

nitrat verhalten sich nicht analog. Schmilzt man aber Kaliumperchlorat oder Kaliumchlorat (gut getrocknet) mit Aluminium bis zur vollständigen Oxydation des letzteren und erhitzt das Gemisch mit Wasser, so findet eine ähnliche Wasserstoffentwicklung statt wie mit Permanganat. — Entsprechende Versuche mit Kupfer, Eisen, Magnesium, Blei, Wismuth, Zinn, Quecksilber und Zink blieben ohne Erfolg.

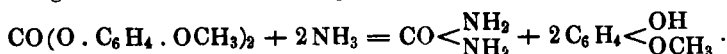
Lenze.

Organische Chemie.

Ueber die Chloralosen, von Hanriot (*Compt. rend.* 122, 1127—1129). Wie mit andren Zuckerarten vereinigt sich Chloral auch mit Galactose, wenn man die beiden Componenten mit etwas Salzsäure etwa eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Das so entstehende Galactochloral bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 202°, ist fast unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht löslich in Holzgeist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_{11}Cl_3O_6$. Es liefert mit Acetylchlorid eine Tetracetylverbindung, mit Benzoylchlorid eine Tribenzoylverbindung, und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht dieselbe Säure, die aus Arabinochloral erhalten wird. Aus Arabinose und Bromal ist Arabibromal, $C_7H_9Br_3O_5$, Schmp. 210°, erhalten worden. Um festzustellen, ob auch Ketonzucker ähnliche Verbindungen liefern wie die bisher untersuchten Aldehydzucker, wurde das Verhalten der Lävulose gegen Chloral untersucht. In der That wird hierbei Lävulochloral erhalten. Dasselbe ist in Wasser und in Alkohol löslich, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 228°.

Täuber.

Ueber einige symmetrische Harnstoffe der aromatischen Reihe, von P. Cazeneuve und Moreau (*Compt. rend.* 122, 1130—1131). Cazeneuve hat kürzlich mitgetheilt, dass der Guajacolkohlen säureäther sich mit alkoholischem Ammoniak umsetzt unter Bildung von Harnstoff und Guajacol,



In analoger Weise erhält man Diphenylharnstoff, wenn man den Guajacolkohlen säureäther mit Anilin erhitzt. Der so gewonnene Diphenylharnstoff ist ausserordentlich rein, er schmilzt bei 234—235°, sublimirt bei 245° und ist, entgegen älteren Angaben, in kaltem Alkohol wenig löslich. Auch die Eigenschaften der nach derselben

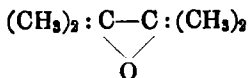
Methode dargestellten symmetrischen *o*- und *p*-Ditolylharnstoffe weichen von den älteren Angaben in einigen Punkten ab. Di-*o*-Tolylharnstoff schmilzt bei 219—220° und verflüchtigt sich bei derselben Temperatur, die Paraverbindung schmilzt bei 244—245° und ist gleichfalls bei dieser Temperatur bereits flüchtig.

Täuber.

Ueber die Beziehungen zwischen der chemischen Constitution der organischen Verbindungen und ihrer Oxydirbarkeit unter dem Einfluss der Laccase, von G. Bertrand (*Compt. rend.* 122, 1132—1134). Die durch die Laccase oxydirbaren Verbindungen gehören sämtlich der aromatischen Reihe an und sind ausschliesslich solche Körper, die leicht in Chinone überzugehen vermögen, die mit hin Hydroxyl- oder Amidgruppen in Ortho- oder in Parastellung zu einander enthalten.

Täuber.

Ueber das Pinacolin, von M. Delacre (*Compt. rend.* 122, 1202—1205). Dem Pinacolin schreibt man gegenwärtig allgemein die Formel $(\text{CH}_3)_3 : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zu, während die von Friedel und Silva für dieselbe Verbindung aufgestellte Formel



keine ernste Beachtung mehr findet. Dass indessen diese Vernachlässigung der symmetrischen Formel des Pinacolins nicht berechtigt ist, soll durch die Versuche des Verf. dargethan werden. Bekanntlich hat Baeyer durch Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Pinacon das Pinaconbromid dargestellt. Dasselbe Bromid lässt sich nun auch aus Pinacolin mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure herstellen. Während aber das Pinacon nahezu theoretische Ausbente an Bromid liefert, erhält man aus Pinacolin nur etwa 20 pCt. der Theorie. Hiernach ist man gewiss nicht berechtigt, anzunehmen, dass das Pinacon bei dem Uebergang in Bromid intermediär in Pinacolin umgelagert werde, man könnte eher daran denken, dass umgekehrt das Pinacolin erst in Pinacon übergehen müsse, um Bromid bilden zu können. Wäre diese Annahme zutreffend, so würde sie in noch höherem Grade für die symmetrische Pinacolinformel sprechen, als dies schon allein die Beobachtung thut, dass Pinacolin mittels Bromwasserstoffsäure in dasselbe Bromid übergeht wie das Pinacon.

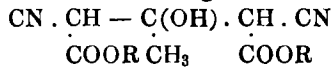
Täuber.

Ueber eine neue Darstellungsweise der Glycerinsäure, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 122, 1206—1207). Glycerin lässt sich in sehr glatter Weise mit Hilfe von Chlorsilber und Natronlauge in Glycerinsäure überführen. Man trägt zu diesem Zwecke 143.5 g frisch gefälltes Chlorsilber (aus 170 g Nitrat erhalten) in eine Lösung von 46 g Glycerin und 80 g Aetznatron in 500 g Wasser ein und kocht die Mischung einige Zeit. Die Reaction vollzieht sich nach der

Gleichung $C_3H_5O_3 + 4AgCl + 4NaOH = C_3H_6O_4 + 4Ag + 4NaCl + 3H_2O$. Mit Hülfe von Aceton lässt sich die Glycerinsäure vom unveränderten Glycerin, das in Aceton unlöslich ist, trennen. Täuber.

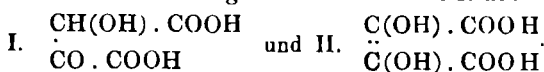
Einwirkung von Chloroxalsäureäthylester auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, von L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 1207–1209). Wie Benzol, so setzt sich auch Toluol mit Chloroxalsäureäthylester bei Gegenwart von Aluminiumchlorid um und bildet *p*-Kresylglyoxylsäureäthylester. Letzterer lässt sich leicht in die entsprechende Säure umwandeln; dieselbe ist eine sehr beständige Substanz, die bei 97° schmilzt und unter 10 mm bei 164° siedet. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, zersetzt sie sich in *p*-Toluylaldehyd und *p*-Toluylsäure. *m*-Xylol liefert mit Chloroxalsäureester den *m*-Xylylglyoxylsäureäthylester, Sdp. 165° bei 10 mm, Schmp. 56°. Die daraus dargestellte Säure schmilzt bei 60° und destillirt unter 10 mm Druck bei 170°. *p*-Isopropyltoluol liefert nur geringe Ausbeute an Cymylglyoxylsäureester, als Nebenproduct entsteht hier Aethylcymol (Sdp. 205°). Die Cymylglyoxylsäure zersetzt sich bei der Destillation in Cymylaldehyd, Cymylcarbonsäure und Cymophenon (Sdp. 220° bei 10 mm). Anisol reagirt mit Chloroxalsäureester in normaler Weise und liefert den Anisylglyoxylsäureester (Sdp. 183° bei 10 mm) in guter Ausbeute. Veratrol verhält sich ähnlich wie Anisol. Der Ester ist in diesem Falle nicht isolirt, sondern direct verseift worden. Bei der Destillation im Vacuum zersetzt sich die Säure und geht fast vollständig in Veratrum-säure über, während nur sehr wenig Methylvanillin entsteht. Täuber.

Neue Abkömmlinge der Cyanessigeste, von Guinchant (*Compt. rend.* 122, 1209–1212). Lässt man äquimolekulare Mengen Natriumcyanessigsäuremethylester und Acetylchlorid in absolutem Aether bei Abwesenheit von Alkohol auf einander einwirken und zwar in der Weise, dass man die Natriumverbindung unter Abkühlung in die ätherische Lösung von Acetylchlorid einträgt, so bildet sich neben einer kleinen Menge Acetylcyanessigeste eine schön krystallisirende Substanz vom Schmp. 101°, die in Aether schwer, in Alkohol sehr leicht und in warmem Wasser gleichfalls löslich ist. Nach ihrer Zusammensetzung und Molekulargrösse ist die Substanz ein Additionsproduct von 1 Mol. Cyanessigsäuremethylester und 1 Mol. Acetylcyanessigsäuremethylester, also nach der Formel $C_{10}H_{12}O_5N_2$ zusammengesetzt. Mit einer Spur Alkali färben sich die Lösungen der Verbindung goldgelb. Eine analoge Verbindung vom Schmp. 83° erhält man aus dem Cyanessigsäureäthylester. Der Entstehung und dem Verhalten nach dürften die Verbindungen Aldole und folgendermaassen constituirte sein:



Täuber.

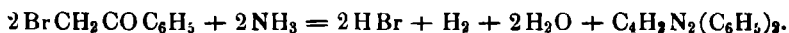
Die Constitution einer neuen zweibasischen Säure, welche durch Oxydation von Weinsäure entsteht, von H. J. H. Fenton (*Journ. Chem. Soc.* 69, 546—562). Ueber die Bildungsweise und Eigenschaften der Säure ist bereits mehrfach berichtet worden (*diese Berichte* 27, Ref. 595; 28, Ref. 186 f. und 302 f.) Bezüglich der Entstehung der Säure aus weinsaurem Eisenoxydul wird die Beobachtung hinzugefügt, dass in diesem Falle die Mitwirkung des Sonnenlichts erforderlich ist. Die Säure besitzt die Formel $C_4H_4O_6, 2H_2O$; sie verliert ihr Krystallwasser bei $60-80^\circ$. Nach ihrer Entstehungsweise und ihren früher bereits angegebenen Eigenschaften und Umwandlungen kommen für die Säure folgende Formeln in Betracht:



Um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wurde das Verhalten der Säure gegen Phenylhydrazin und gegen Hydroxylamin studirt. Beide Basen bilden mit der Säure normale Salze und wirken gar nicht ein auf die Alkylester der Säure, woraus auf die Abwesenheit einer Ketongruppe zu schliessen ist. Mit Acetylchlorid und mit Essigsäureanhydrid wird eine Diacetylverbindung (Schmp. 98°), mit Benzoylchlorid eine Dibenzoylverbindung (Schmp. $167-168^\circ$) erhalten, wodurch das Vorhandensein zweier alkoholischer Hydroxylgruppen bewiesen wird. Die ungesättigte Natur der Säure liess sich wegen ihrer geringen Beständigkeit zwar nicht bestimmt beweisen, indessen spricht für dieselbe einerseits die Bildung von Weinsäure bei gemässiger Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, andererseits die Thatsache, dass alkalische Permanganatlösung augenblicklich durch die Säure entfärbt wird. Alle diese Beobachtungen sprechen zu Gunsten der Formel II. Die grosse Unbeständigkeit der Säure und ihrer normalen Anilinsalze führen zu der Annahme, dass die Säure maleinoide Configuration besitzt. Durch Einwirkung von mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig werden die Eigenschaften der Säure theilweise verändert, namentlich zeigt das Anilinsalz der so behandelten Säure eine weit grössere Beständigkeit als das der ursprünglichen. Vielleicht liegt hier die fumaroide Form der Säure vor.

Täuber.

Ueber einige Derivate des Phenylacetons, von A. Kolb (*Lieb. Ann.* 291, 253—297). Die Einwirkung des Ammoniaks auf ω -Bromacetophenon führt bekanntlich zu Diphenylpyrazin:



Verf. zeigt, dass die Reaction zwischen Ammoniak und Bromphenylacetone, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ähnlich verläuft, und dass dem Methylen im Phenylacetone der Hauptantheil an der Reaction zufällt. — 26.8 g Phenylacetone in 150 ccm Eisessig wurden unter Kühlung mit 32 g Brom versetzt, dann bis zur Entfärbung erwärmt und auf Eis

gegossen wobei sich das (rohe) Bromphenylaceton als schweres, die Augen stark reizendes Oel abschied. (Aehnlich wird die Dibromverbindung und zwar in Chloroformlösung hergestellt.) Die Monobromverbindung bringt man mit alkoholischem Ammoniak unter Kühlung zusammen und lässt dann die Mischung 8—14 Tage lang stehen; darauf wird die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, $\frac{2}{3}$ des Alkohols verjagt und der Rückstand mit Salzsäure und Aether geschüttelt; alsdann ist in der wässrig-sauren Lösung eine Base $C_{32}H_{38}N_6$ vom Schmp. 225° enthalten, während der Aether drei andere Basen enthält, welche beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben: dies Gemisch erstarrt allmählich zu einer krystallinischen Masse, welche beim Verreiben mit Alkohol Krystalle von Dimethyl-

diphenylpyrazin,
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array} = C_{18}H_{16}N_2$$
, vom Schmp.

$125-126^{\circ}$ hinterlässt; aus der alkoholischen Mutterlauge fällt Wasser ein krystallinisch-blättriges Gemisch der beiden anderen Basen, von denen die eine (gelbliche Tafeln) in Benzol leicht löslich ist, bei 102° schmilzt und Dihydro¹⁾-dimethyldiphenylpyrazin, $C_{18}H_{18}N_2$, darstellt, während die andere (Blättchen) in Benzol schwer löslich ist, bei 89° schmilzt

und die Formel C_9H_9NO ($= \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ N \quad O \end{array} ?$) besitzt. Das Di-

methyldiphenylpyrazin kann man auch durch Reduction des Isonitrosophenylacetons, $C_6H_5C(NO)COCH_3$ (blättrige Krystalle²⁾), welches man nach Claisen's Methode³⁾ aus Phenylaceton, Natriumäthylat und Amylnitrit bereitet, gewinnen; letzteres wird nämlich durch Zinn und Salzsäure zu dem entsprechenden salzsauren Amidoketon $C_9H_{12}NOCl$ (Schmp. 208° u. Zerf.) reducirt, aus dem sich durch Alkali das genannte Pyrazin abscheidet. Die Isonitrosoverbindung liefert mit

¹⁾ Die Stellung der beiden Wasserstoffe am Pyrazinring ist noch ungewiss.

²⁾ Die Acetylverbindung desselben $C_{11}H_{11}NO_2$ bildet Täfelchen vom Schmp. $61-62^{\circ}$, der Benzyläther, $C_{16}H_{15}NO_2$, schmilzt bei 62° . — Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Nitrosoketon in Methylphenyldiketon, $C_6H_5COCOCH_3$, verwandelt, wodurch die Stellung des :NOH nachgewiesen ist. Aus dem Diketon wurde das Phenylhydrazon und aus diesem durch Hydroxylaminchlorhydrat das Hydrazoxim, $C_6H_5 \cdot C(N_2H C_6H_5)C(NO)CH_3$, vom Schmp. $205-206^{\circ}$ (nach v. Pechmann: Schmp. 202° ; diese Berichte 22, 2128) bereitet. Das isomere Hydrazoxim, $C_6H_5 \cdot C(NO)C(N_2H C_6H_5)CH_3$, erhält man in gelblichen Tafeln vom Schmp. 154° , wenn Isonitrosophenylaceton mit alkoholischem Phenylhydrazin auf $95-105^{\circ}$ erhitzt wird.

³⁾ Dabei tritt u. a. eine bei 209° schmelzende Verbindung $C_{34}H_{30}O_4$ auf, welche aus Alkohol in Nadeln anschießt.

Hydroxylamin das Dioxim $C_6H_5C(NO)C(NO)CH_3$ ¹⁾, welches mit Zinn und Salzsäure statt des erwarteten Diamins das Chlorhydrat eines Imidoamins $C_6H_5CH(NH_2) \cdot C(NH)CH_3$; HCl (oder $C_6H_5C(NH) \cdot CH(NH_2)CH_3$, HCl) ergab, aus dem durch Natronlauge Dimethyldiphenylpyrazin, dessen Dihydroproduct sowie Benzaldehyd und Ammoniak sich bilden. Die Base $C_{32}H_{36}N_8$ (s. o.) krystallisirt aus Aether oder Benzol in Blättchen, aus Alkohol in Nadeln, liefert die Salze $(R_3HCl)_2 \cdot 3PtCl_4 \cdot 3H_2O$ (Schmp. 228°) und $R \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$ (Schmp. 165—166°). Die Dihydrobase $C_{18}H_{18}N_2$ (s. o.) liefert ein feinnadliges Chlorhydrat, welches sich nur in salzsäurehaltigem Wasser löst, bei 104—106° schmilzt, bei 106° wieder erstarrt, dann erst bei 180—186° unter Gasentwicklung wieder schmilzt und die Salze $R_2H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ und $RHAuCl_3 \cdot H_2O$ (Schmp. 144—145°) bildet. Durch Oxydation des Dimethyldiphenylpyrazins mit Chamäleon entsteht Diphenylpyrazindicarbonsäure (aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 190°), welche das krystallinische Salz $C_{18}H_{10}N_2O_4 \cdot Ag_2$ liefert und durch Eisessig bei 150—180° in Kohlensäure und Diphenylpyrazin zerfällt.

Gabriel.

Ueber die Reduction der Phenolcarbonsäuren [2. Mitthlg.], von A. Einhorn (*Lieb. Ann.* 291, 297—304.) Wie bereits in der ersten Mittheilung (*diese Berichte* 28, Ref. 744) angedeutet worden ist, gehen die *m*-Phenolcarbonsäuren durch Natrium in amyloalkoholischer Lösung in *m*-Oxyhexamethylen-carbonsäuren über. Verf. beschreibt in vorliegender Abhandlung die *m*-Oxyhexamethylen-carbonsäure, welche auf seine Veranlassung von Franz Coblitz aus *m*-Oxybenzoesäure hergestellt worden ist. Die genannte Hydrosäure wird zweckmässiger in äthyl- (statt amylo-) alkoholischer Lösung bereitet, krystallisirt aus Essigester in Blättchen vom Schmp. 132°, giebt das Salz $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$, einen Methyl ester (Sdp. 140° bis 150° bei 14 mm), einen Aethyl ester (Sdp. 148—158° bei 14 mm) und ein Amid $C_7H_{13}O_2N$ (aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 161°), und wird als Natriumsalz (in Lösung) durch Diazobenzolchlorid in eine Verbindung $C_{19}H_{16}ON_4 (= C_7H_{12}O_3 + 2C_6H_5N_2Cl - 2HCl - 2H_2O)$ verwandelt, welche aus Alkohol in metallglänzenden, granatfarbenen Nadeln vom Schmp. 131° anschießt. Durch Natriumbichromat und Schwefelsäure wird der Aethyl ester der Hydrosäure oxydirt zu

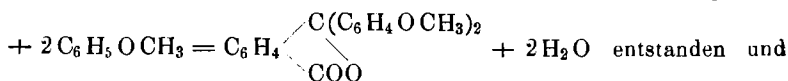
¹⁾ Schmp. 239—240°; vgl. diese Berichte 22, 2129; als benzollösliches Nebenproduct wurde ein Körper $C_{17}H_{17}N_3O_7$ in Säulen vom Schmp. 117—118° beobachtet. Durch Benzyliren des Dioxims entstehen der Dibenzyläther $C_{23}H_{23}N_3O_2$ in grossen Nadeln vom Schmp. 55—56° (ligroinleichtlöslich) und der Monobenzyläther $C_6H_5C(NOC_7H_7)C(NO)CH_3$ in feinen Nadeln vom Schmp. 155°, welche sich schwerer in Ligroin lösen und auch aus dem Benzyläther des Isonitrosophenylacetons und Hydroxylamin bereitet werden können; (letzterenfalls schmelzen sie, offenbar weil reiner, 2° höher).

m-Keto-hexamethylencarbonsäureäthylester, einer Flüssigkeit vom Sdp. 170—180° [16 mm]; aus ihm erhält man durch Stehenlassen mit Natronlauge das Salz der zugehörigen freien Säure (*diese Berichte* 22, 2184), welche ebensowenig wie ihr Ester mit Eisenchlorid sich färbt.

Gabriel.

Ueber die Wurzel von *Rumex nepalensis* Wall., von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 291, 305—312). Aus der genannten indischen Wurzel hat Verf. drei Stoffe: Rumicin, Nepodin und als Hauptbestandtheil Nepalin isolirt. Zu dem Zwecke wurde das aus dem ätherischen Extract ausgeschiedene krystallinische Product mit kalter Kaliummonocarbonatlösung behandelt, welche das Nepodin aufnimmt, das man mit Salzsäure freimacht und mit Aether auszieht; der im Alkali-monocarbonat unlösliche Rückstand giebt an siedendes Aceton Rumicin ab, während Nepalin hinterbleibt. Rumicin, $C_{15}H_{10}O_4$, bildet nach dem Umkrystallisiren mit Benzolpetroläther metallglänzende, nicht ganz so intensiv goldgelb wie die isomere Chrysophansäure erscheinende Blättchen vom Schmp. 186—188°, löst sich in Kali mit purpurrother Farbe und giebt mit Jodwasserstoff Chrysophanhydantaron (*diese Berichte* 28, Ref. 289). Nepalin, $C_{17}H_{14}O_4$ (nicht $C_{16}H_{12}O_4$ *diese Berichte* 29, 325), krystallisirt aus Eisessig in orangefarbenen mikroskopischen Nadelchen vom Schmp. 136° und liefert ein Diacetylproduct in bräunlich-gelben Krystallen vom Schmp. 181°. Nepodin, $C_{18}H_{16}O_4$, schießt aus Benzolpetroläther in grünlichgelben Prismen vom Schmp. 158° an und giebt ein Diacetylderivat in blassgelben, rhomboëdrischen Tafeln vom Schmp. 198° (unter Zerfall). Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Aether des Phenolphthaleins, von E. Grande (*Gazz. Chim.* 26, 1, 222—231). Bei der Einwirkung von Anisol auf Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht neben Anisolphthaloylsäure (*diese Berichte* 19, 2103) auch Phenolphthaleindimethyläther, und zwar als Hauptproduct des Vorganges, wenn man zu einem Gemisch von 150 g Anisol und 125 g Phtalsäureanhydrid allmählich 125 g Aluminiumchlorid hinzufügt, das Ganze drei Tage sich selbst überlässt und dann bis zur Vertreibung aller Salzsäure im Wasserbade erhitzt. Man setzt Wasser hinzu, krystallisirt die in Soda unlösliche Masse aus Alkohol um und erhält so den Phenolphthaleindimethyläther in weissen Blättchen vom Schmp. 101—102°; er ist nach der Gleichung $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$



stimmt völlig überein mit dem von v. Baeyer schon erhaltenen, aber nicht näher untersuchten Product der Methylierung von Phenolphthalein. Mit Hydroxylamin reagirt der Aether nicht; er hat also in der That

die oben bezeichnete Lactonformel (vergl. hierzu *diese Berichte* 28, 3256). Beim Erwärmen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge geht er in das aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Kaliumsalz der Dioxymethyltriphenylcarbinolcarbonsäure, $\text{K O O C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, über, welches bei der Reduction mit Zinkstaub und Kali in alkoholischer Lösung das Salz der Dioxymethyltriphenylmethancarbonsäure, $\text{H O O C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, giebt. Diese wird mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol krystallisiert; sie bildet weisse Nadeln vom Schmp. 149—150° und giebt ein aus heissem Wasser in büschelartig angeordneten Nadeln mit $3\text{H}_2\text{O}$ anschliessendes Baryumsalz. Der Dimethyläther des Phenolphtaleins lässt sich in kochender alkoholischer Lösung mit einer Lösung von Brom in Essigsäure leicht bromiren; man erhält so den aus Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 160—161° krystallisirenden Dibromphenolphtaleindimethyläther.

Foerster.

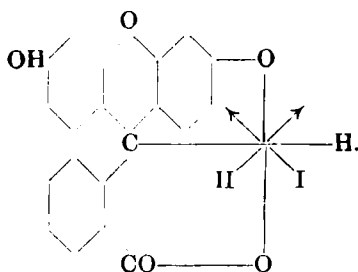
Abkömmlinge des Phenolphtaleins, von G. Errera und E. Bertè (*Gazz. Chim.* 26, 1, 264—274). Dinitrophenolphtalein (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 535 und 27, Ref. 593) lässt sich leicht darstellen, wenn man in eine warme Lösung von Phenolphtalein dessen dreifache Menge an Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45 langsam eintropfen lässt; beim Abkühlen scheidet sich der genannte Körper aus, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 197° erscheint. Eine höher nitrirte Verbindung fand sich in den Mutterlaugen nicht vor. Auch aus Tetrabromphenolphtalein kann man durch Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 auf seine heissgesättigte, alkoholische Lösung eine Nitroverbindung darstellen, das Dibromdinitrophenolphtalein, welches aus heissem Alkohol in tief gelben, mikroskopischen Prismen vom Schmp. 235—236° krystallisiert und eine gegen 145° schmelzende Diacetylverbindung liefert. Während das aus dem Dinitrophenolphtalein durch Zinn und Salzsäure entstehende Reductionsproduct wegen seiner allzugrossen Zersetzlichkeit nicht fassbar war, konnte unter den gleichen Verhältnissen aus Dibromdinitrophenolphtalein das Chlorhydrat des entsprechenden Dibromdiamidophenolphtaleins krystallisiert erhalten werden. Die zugehörige freie Base wird aus ihrer Lösung in Benzol durch Petroleumäther als gelbes, amorphes Pulver gefällt; sie löst sich in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Die Silberverbindung des Dinitrophenolphtaleins lässt sich, in Alkohol aufgeschwemmt, schon bei gewöhnlicher Temperatur methyliren; man beendigt die Einwirkung durch Erhitzen der Lösung am Rückflusskühler und behandelt nach Abscheidung des Jodsilbers die erhaltene Masse mit Natriumcarbonat; es geht Dinitrophenolphtaleinmonomethyläther mit gelber Farbe in Lösung; seine völlige Reindarstellung gelang nicht. Ungeklärt bleibt Dinitrophenolphtaleindimethyläther, welcher aus

seiner benzolischen Lösung auf Zusatz von Petroleumäther in kurzen gelben Prismen vom Schmp. 130—132° anschiesst. Durch Zinn und Salzsäure lässt er sich zu Diamidophenolphthaleindimethyläther reduciren; dieser konnte jedoch nicht krystallisirt und in einem seine Reinheit gewährleistenden Zustande erhalten werden. Foerster.

Ueber die vermeintliche Verbindung des Cyanoforns mit Jodquecksilber, von A. Longi und G. Mazzolino (*Gazz. Chim* 26, 1, 274—280). Vor Jahren fand Pfankuch, dass bei langem Erwärmen von Cyanquecksilber und Jodoform mit Alkohol auf 120° eine schön krystallisirte Verbindung entsteht, der er die Formel $2\text{CH}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{HgJ}_2$ gab; später konnte Claus (*diese Berichte* 9, 226) diesen Körper trotz vieler Versuche nicht erhalten. Es entsteht nun in der That eine Verbindung von ganz den von Pfankuch angegebenen Eigenschaften, wenn man die erwähnten Stoffe ein bis zwei Tage auf 150—155° erhitzt. Der Vorgang ist sehr verwickelt; man findet metallisches Quecksilber, ferner HCN, CO, CO_2 , CH_4 , ein isonitrilartig riechendes Oel, Aethyläther, Ameisensäure unter den Reactionsproducten, und aus den alkoholischen Laugen erhält man seidenglänzende Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in ihrem Aussehen und Verhalten die von Pfankuch beschriebene Verbindung vorstellen. Sie erwiesen sich aber bei der Analyse als nichts anderes als das längst bekannte Salz $\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches gleich dem von Pfankuch beschriebenen Körper durch Wasser allmählich unter Abscheidung von Jodquecksilber zersetzt wird.

Foerster.

Zur Constitution des Fluoresceins, von O. Kassner (*Chem.-Ztg.* 20, 3). Verf. schliesst sich der Ansicht von Fischer und Hepp (*diese Berichte* 28, 396) an, dass dem Fluorescein sowohl die Chinon-, als auch die Lactonformel zukomme, d. h. dass eine Tautomerie vorliegt. Unter Zugrundelegung der kürzlich von Claus entwickelten Theorie der »Tautomerie« würde dem Fluorescein die Formel



zukommen. Spaltung in der Richtung des Pfeiles I würde zu Lactonderivaten, in der Richtung des Pfeiles II zu Chinonderivaten führen.

Lenze.

Halogenderivate der Stearin-, Oel- und Elaïdinsäure, von M. Fileti und G. Baldracco (*Chem.-Ztg.* 20, 239). Behandelt man Oelsäure in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bei einer Temperatur unter -10° C. mit der berechneten Menge Chlor in Tetrachlorkohlenstoff unter entsprechenden Vorsichtsmaassregeln, so resultirt eine Dichlorstearinsäure vom Schmp. $36-37^{\circ}$, während unter denselben Bedingungen aus Elaïdinsäure eine Dichlorstearinsäure vom Schmp. $49-49.5^{\circ}$ entsteht. Pietrowski (*diese Berichte* 23, 2531) erhielt bei Einwirkung von Chlor auf Oelsäure ein nicht erstarrendes Oel und in analoger Weise aus Elaïdinsäure eine bei 32° C. schmelzende Dichlorstearinsäure. — Kocht man die bei 37° schmelzende Säure einen Tag lang in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge KOH am Rückflusskühler, so erhält man Monochlorelaïdinsäure vom Schmp. $26-27^{\circ}$, wie unter den gleichen Bedingungen aus der bei 49.5° schmelzenden Dichlorstearinsäure Monochlorölsäure vom Schmp. 12° entsteht. *Lenze.*

Der Entflammungspunkt von Petroleum, von C. A. Lobry de Bruyn (*Chem.-Ztg.* 20, 251—265). Verf. führt den Nachweis, dass die vielen Gefahren, welche die Handhabung des Petroleums mit sich bringt, auf die im Petroleum enthaltenen 5—8 pCt. Naphta zurückzuführen sind, und dass dieselben durch Erhöhung des gesetzlichen Flammpunktes des Petroleums auf mindestens 40° C. fast vollständig beseitigt werden können. — Die Einzelheiten der dankeswerthen Zusammenstellung s. i. Original. *Lenze.*

Ueber das Nitrohydroxylamin, von A. Angeli (*Chem.-Ztg.* 20, 176). Löst man auf 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin 3 Atome Natrium in Alkohol, filtrirt vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und versetzt die wasserhelle Lösung mit 1 Mol. Aethylnitrat, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein weisses krystallinisches Pulver ab, welches wahrscheinlich das Dinatriumsalz des bisher unbekanntem Nitrohydroxylamins ist. Seiner Entstehung nach wäre demselben die

Constitution $\text{N} \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{ONa} \\ \text{Na} \end{cases}$ oder $\text{O} \begin{cases} \text{N. ONa} \\ | \\ \text{N. ONa} \end{cases}$ zuzuschreiben. Die neue

Verbindung ist leicht löslich in Wasser; Mineralsäuren wie auch Essigsäure zersetzen sie unter Entwicklung von Stickoxyd. Die Reaction verläuft hierbei fast quantitativ nach der Gleichung $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. — Untersuchungen betr. die Einwirkung des Aethylnitrats auf Hydrazin sind vom Verf. in Angriff genommen. *Lenze.*