp.

105—106°), welches genau wie Benzoyldiacetylmethan nur in der  $\alpha$ -Form beständig ist; ferner zeigte sich, dass die  $\alpha$ -Form<sup>1)</sup> des *p*-Brombenzoyldibenzoylmethans (Schmp. 186—189°) erheblich beständiger ist als die des benzoylirten Dibenzoylmethans; demnach nähert sich Brombenzoyl in seiner Wirkung mehr dem Acetyl als dem Benzoyl<sup>2)</sup>. — Die *Dibenzoylderivate der 1.3-Diketone* sind nicht Tetraketone  $(RCO)_2C(COC_6H_5)_2$  sondern *o*-monobenzoylirte  $\alpha$ -Triketone  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix} > C : C(R)O \cdot CO C_6H_5$ ; auch zu ihrer Darstellung ist die Anwendung von Alkali- (am besten Kalium-) carbonat, und als Lösungsmittel Aether oder Essigester empfehlenswerth. Dibenzoylirtes Acetylaceton (Benzoat des Benzoyldiacetylmethans)



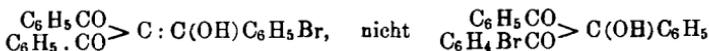
(s. *diese Berichte* 26, Ref. 875) vom Schmp. 102—103° giebt mit Anilin das entsprechende Anilid,  $(C_6H_5CO)(CH_3CO)C : C(CH_3)NH C_6H_5$ , in canariengelben Prismen vom Schmp. 87—89°. Dibenzoylirtes Benzoylaceton (Benzoat des Acetyldibenzoylmethans),  $(C_6H_5CO)_2C(CH_3)OC_7H_5O$ , schmilzt bei 87—88° (s. *diese Berichte* 27, 3183 Anm.) und giebt mit Anilin das Anilid,  $C_{23}H_{19}NO_2$ , in strohgelben Nadelchen vom Schmp. 166—167°. Dibenzoylirtes Dibenzoylmethan (Benzoat des Tribenzoylmethans),  $(C_6H_5CO)_2C : C(C_6H_5)OC_7H_5O$ , in Tafeln vom Schmp. 121—122°, liefert ein Anilid,  $C_{28}H_{21}NO_2$ , in gelben Prismen vom Schmp. 140—142°. Das analoge *p*-Brombenzoat resp.  $\alpha$ -Naphtoat des Tribenzoylmethans,  $C_{29}H_{19}O_4Br$  resp.  $C_{33}H_{22}O_4$ , bildet Prismen vom Schmp. 155—156° resp. 150—151°. — In einem Nachtrag führt Claisen eine neuerliche Beobachtung Hofmann's an, der zufolge bei der Benzoylirung des Benzoyldiacetylmethans in Essigesterlösung mit Potasche und Benzoylchlorid zwar das oben beschriebene Benzoat vom Schmp. 102—103° entsteht, dass dagegen, wenn man mit Benzoylchlorid und Pyridin benzoylirt, ein leichter lösliches Isomeres vom Schmp. 66° bis 67° sich bildet, welches auf dem Wasserbade langsam in die bei

<sup>1)</sup> Die  $\beta$ -Form schmilzt bei 206—208°.

<sup>2)</sup> Im Hinblick auf diese Darlegungen wird man bei den  $\alpha$ -Formen der Triketone, welche verschiedene Acyle enthalten, das Hydroxyl an das negativste Acyl verlegen, z. B.  $\alpha$ -Acetyldibenzoylmethan



ferner Brombenzoyldibenzoylmethan



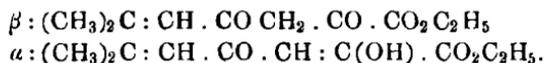
formuliren etc.

102—103° schmelzende Verbindung übergeht: diese beiden Isomeren sind wohl stereomer:



Es zeigte sich ferner, dass Diketone und 1,3-Diketonsäureester durch Benzoyliren mit Benzoylchlorid und Pyridin fast nur O-Benzoylderivate geben, während die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze nur zu C-Benzoylderivaten führt.

II. Ueber Isomerieerscheinungen bei den Mesityloxydoxaläthern und der Mesityloxydoxalsäure, mitbearbeitet von J. R. Tingle und C. Kerstiens (S. 111—137). Aehnlich wie bei den Triketonen (s. oben) liegen die Verhältnisse bei dem Mesityloxydoxaläther, er tritt in zwei Modificationen auf; nämlich:



Zur Darstellung des ersteren werden Mesityloxyd und Oxaläther mit Natrium, welches sich unter Aether befindet, zusammengebracht, die nach Lösung des Metalls entstandene dunkelbräunliche Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, die Aetherschicht verdunstet, der Rückstand im Vacuum destillirt und das erstarrte Destillat vom anhaftenden Oel befreit und aus Ligroin umkrystallisirt. Der  $\beta$ -Aether bildet vierseitige Täfelchen oder Prismen, schmilzt bei 59—60°, siedet bei 260—263°, dabei partiell in den öligen  $\alpha$ -Aether übergehend, färbt sich in Alkohol mit Eisenchlorid nicht roth, mit Eisenvitriol nicht violett<sup>1)</sup>, ist in verdünnter Sodalösung bei kurzem Schütteln völlig unlöslich und giebt in Aether bei kurzem Durchleiten von Ammoniakgas keine Fällung (Unterschiede vom  $\alpha$ -Aether). Der entsprechende  $\beta$ -Methyläther  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4$  wird analog bereitet; er wurde in ätherischer Lösung durch Schütteln mit Sodalösung vom  $\alpha$ -Aether befreit und bildet Krystalle vom Schmp. 67°.  $\beta$ -Mesityloxydoxalsäure,  $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , wird durch Verseifen des Aethyläthers mit eiskalter 30procentiger Kalilauge erhalten und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser (wobei die beigemischte  $\alpha$ -Säure in  $\beta$ -Säure übergeht) gereinigt; sie bildet Prismen oder Täfelchen, schmilzt bei 166—167° unter Schäumen und wird in Alkohol durch Eisenchlorid oder -sulfat nicht gefärbt und durch Kochen mit Alkali in Alkohol, Oxalsäure und Mesityloxyd bezw. Aceton zerlegt.  $\alpha$ -Mesityloxydoxalsäureäthyläther,  $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , wird aus dem  $\beta$ -Aether durch Behandeln mit Natriumäthylat erhalten und aus der entstandenen Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser durch Essigsäure als erstarrendes Oel abgeschieden. Der  $\alpha$ -Aether giebt in Al-

<sup>1)</sup> Allgemeine Reaction der aciden Ketonoxaläther.

kohol mit Eisenchlorid eine blutrothe, mit Eisenvitriol eine blauviolett-blaue Färbung, mit Zinkacetat eine Fällung, mit Kupferacetat Grünfärbung, dann Fällung eines grünen Kupfersalzes, und ist in Soda schon in der Kälte ziemlich leicht löslich (Unterschiede vom  $\beta$ -Aether). Der  $\alpha$ -Aether schmilzt bei 21–22°, geht bei 100° allmählich in  $\beta$  über und liefert die Salze  $(C_{10}H_{13}O_4)_2Cu + H_2O$  (aus Benzol in grasgrünen Nadeln vom Schmp. 165° unter Zerfall),  $(C_{10}H_{13}O_4)_3Fe$  (braunrothe Kryställchen vom Schmp. 140–141°) und  $C_{10}H_{13}O_4 \cdot NH_4$  (krystallinisch, Schmp. 95°). Der entsprechende  $\alpha$ -Methyläther,  $C_9H_{12}O_4$ , wird analog mittels Natriummethylats aus dem  $\beta$ -Methyläther erhalten und schießt aus Holzgeist in schwach gelbstichigen Prismen vom Schmp. 83–84° an.  $\alpha$ -Mesityloxydoxalsäure,  $C_4H_7 \cdot CO \cdot CH : C(OH)CO_2H + H_2O$ , erhält man am bequemsten durch Verseifung des  $\alpha$ -Aethers mit kalter Kalilauge und Ausfällen mit Schwefelsäure; sie schmilzt bei 92–93°, geht durch Erhitzen für sich oder mit Wasser in die  $\beta$ -Säure über, giebt in Alkohol mit Eisenchlorid blutrothe, mit Eisenvitriol dunkelblaue, mit Kupferacetat grüne Färbung (später grüne Fällung), verliert im Vacuum das Krystallwasser und schmilzt dann bei 84–86°, erstarrt wieder bei 110° und schmilzt dann bei 164–166° (Uebergang in  $\beta$ ). —  $\alpha$ -Säure(hydrat) wie  $\beta$ -Säure geben beide in kaltem Alkohol mit Anilin krystallisirte farblose Anilinsalze; aber nur das der  $\beta$ -Säure löst sich als solches beim Erwärmen und bleibt auf Wasserzusatz in Lösung, während das andere ( $\alpha$ )-Salz beim Erwärmen unter Gelbfärbung eine Lösung giebt, aus welcher Wasser eine Anilidosäure,  $C_{14}H_{15}NO_3$  (sattgelbe, violett schimmernde Prismen vom Schmp. 120–121°) ausscheidet. — Bei der Condensation von 2 Mol. Mesityloxyd mit 1 Mol. Oxaläther durch Natrium (2 At.; in Aether) wurde Oxalyldimesityloxyd,  $(C_4H_7CO)_2C_4H_4O_2$ , in canariengelben, alkalilöslichen Nadelchen vom Schmp. 149–150° erhalten. — Vgl. auch d. folg. Ref. Gabriel.

Ueber die Isomerie der Formylphenylessigester, von W. Wislicenus (*Lieb. Ann.* 291, 147–216). Das wesentlichste Ergebniss der vorliegenden Untersuchung, welches bereits in *diesen Berichten* 28, 769 und 29, 742 vom Verfasser mitgetheilt worden ist, besteht darin, dass der genannte Ester in 2 isomeren Formen auftritt: der flüssige,  $\alpha$ -Ester  $CH(OH) : C(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$  (Enolform) zeigt die blauviolette Eisenchloridreaction und ist schwächer sauer als der feste  $\beta$ -Ester  $COH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$  (Aldoform), der die genannte Reaction nicht aufweist<sup>1)</sup>. Aus dem experimentellen Theil der Abhandlung sei Folgendes angeführt. Darstellung und Eigenschaften der Ester s. S. 162–171. — Die Verbrennungswärme (S. 171) für Grammmolekel beträgt für const. Volumen resp.

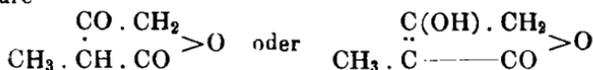
<sup>1)</sup> Vergl. hierzu die vorangehende Abhandlg. von Claisen.

Druck beim  $\alpha$ -Ester 1318.7 resp. 1319.8, beim  $\beta$ -Ester 1315.5 resp. 1316.4 cal. — Bezüglich des Verhaltens der beiden Ester in Lösung (S. 176) hat sich ergeben: In Lösung gehen beide Formen langsam in einander über, wobei sich in der Regel ein Gleichgewichtszustand herstellt, der dann erhalten bleibt; das alsdann vorhandene Mengenverhältniss beider Formen hängt ab vom Lösungsmittel, von der Temperatur und der Concentration; höhere Temperatur begünstigt die  $\alpha$ -Form, höhere dissociirende Kraft des Lösungsmittels scheint die  $\beta$ -Form zu begünstigen und umgekehrt; höhere Concentration begünstigt die  $\alpha$ -Form. — Die Molekularrefraction der Formylphenylessigester (S. 183) nach J. W. Brühl (vergl. auch das folg. Ref.) erweist für die  $\alpha$ -Form sowohl in freiem Zustande wie in Chloroformlösung die Enolformel und führt zu dem Schluss, dass in einer alkoholischen Lösung der  $\beta$ -Modification ein Gemisch der Aldoform und der Enolform vorliegt. — Die Molekularrotation der beiden Ester (S. 185), von W. H. Perkin sen. bestimmt, führt zu denselben Resultaten wie die Molekularrefraction. — Das molekulare Lösungsvolumen, von J. Traube bestimmt, ergibt für die  $\alpha$ -Form die Enolformel, aber für die  $\beta$ -Form nicht die Aldoformel sondern kleinere Werthe, welche sich nach J. Traube durch die Annahme, dass der Ester theilweise complexe Moleküle bildet, erklärt. — Essigsäureanhydrid setzt sich mit dem  $\alpha$ - wie mit dem  $\beta$ -Ester bei 160° um zum Acetat des Oxymethylenphenylessigesters  $C_2H_3O.O.CH:C(C_6H_5)CO_2C_2H_5$  vom Sdp. 184° [18 mm], dessen Dibromid  $C_{13}H_{14}O_4Br_2$  Prismen vom Schmp. 67° darstellt. — Benzoylchlorid verwandelt beide Ester in dasselbe Benzoat des Oxymethylenphenylessigesters  $C_7H_5O.O.CH:C(C_6H_5)CO_2C_2H_5$ , rhomboëdrische Prismen vom Schmp. 87—88° — Phenylcyanat reagirt bei gewöhnlicher Temperatur und unter Ausschluss von Lösungsmitteln nicht mit dem  $\beta$ -Ester, wohl aber (langsam) mit dem  $\alpha$ -Ester unter Bindung des entsprechenden Carbanilesters  $C_6H_5NH.CO.OCH:C(C_6H_5)CO_2C_2H_5$  (Blättchen vom Schmp. 116°). [Analog erhält man aus Claisen's Oxybenzylbenzylcyanid  $HO.CH:C(C_6H_5)CO_2C_2H_5$  vom Schmp. 165—166° und Phenylcyanat den Carbanilsäureester  $C_6H_5NHCO.O.CH:C(C_6H_5)CO_2C_2H_5$  vom Schmp. 153—154°.] — Metallverbindungen der beiden Formylphenylessigester. Das  $\alpha$ -Natriumsalz  $NaO.CH:C(C_6H_5)CO_2C_2H_5$ , entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung des  $\alpha$ -Aethers in kugeligeu Krystallaggregaten, welche mit verdünnter Säure den  $\alpha$ -Ester regeneriren; löst man das Salz aber in Wasser, so tritt partielle Umlagerung in das  $\beta$ -Salz ein, welche zu einem Gleichgewichtszustand zwischen beiden Salzen, in dem  $\beta$ -Natriumsalz vorherrscht, führt und bereits nach 1 Minute erreicht ist; aus dieser Lösung wird durch Kohlensäure der  $\alpha$ -Ester, durch verdünnte Schwefel-

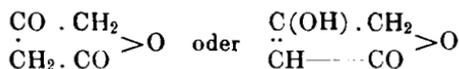
säure der  $\beta$ -Ester gefällt. Das  $\beta$ -Natriumsalz selber ist bisher nicht isolirt worden, und Beobachtungen an den Kupfersalzen machen es nicht unwahrscheinlich, »dass es in freiem Zustande sehr labil ist und nur in Lösung durch den besonderen Einfluss des lösenden Wassers beständig und vor der anderen Form bevorzugt ist.«  $\alpha$ -Kupfersalz  $C_{22}H_{22}O_6Cu + 2C_2H_5O$  scheidet sich in grünen alkohollöslichen Krystallen (Schmp. 171—173°) beim Vermischen einer frischen alkoholischen Lösung des  $\alpha$ -Esters mit Kupferacetatlösung ab, und regenerirt mit verdünnter Schwefelsäure den  $\alpha$ -Ester; das  $\beta$ -Kupfersalz fällt, wenn die eiskalte Lösung des Natriumsalzes, die ja hauptsächlich  $\beta$ -Form enthält, mit Kupfersulfat versetzt wird, als bläulich grüner, alkoholunlöslicher Niederschlag aus, der sich von beigemengten basischen Kupfersalzen nicht trennen lässt, da er bald bei gewöhnlicher Temperatur und in trockenem Zustande in das  $\alpha$ -Salz übergeht; frisch bereitet ist er aber sicher das  $\beta$ -Salz, da er mit verdünnter Schwefelsäure den  $\beta$ -Ester giebt.

Gabriel.

Ueber Tetrensäure, von L. Wolff (*Lieb. Ann.* 291, 226—252). Im Anschluss an seine Untersuchung (*diese Berichte* 28, Ref. 765) über Tetriensäure

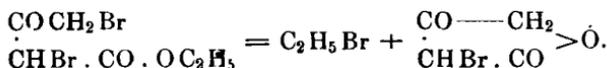


hat Verf. gemeinschaftlich mit Carl Schwabe nunmehr das einfachste Glied der betr. Reihe, d. i. Tetrensäure



dargestellt und untersucht.

Sie sollte sich aus Bromacetessigester,  $\text{BrCH}_2\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , durch Abspaltung von  $\text{BrC}_2\text{H}_5$  bereiten lassen: Zu dem Zwecke wurde der Ester sowohl für sich als auch mit alkoholischem Kali erhitzt, wobei sich ergab, dass im letzteren Fall die gewünschte Umsetzung eintritt; freilich wurde dabei nicht die Tetrensäure, welche unter den Versuchsbedingungen nicht beständig ist, wohl aber ein Condensationsproduct derselben gewonnen. Dagegen erhielt man die gewünschte Tetrensäure durch Reduction der Bromtetrensäure, welche aus dem Dibromacetessigester wie folgt entsteht:

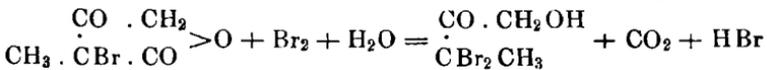


Zur Darstellung der Bromtetrensäure wird Dibromacetessigester bei 30—40 mm Druck 2—3 Stunden auf 120—130° erhitzt, die abgeschiedene Krystallmasse abgesogen, mit Benzol gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt; das Product bildet Nadelchen oder Prismen vom Schmp. 183° (unter Zerf.), färbt sich bei 160° gelb,

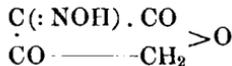
liefert das krystallisirte Salz,  $C_4H_2BrO_3 Ag$ , und wird in Sodalösung durch Natriumamalgam reducirt zu Tetronsäure,  $C_4H_4O_3$ . Die zu reducirende Lösung soll möglichst concentrirt und kalt sein und von Kohlensäure durchströmt<sup>1)</sup> werden; dann wird die Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt und 20—25 mal mit Aether erschöpft, welcher beim Verdunsten die Tetronsäure hinterlässt; sie krystallisirt aus Alkohol-Ligroïn in Tafeln, aus lauem Wasser in Prismen, sintert bei  $135^\circ$ , schmilzt bei  $141^\circ$ , giebt das krystallisirte Salz,  $(C_4H_3O_3)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ , ein Phenylhydrazinderivat,  $C_{10}H_{10}N_2O_2$ , in Prismen vom Schmp.  $128^\circ$ , ein Benzoylderivat,  $C_{11}H_8O_4$ , in Blättchen oder Prismen vom Schmp.  $120^\circ$ . Tetronsäure wird durch trockenes Brom in obige Bromtetronsäure, bei Gegenwart von Wasser dagegen glatt in Dibromtetronsäure,  $\begin{matrix} CO & CH_2 \\ | & | \\ \dot{C}Br_2 & .CO \end{matrix} >O$  verwandelt, welche ein krystallinisch erstarrendes, leicht veränderliches Product darstellt, und daher nicht analysenrein erhalten wurde. Die dibromirte Säure wird durch Ammoniak glatt in Dibromacetamid und Glycolsäure gespalten und verwandelt sich bei niedriger Temperatur spontan in Bromtetronsäure, Kohlensäure und Tribrommethylketol,  $CBR_3.COCH_2OH$ , welches aus Aceton oder Holzgeist in Blättchen anschießt, bei  $168^\circ$  sintert, bei  $174^\circ$  unter Gasentwicklung schmilzt, durch Soda in Bromoform und Glycolsäure zerfällt und quantitativ aus Bromtetronsäure, Wasser und überschüssigem Brom zu erhalten ist:



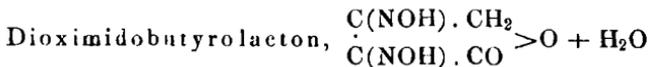
[In analoger Weise lässt sich Brommethyltetronsäure = Bromtetrinsäure durch Brom und Wasser gemäss der Gleichung:



in  $\alpha$ -Dibromäthylketol (aus Chloroform-Ligroïn in Blättchen vom Schmp.  $85^\circ$ ) verwandeln.] — Tetronsäure und Bromtetronsäure werden durch Salpetrigsäure in Oximidotetronsäure



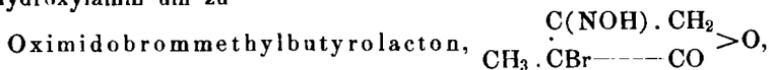
verwandelt, welche aus lauem Wasser in gelben Blättchen anschießt, bei  $136^\circ$  (schnell erhitzt: bei  $144^\circ$ ) unter Zerfall schmilzt und mit salzsaurem Hydroxylamin in kalter wässriger Lösung momentan



ergiebt. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen oder Rhomben, wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und schmilzt dann unter Zerfall

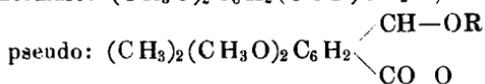
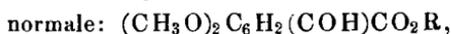
<sup>1)</sup> Als Kohlensäure nicht durchgeleitet wurde, entstand neben Tetronsäure und Anhydrotetronsäure eine bei  $209^\circ$  schmelzende Säure  $C_{10}H_{10}O_6$ .

bei 178°. Analog setzt sich Brommethyltetronsäure mit salzsaurem Hydroxylamin um zu



welches aus Aether-Ligroin in Prismen vom Schmp. ca. 128° anschiesst. — Anhydrotetronsäure,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , bildet sich, wenn concentrirte wässrige Tetronsäurelösung entweder einige Zeit auf 100° erhitzt wird oder 2—3 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt; sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadelchen, wird gelblich bei 240—245°, schmilzt bei 263° unter Zerfall und liefert die krystallisirten Salze  $(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ .  
Gabriel.

Ueber das Verhalten der Opiansäure und ihrer Ester gegen einige Aldehydreactionen, von R. Wegscheider (*Monatsh. Chem.* 17, 111—120). Zur Sicherstellung der von ihm aufgestellten Formeln der isomeren Opiansäureester

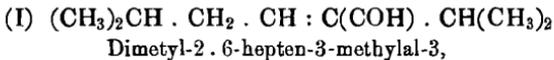


(vergl. diese Berichte 25, Ref. 907; 28, Ref. 324) hat Verf. einige weitere Versuche angestellt, deren Ergebnisse er im Hinblick auf die Publication Liebermann's (*ebend.* 29, 174) mittheilt. Verf. hat das Verhalten der genannten Körper geprüft: 1) gegen fuchsinschweflige Säure, 2) gegen Diazobenzol-*p*-sulfosäure, 3) gegen Resorcin (Michael und Ryder, *ebend.* 20, Ref. 505), 4) gegen Nitroprussidnatrium (v. Bittó, *ebend.* 25, Ref. 324), 5) gegen Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin (Doebner, *ebend.* 27, 352), 6) gegen Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, 7) gegen Eisessig und Zinkstaub, 8) gegen Hydroxylamin und 9) gegen Phenylhydrazin zur Bestimmung des Carbonyls nach Strache (*ebend.* 25, Ref. 580). Als Resultat ergibt sich, dass den schon früher aufgeführten Gründen für die obigen Formeln der betr. Ester hinzuzufügen ist, ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, ferner gegen Naphthylamin und Semicarbazid nach Liebermann (l. c.), sodann gegen Fuchsinschwefligsäure, Diazobenzolsulfosäure und vielleicht auch das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (indem dabei nur der normale Ester etwas Mekoninessigsäure liefert). Die Aldehydreactionen 3) und 4) versagen, auch die genannten Farbreactionen sind im vorliegenden Falle von geringem Werth.  
Gabriel.

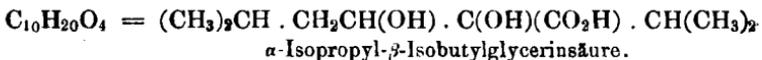
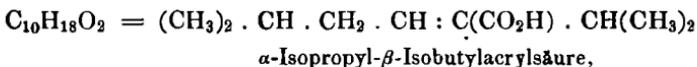
Ueber die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Isovaleraldehyd, von L. Kohn (*Monatsh. Chem.* 17, 126 -- 148). Im Anschluss an die Beobachtung Fossek's, dass *i*-Butyraldehyd durch alkoholisches Kali in *i*-Buttersäure und ein Glycol übergeht

(welches nach Franke, *diese Berichte* 29, Ref. 350, die Constitution  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$  besitzt), hat Verf. das nämliche Agens auf Isovaleraldehyd wirken lassen. Hierbei entstand jedoch kein Glycol, sondern es bildeten sich neben wenig Isovaleriansäure zwei Hauptproducte  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

I. Der Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  siedet bei  $84^\circ$  [18 mm Druck] resp. bei  $187 - 191^\circ$  [746 mm], ist äusserst leicht oxydirbar, so dass er nur schwierig die richtigen Werthe bei der Analyse ergibt, addirt  $\text{Br}_2$ , giebt mit Phenylhydrazin Blättchen vom Schmp.  $133^\circ$ , mit Hydroxylamin ein Oxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$ , vom Sdp.  $125^\circ$  [20 mm] und ist identisch mit der aus Valeral schon von verschiedenen Forschern erhaltenen Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (Beilstein und Rieth 1863, Borodine 1864, 1872, Riban 1870, Kekulé 1872, Gaess und Hell 1875, Hell und Schoop 1877, Friedel 1894, Barbier und Bouveault 1895; *diese Berichte* 28, Ref. 608). Der Körper ist ein Aldehyd und kein Keton, da er durch spontane Oxydation in eine ungesättigte Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  übergeht, welche bei  $140^\circ$  [19 mm] siedet, die krystallisirten Salze  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$  ca und  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Ag}$  liefert und durch Aufnahme von Brom Dibromcaprinsäure vom Schmp.  $135^\circ$  ergibt; die Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , kann auch aus dem oben erwähnten Oxim  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$  bereitet werden, wenn dies durch Essigsäureanhydrid in das Nitril  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ , (Sdp.  $100^\circ$  bei 19 mm) verwandelt und dann verseift wird. Das ungesättigte Aldehyd,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , hat nun, wie Verf. nachweist, und Barbier und Bouveault auf Grund des Lieber-Zeisel'schen Gesetzes bereits angenommen haben, die Constitution:



nicht (II)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{COH}$  (Gaess und Hell); denn einerseits liefert der Aldehyd bei der Oxydation mit Chamäleon Isovaleriansäure und Isobuttersäure, andererseits giebt die aus dem Aldehyd entstandene Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  mit Chamäleon eine Dioxysäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (aus Aether-Ligroin in Prismen vom Schmp.  $154^\circ$ ), welche keine Neigung zur Lactonbildung zeigt, also kein Hydroxyl in  $\gamma$ -Stellung enthalten kann, sondern eine  $\alpha\beta$ -Dioxysäure darstellt. Hiernach leiten sich also die Säuren  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$  von der Formel I wie folgt ab:



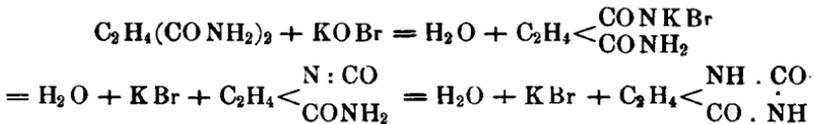
II. Der Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  siedet bei  $140 - 146^\circ$  [18 mm], zeigt, schnell und kurze Zeit erhitzt, die der obigen Formel entsprechende Dampfdichte, reducirt ammoniakalische Silberlösung bei Zusatz von

freiem Alkali und Erwärmen und erscheint am ehesten ein Analogon des Aldols zu sein.

Gabriel.

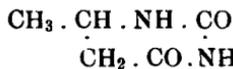
**Ueber den Abbau einiger Säureamide**, von H. Weidel und E. Roithner (*Monatsh. Chem.* 17, 172—190.) Im Anschluss an die Untersuchungen von A. W. Hofmann sowie von Hoogewerff und van Dorp (*diese Berichte* 24, Ref. 966) haben Verf. die Reaction einiger Diamide gegen Hypobromit untersucht.

I. Succinamid setzt sich, wenn man es mit Kali und Brom in dem nach der Gleichung:  $C_4H_8N_2O_3 + 2KOH + Br_2 = C_4H_6N_2O_4 + 2KBr + 2H_2O$  berechneten Mengen behandelt, zu  $\beta$ -Lactylharnstoff um, dessen Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Der  $\beta$ -Lactylharnstoff krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 275°, liefert ein krystallinisches Salz  $C_4H_5AgN_2O_2$  ein Acetylderivat  $C_4H_5(C_2H_3O)N_2O_2$  in monoklinen Krystallen vom Schmp. 180° und wird durch Salzsäure bei 160° sowie durch starke heisse Natronlauge gespalten in  $\beta$ -Amidopropionsäure (rhombische Krystalle vom Schmp. 196°), deren Chlorhydrat beim Lösen in Alkohol  $\beta$ -Amidopropionsäureester-Chlorhydrat in Blättchen vom Schmp. 69—71° ergibt. Derselbe Harnstoff wird aus  $\beta$ -Amidopropionsäure und Carbamid durch Zusammenschmelzen bei 180° bis 220° gewonnen.

II. Brenzweinsäureamid,  $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2CH(CH_3) \cdot CONH_2$ , welches nicht bei 175° (Henry) sondern bei 225° schmilzt, verhält sich dem Succinamid völlig analog, denn es giebt mit Hypobromit



$\beta$ -Methyl- $\beta$ -Lactylharnstoff

(nicht den ebenfalls möglichen  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Lactylharnstoff). Das Product war zwar nur syrupförmig zu gewinnen, doch folgt seine Constitution aus der Beobachtung, dass es mit Salzsäure bei 160° in Kohlensäure, Ammoniak und  $\beta$ -Amidobuttersäure vom Schmp. 184° gespalten wird, welche ein monoklines (?) Salz  $(C_4H_9NO_2)_2 H_2PtCl_6$  liefert und nach der Behandlung mit Salpetrigsäure, darauf folgende Umsetzung mit Chlorphosphor und Esterificirung Balbian o's  $\beta$ -Chlorbuttersäureester vom Sdp. 169.5° ergab.

III. Malonamid giebt bei der Behandlung mit Brom und Alkali geringe Mengen einer bei 153—156° schmelzenden Substanz, welche die Eigenschaften der Hydantoinsäure zeigt. Verf. halten es für



*rend.* 122, 1002—1004). Verf. hat früher (*diese Berichte* 28, Ref. 13) aus *Monotropa hypopithis* Salicylsäuremethylester isolirt und dabei die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Ester ein Spaltungsproduct eines in der genannten Pflanze vorkommenden Glucosides sei. Diese Vermuthung hat sich bestätigt. Das Glucosid ist isolirt worden und es hat sich gezeigt, dass es durch dasselbe, aus einer Reihe von Pflanzen (*Spiraea ulmaria*, *filipendula* und *salicifolia*, *Polygala*, *Betula lenta*, *Gaultheria procumbens* etc.) gewonnene Ferment gespalten wird, welches auch das Gaultherin spaltet. Das Glucosid von *Monotropa hypopithis* ist daher wahrscheinlich identisch mit Gaultherin.

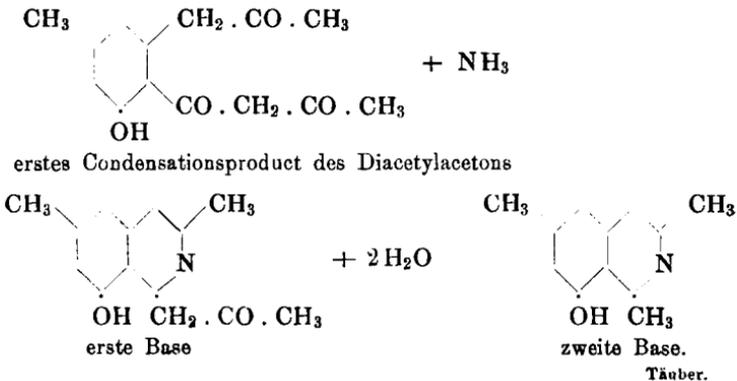
Täuber.

**Einwirkung von Chloroxalsäureäthylester auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid**, von L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 1062—1064). Die Umsetzung von Chloroxalsäureäthylester mit arom. Kohlenwasserstoffen vollzieht sich bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid leicht und glatt unter Bildung substituirtter Glyoxylsäureester. Letztere sind sehr beständige Verbindungen, die zumeist farblose Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch darstellen. Durch alkoholisches Kali werden sie verseift, aber gleichzeitig verharzt; glatt vollzieht sich die Verseifung dagegen beim Kochen mit wässriger Natronlauge. Die dadurch erhaltenen Säuren sind krystallisirende, in Wasser ein wenig lösliche Verbindungen, die im Vacuum unzersetzt destilliren, unter gewöhnlichem Druck destillirt aber Zersetzung erleiden. Die Reaction lässt sich auch auf die Alkyläther der Phenole ausdehnen. Bei Anwendung substituirtter Kohlenwasserstoffe tritt der Rest der Chloroxalsäure in die *p*-Stelle zur Substituente, so lange diese Stelle frei ist.

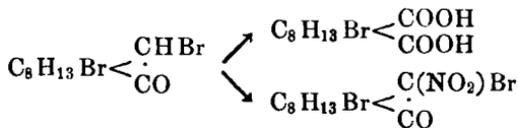
Täuber.

**Bildung von Naphtalin und von Isochinolinderivaten aus Dehydracetsäure**, von J. N. Collie und N. T. M. Wilsmore (*Journ. Chem. Soc.* 69, 293—304). Diacetylaceton, durch Kochen von Dehydracetsäure mit starker Salzsäure gewonnen, condensirt sich, wie früher (*diese Berichte* 26, Ref. 320 f.) mitgetheilt worden ist, unter gewissen Bedingungen zu einer gelben, krystallinischen Verbindung, die anscheinend ein Benzolderivat ist und die sehr leicht in ein andres gelbes Product übergeht, welches als Naphtalinderivat erkannt wurde. Von dem Benzolderivat ist ein Dioxim hergestellt worden; andere einfache Abkömmlinge konnten wegen der geringen Beständigkeit der Verbindung nicht gewonnen werden. Durch Destillation des zweiten gelben Condensationsproducts über Zinkstaub wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der, entgegen der früheren Angabe, bei 75—78° schmilzt und die Zusammensetzung eines Dimethylnaphtalins besitzt. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus dem

Kohlenwasserstoff eine Säure, die Fluoresceinreaction giebt, bei 115—120° schmilzt und daher anscheinend mit der Toluol-3,4-Dicarbonsäure identisch ist. Lässt man auf das erste gelbe Umwandlungsproduct des Diacetylacetons starkes wässriges Ammoniak einwirken, so entsteht eine neue Verbindung, die nach der Formel  $C_{14}H_{15}NO_2$  zusammengesetzt, in Wasser und Alkohol mit intensiv gelber Farbe löslich ist und basische Eigenschaften besitzt. Erhitzt man die Verbindung mit conc. Schwefelsäure, so spaltet sich Essigsäure ab und es bildet sich das Sulfat einer Base von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{13}NO$ . Diese Base giebt bei der Oxydation eine Säure, die eine Lutidindicarbonsäure zu sein scheint. Verff. vermuthen, dass die beiden Basen Isochinolinabkömmlinge seien. Ihre Entstehung und Constitution würde durch folgende Formelbilder zu veranschaulichen sein:



**Isomere  $\pi$ -Brom- $\alpha$ -Nitrocampher**, von A. Lapworth und F. S. Kipping (*Journ. Chem. Soc.* 69, 304—322). Der  $\alpha, \pi$ -Dibromcampher, der durch Erhitzen von  $\alpha$ -Bromcamphersulfobromid erhalten wird (*diese Berichte* 28, Ref. 643 f.) liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme einerseits  $\pi$ -Bromcamphersäure, andererseits  $\alpha, \pi$ -Dibrom- $\alpha$ -Nitrocampher.



Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der Nitroverbindung. Dieselbe bildet farblose Nadeln vom Schmp. 54°, ist äusserst leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, und sehr zersetzlich. Sie ist unlöslich in Alkalien, was für die oben bezeichnete Constitution spricht. Erwärmt man  $\alpha, \pi$ -Dibrom- $\alpha$ -Nitrocampher mit alkoholischem Kali, so wird  $\pi$ -Brom- $\alpha$ -Nitrocampher gebildet. Dieser ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkalien und überhaupt von ausge-

sprochen saurem Charakter. Aus diesem Grunde und weil er bei der Oxydation  $\pi$ -Bromcamphersäure liefert, muss man ihm folgende Con-

stitution zuschreiben:  $C_9H_{13}Br < \begin{matrix} C(NO_2)H \\ CO \end{matrix}$ . Der  $\pi$ -Brom- $\alpha$ -Nitro-

campher ist trimorph, seine drei verschiedenen Formen lassen sich durch Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Aus Alkohol, Essigsäure und Aceton krystallisirt er in langen, orthorhombischen Nadeln, die bei  $126^\circ$  schmelzen; aus einem Gemisch von Chloroform und Essigsäure krystallisirt bildet er tetragonale Pyramiden, die unzerrieben bei  $108^\circ$  schmelzen, nach dem Zerreiben aber einen höheren Schmelzpunkt besitzen und, einmal geschmolzen und wieder erstarrt, den Schmelzpunkt der ersten Modification,  $126^\circ$ , besitzen. Die dritte Modification bildet sich beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von  $\pi$ -Brom- $\alpha$ -Nitrocampher in Chloroform; sie ist orthorhombisch und besitzt ursprünglich den Schmp.  $142^\circ$ , durch Zerreiben wird derselbe herabgedrückt und liegt beim zweiten Schmelzen auch hier wieder bei  $126^\circ$ . Durch Reduction des  $\pi$ -Brom- $\alpha$ -Nitrocamphers mit Natriumamalgam wird die bei  $159^\circ$  schmelzende Amidoverbindung erhalten; ihr Acetylderivat schmilzt bei  $167-168^\circ$ . Wird der  $\pi$ -Brom- $\alpha$ -Nitrocampher mit starker Salzsäure erwärmt, so geht er in ein Isomeres über. Diese Verbindung besitzt gleichfalls ausgesprochen sauren Charakter und giebt bei der Oxydation ebenfalls  $\pi$ -Bromcamphersäure. Sie ist in Wasser leichter löslich als der  $\pi$ -Brom- $\alpha$ -Nitrocampher und wird aus heissem Wasser in krystallwasserhaltigen Blättchen vom Schmp.  $109-112^\circ$  erhalten. Die wasserfreie Substanz schmilzt dagegen bei  $137-138^\circ$ . Gegen Reductionsmittel ist die Verbindung beständiger als die isomere, doch gelingt die Reduction, wenn auch sehr langsam, mit Hülfe von Eisessig und Zinkstaub. Das Reductionsproduct ist verschieden von dem aus der isomeren Nitroverbindung erhaltenen. Es liegen also in den beiden Nitroverbindungen nicht bloss physikalisch-, sondern chemisch-isomere Verbindungen vor. Ueber die Art dieser Isomerie entwickeln Verff. ihre Anschauungen.

Täuber.

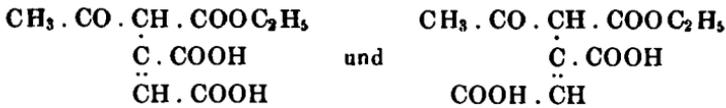
**Ueber die Bildung von Campherchinon aus  $\alpha$ -Chlornitrocampher**, von A. Lapworth (*Journ. Chem. Soc.* 69, 322—324). Schon seit längerer Zeit weiss man, dass  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha$ -Chlornitrocampher beim Erhitzen zersetzt werden unter Entwicklung von salpetriger Säure und Halogen. Ueber die Natur des Rückstandes, den man bei dieser Zersetzung gewinnt, liegen indessen noch keine Angaben vor. Dem Verfasser ist es nun gelungen, aus dem Product, welches durch Erhitzen von  $\alpha$ -Chlornitrocampher auf  $200^\circ$  erhalten wird, Campherchinon zu isoliren.

Täuber.

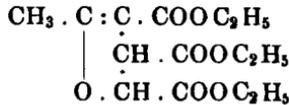
**Die Einwirkung von sulfoxyansaurem Blei auf Chlorkohlensäureester. Theil I. Carboxäthylthiocarbimid und seine Derivate,** von R. E. Doran (*Journ. Chem. Soc.* 69, 324—344). Kocht man eine Lösung von Chlorkohlensäureester in Toluol mit sulfoxyansaurem Blei, so wird Carboxäthylthiocarbimid erhalten:  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} + \text{Pb}(\text{SCN})_2 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NCS} + \text{PbCl}_2$ . Das Thiocarbimid bildet eine farblose Flüssigkeit, die unter 21 mm Druck bei 66—67° siedet, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck partielle Zersetzung erleidet. Es mischt sich mit Benzol, Toluol, Aether und Petroläther in jedem Verhältniss; in Wasser ist es nur sehr wenig löslich und wird, selbst in der Wärme, nur langsam davon zersetzt. Durch alkalische Bleilösung und durch ammoniakalische Silberlösung wird es momentan entschweifelt. Zur Darstellung der Derivate wurde zumeist direct die Benzollösung verwendet. Mit Anilin wurde *ab*-Carboxäthylphenylthiocarbamid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  in Form weisser Tafeln vom Schmp. 130° erhalten. Analoge Thioharnstoffe wurden erhalten aus Benzylamin (Schmp. 107°), *o*-Toluidin (Schmp. 152.5), *p*-Toluidin (Schmp. 148—149°),  $\alpha$ -Naphtylamin (Schmp. 183°),  $\beta$ -Naphtylamin (Schmp. 155°), *m*-Xylidin (Schmp. 153°), *p*-Amidophenol (Schmp. 199°), ferner aus Methylamin (Schmp. 119 bis 120°), Aethylamin (Schmp. 79—80°), Isobutylamin (Schmp. 53—54°). Durch Umsetzung des Thiocarbimids mit alkoholischem Ammoniak wurde der Carboxäthylthioharnstoff (Schmp. 139—140°), mit Piperidin der Carboxäthylpiperidylthioharnstoff (Schmp. 99°), mit Phenylhydrazin das Carboxäthylphenylsemithiocarbimid (Schmp. 146.5°) erhalten. Durch Behandlung verschiedener Alkohole mit dem Carboxäthylthiocarbimid wurden Thiocarbaminsäureester dargestellt. Der Methylester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{OCH}_3$  schmilzt bei 65—66°, der Aethylester bei 44—45°, der Propylester bei 31—32°, der Isobutylester ist flüssig, der Benzylester schmilzt bei 66—67°. — Im Laufe der Untersuchung ist festgestellt worden, dass die als Thioallophansäureäthylester, Phenylthioallophansäureäthylester und Isopbenylthioallophansäureäthylester bekannten Verbindungen nicht die ihnen seither zugeschriebene Constitution besitzen, dass vielmehr die erstgenannte Pseudothioharnstoff, die zweite eine unbeständige Verbindung von Chlorkohlensäureäthylester mit Phenylthiocarbamid zu sein scheint, während die dritte mit dem oben angeführten Carboxäthylphenylthiocarbamid identisch ist.

Täuber.

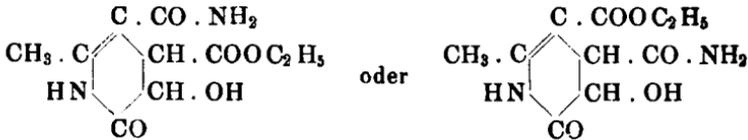
**Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters. Theil I. Acetonyläpfelsäure,** von S. Ruhemann und E. A. Tyler (*Journ. Chem. Soc.* 69, 530—535). Es war zu erwarten, dass man durch Einwirkung von Natriumacetessigester auf Chlorfumarsäureester und auf Chlormaleinsäureester zu Derivaten der beiden möglichen stereoisomeren Aconitsäuren gelangen würde.



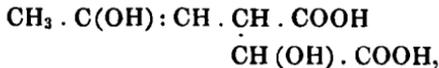
Der Versuch hat diese Erwartung nicht bestätigt. Es bildet sich vielmehr in beiden Fällen ein und dieselbe Verbindung, welcher auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihres Verhaltens die Formel



zugeschrieben wird. Die Verbindung siedet unter 15 mm Druck bei 188—189°. Mit wässrigem Ammoniak setzt sie sich zu einer in farblosen Nadeln vom Schmp. 195° krystallisirenden Verbindung um, für welche folgende Constitution angenommen wird:



Mit alkoholischem Kali gekocht geht der obige Methyl-dihydrofurfurantricarbonsäureäthylester in Acetonyläpfelsäure,



über. Diese Säure krystallisiert aus Wasser, worin sie sehr leicht löslich ist, in durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 145—146°.

Täuber.

Charas, das Harz des indischen Hanfs, von T. B. Wood, W. T. N. Spivey, T. H. Easterfield (*Journ. Chem. Soc.* 69, 539—546.) Verff. haben Charas, das ausgeschwitzte Harz von *Cannabis indica* untersucht, in der Absicht, den wirksamen Bestandtheil des Harzes zu isoliren. Zu diesem Zwecke ist der ätherische Auszug des Rohproducts der fractionirten Destillation unterworfen worden; dabei wurden folgende Fractionen erhalten: 1) Ein Terpen vom Sdp. 170—180°. 2) Ein Sesquiterpen vom Sdp. 258—259°; dasselbe ist identisch mit einer von Valenta aus dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Hanföl isolirten Substanz. 3) Ein Paraffin, dem wahrscheinlich die Formel  $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$  zukommt und das den Schmp. 63.5—64° besitzt; 4) Ein rothes Oel, das der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$  entsprechend zusammengesetzt ist und Cannibinol genannt wird. Dasselbe siedet unter 20 mm Druck constant bei 265° und macht ungefähr ein Drittel der untersuchten Droge aus. Es wirkt schon in ziemlich kleinen Dosen giftig und ist zweifellos der wirksame Bestandtheil der verschiedenen

Cannabispräparate. Eine Untersuchung über die Constitution der Substanz ist im Gange.

Täuber.

**Untersuchungen über die 1.5-Naphtalindicarbonsäure und ihre Abkömmlinge**, von P. Moro (*Gazz. Chim.* 26, 1, 89—116.)

1.5-Naphtalindiamin wurde durch die unter sorgfältigster Eiskühlung darzustellende Diazoverbindung in 1.5-Dicyannaphtalin übergeführt, welches sublimirt und dann unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt weisse Nadeln vom corr. Schmp. 266—267° bildet. Durch Verseifung mit siedender, alkoholischer Kalilauge oder mit concentrirter Salzsäure bei 275—280° geht das Nitril in wenig befriedigender Ausbeute in 1.5-Naphtalindicarbonsäure über; diese ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln so wenig löslich, dass man sie zur Reinigung in Ammoniak löst, mit Thierkohle kocht, das Salz durch Eindampfen krystallisiren lässt, mit Ammoniumcarbonat aufnimmt und mit Salzsäure fällt. Die Säure ist ein weisses, unschmelzbares Pulver. Ihr  $\text{NH}_4$ -Salz wurde in bräunlichen Prismen, ihr Ca- und Ba-Salz in ähnlichen Krystallen und mit 1 bzw.  $3\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , der Methyläther in braunen Blättchen vom Schmp. 114 bis 115° und der Aethyläther in weissen Nadeln vom Schmp. 123—124° erhalten. Das Chlorid der Säure lässt sich am besten gewinnen, wenn man 2 g von ihr mit  $2\frac{1}{2}$  g  $\text{PCl}_5$  im Oelbade auf 120° erhitzt und den nach dem Abdestilliren des Phosphoroxchlorids verbleibenden Rückstand aus Chloroform krystallisirt; es schmilzt bei 155° und geht beim Erhitzen mit Phenol in den Phenylester (Schmp. 198 bis 199°) und beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat in das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Amid über. Bei Versuchen, dieses durch Destillation des Ammoniumsalzes zu gewinnen, wurde neben dem Nitril ein aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirender Körper von sauren Eigenschaften erhalten, welcher über 240° sich zersetzte, ohne zu schmelzen. Die für ihn und seine Salze, von denen das Ca-Salz mit 3  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt, erhaltenen Analysenergebnisse lassen es zweifelhaft, ob die Substanz die Verbindung  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CONHCO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$  oder  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$  oder ein Gemenge von beiden ist. Nitriert man die 1.5-Naphtalindicarbonsäure mit rauchender Salpetersäure und reiner Schwefelsäure, so entsteht Trinitronaphtalin-1.5-dicarbonsäure, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln reichlich löslich ist, aber schlecht daraus krystallisirt, und aus ihrer ätherischen Lösung durch Wasser als gelbes Pulver gefällt wurde. Ihr Aethylester schießt aus Alkohol in braunen Blättchen vom Schmp. 152—153° an, ihr Ba-Salz aus Wasser in gelbbraunen Nadeln mit  $2\text{H}_2\text{O}$ . Nitriert man nur mit kochender, rauchender Salpetersäure, so erhält man eine aus ihrer ätherischen Lösung in einer Kältemischung krystallisirende gelbe Dinitronaphtalin-1.5-dicarbonsäure, deren Aethylester in

weissen Blättchen vom Schmp. 160°, deren Methylester in braunen Prismen vom Schmp. 210—215° krystallisirt, und deren Ca-Salz dunkelgelbe Prismen mit 4½ H₂O bildet. Wird statt der reinen Säure ihr Amid nitriert, so entsteht eine isomere, aus Alkohol in gelben Prismen anschliessende Dinitronaphtalindicarbonsäure, deren Aethylester bei 253—254° schmilzt. Bei der Reduction der concentrirten, wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes mit Natriumamalgam geht die 1.5-Naphtalindicarbonsäure in eine Tetrahydronaphtalin-1.5-dicarbonsäure über, welche aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 237.5—238.5° krystallisirt. Ihr Ca- und Ba-Salz sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren daraus nur schwer; sie bilden glänzende Blättchen und enthalten 2 bezw. 1 Mol. H₂O. Aethyl- und Methylester der hydrirten Säure bilden nicht krystallisirende Oele. Beim Sulfoniren mit krystallisirbarer Schwefelsäure bei 190—200° geht die 1.5-Naphtalindicarbonsäure in eine Monosulfosäure über, deren Ba-Salz mit 2H₂O krystallisirt, und welche selbst eine krystallisirte, zerfliessliche, über 275° sich zersetzende Verbindung ist.

Foerster.

**Allgemeines Darstellungsverfahren von α-Dialkylhydantoinen**, von G. Errera (*Gazz. Chim.* 26, 1, 197—211.) Im Cyanacetamid CNCH₂CO CN lassen sich leicht mit Hülfe von Natrium und Halogenalkylen die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkyle ersetzen. Solche α-disubstituirten Cyanacetamide verhalten sich eigenthümlich gegen Brom in alkalischer Lösung; das unterbromigsaurer Alkali wirkt nämlich auf die eine Cyangruppe hydratisirend, sie in —CONH₂ verwandelnd und auf die andere oxydirend, sie im Sinne der Hofmann'schen Reaction in —NCO umlagernd. Das hierdurch entstanden zu denkende Zwischenproduct geht dann in ein Hydantoin über:  $R_2C < \begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{NCO} \end{matrix} = R_2C < \begin{matrix} \text{CONH} \\ \text{NHCO} \end{matrix}$ . Die Einwir-

kung des Alkalihypobromits vollzieht sich am besten in der Hitze, und oft bedarf es eines Ueberschusses an diesem Reagens. Nach vollendeter Reaction sättigt man das überschüssige Alkali mit Schwefelsäure und säuert dann mit Salzsäure an, wobei die Schwefelsäure den Zweck hat, das Auftreten von freiem Brom zu verhindern. Je nach ihrer Löslichkeit in Wasser scheiden sich die entstandenen Hydantoine durch den Säurezusatz mehr oder weniger vollständig ab; etwa ihnen beigemengtes Ausgangsmaterial entfernt man, indem man aus dem Gemische die Hydantoine mit Alkali löst und diese Lösung aufs Neue durch Säuren fällt. In Wasser sehr lösliche Hydantoine gewinnt man, indem man nach dem Ansäuern mit Soda genau neutralisirt, zur Trockne verdampft, mit wenig Soda aufnimmt und mit Salzsäure fällt. Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen meist

leicht und in befriedigender Ausbeute erhalten: Dibenzylcyanacetamid, trimetrische, aus Alkohol anschliessende Krystalle ( $a:b:c = 0.2880:1:0.30674$ ) vom Schmp.  $165^{\circ}$ ;  $\alpha$ -Dibenzylhydantoïn, in Wasser unlösliche, aus heissem Alkohol sich abscheidende, glänzende Blättchen vom Schmp.  $208-209^{\circ}$ , welche sich leicht nitriren und bromiren lassen zu Dinitrodibenzylhydantoïn (Schmp. unter Zers.  $285^{\circ}$ ) und Tetrabromdibenzylhydantoïn; Dipropylcyanacetamid (Schmp.  $152-153^{\circ}$ ),  $\alpha$ -Dipropylhydantoïn (Schmp.  $199^{\circ}$ ); Diäthylcyanacetamid, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle vom Schmp.  $121^{\circ}$ , welche bei dieser Temperatur schon eine hohe Dampfspannung besitzen,  $\alpha$ -Diäthylhydantoïn (Schmp.  $165^{\circ}$ ), welches sowohl aus Wasser wie aus Alkohol krystallisirt in trimetrischen Krystallen ( $a:b:c = 0.83910:1:2.51715$ ); Dimethylcyanacetamid, trikline Krystalle ( $a:b:c = 1.065485:1:1.018805$ ,  $\alpha = 76^{\circ} 42'$ ,  $\beta = 50^{\circ} 8'$ ,  $\gamma = 67^{\circ} 53'$ ) vom Schmp.  $105-106^{\circ}$ , welche bei  $100^{\circ}$  sublimiren, und  $\alpha$ -Dimethylhydantoïn (Schmp.  $173-174^{\circ}$ ), welches schon von Urech (*Lieb. Ann.* 164, 264) als Acetylharnstoff beschrieben ist. Das Hydantoïn selbst lässt sich nach der beschriebenen Reaction aus Cyanacetamid nicht darstellen, da die Hypobromite alsbald die  $\text{CH}_2$ -Gruppe angreifen und die Molekel spalten. Auf Monoalkylcyanacetamide hat Verf. seine Untersuchungen nicht ausgedehnt.

Foerster

---

### Physiologische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss der Albumosen, [III. Mittheilung], von H. Schrötter (*Monatsh. Chem.* 17, 199—205). Die übliche Annahme, die Bildung der Albumosen und Peptone aus dem Eiweiss sei eine hydrolytische Spaltung, stützt sich im Wesentlichen auf die Beobachtung von Henninger, dass Pepton durch Essigsäureanhydrid eine Substanz giebt, welche nach seiner Ansicht fast sämtliche Reactionen des Syntonins zeigt; ist nun thatsächlich ein syntoninähnlicher Körper entstanden, so hat das Anhydrid nur Wasser entziehend gewirkt, es wäre Eiweiss aus Pepton unter Wasserabspaltung entstanden und umgekehrt die Peptonbildung aus Eiweiss durch Wasseraufnahme erwiesen. Verf. hat nun genau nach Henninger's Vorschrift Essigsäureanhydrid auf die von ihm (Schrötter, *diese Berichte* 28, Ref. 935) bereiteten Albumosen resp. auf deren Chlorhydrate sowie auf Paal's Peptonchlorhydrate (ebenda 25, 1202; 27, 1826) wirken lassen; dabei hat sich gezeigt, dass nicht aus den