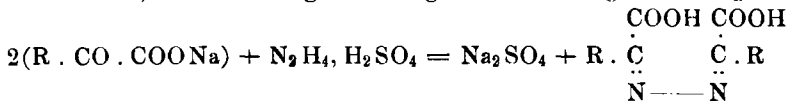


metaplumbat, $\text{PbO}_3\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, wurden durch Zersetzung mit Acetatn der Schwermetalle folgende Salze dargestellt: $\text{PbO}_3\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$, PbO_3Cu , PbO_3Pb . Die letztere Verbindung ist mit Bleisesquioxid identisch.

Freund.

Organische Chemie.

Einwirkung von Hydrazin auf die Glyoxylsäuren der aromatischen Reihe, von L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 1491—1493). Erhitzt man die Lösungen von Hydrazinsulfat mit Glyoxylsäuren bei Gegenwart zweier Moleküle Aetznatron kurze Zeit zum Kochen und säuert nach dem Erkalten wieder an, so erhält man gelbe, krystallisierte Säuren, deren Bildung nach folgender Gleichung vor sich geht:



+ $2\text{H}_2\text{O}$. Alle bisher untersuchten Säuren dieser Art enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie erst gegen 150° verlieren. Wenig höher erhitzt beginnen sie, CO_2 abzuspalten. Bei 180 — 200° ist die Abspaltung dann eine vollständige. Die dabei gebildeten Hydrazone der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{R}$ sind schön krystallisierende, zumeist gelblich gefärbte Verbindungen; die einfachsten derselben sind im Vacuum unzersetzt destillierbar. Durch Destillation bei gewöhnlichem Druck zersetzen sie sich in Stickstoff und substituierte Stilbene. Durch Erhitzen mit 15procentiger Schwefelsäure unter Druck auf 140 — 150° werden sie, mit schlechter Ausbeute, in Hydrazin und Aldehyde gespalten. Die aus Phenylglyoxylsäure erhaltene Dicarbonsäure schmilzt bei 179° und geht beim Erhitzen in Benzylidenhydrazon über, die aus *p*-Tolylglyoxylsäure entstehende Säure schmilzt bei 200° und geht durch Abspaltung von Kohlendioxyd in das bei 154° schmelzende Hydrazon des *p*-Tolylaldehyds über, welches beim Destillieren in Stickstoff und *p*-Dimethylstilben zerfällt. Anisylglyoxylsäure liefert das bei 168° schmelzende Hydrazon des Anisaldehyds.

Täuber.

Ueber die Constitution der inactiven Campholensäure, von Guerbet und A. Béhal (*Compt. rend.* 122, 1493—1496). Verff. haben neue Thatsachen beobachtet, welche ihre Auffassung der Campholensäure als Pseudocumulabkömmling unterstützen. Durch Erhitzen der Campholensäure mit Brom im geschlossenen Rohr nämlich

wird dieselbe in Xylylessigsäure ($\text{CH}_3, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{COOH}$ 1, 3, 4) umgewandelt, wonach die Campholensäure als Tetrahydroxylylessigsäure erscheint; nur die Lage der doppelten Bindung wäre noch zu bestimmen. Mit dieser Anschauung scheint freilich die Bildung von unsymmetrischer Dimethylbernsteinsäure bei der Oxydation der Campholensäure sowohl, wie auch des Campholens, im Widerspruch zu stehen. Man muss indessen mit der Möglichkeit rechnen, dass die Oxydation einer Säure, welche die für die Campholensäure aufgestellte Constitution besitzt, sehr wohl einen abnormen Verlauf nehmen könne. Macht man diese Annahme, so trägt die Bouveault'sche Campherformel den Thatsachen am besten Rechnung. Täuber.

Neue Methode zur Darstellung aromatischer Aldehyde, von L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 1543—1545). Erhitzt man Glyoxylsäuren der aromatischen Reihe mit Anilin bis zum Siedepunkte des letzteren, so findet folgende Reaction statt: $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 = \text{R} \cdot \text{CH} : \text{N C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Die so erhaltenen Homologen und Analogen des Benzylidenanilins liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure substituirte Benzaldehyde. Auf diesem Wege sind erhalten worden: Dimethylbenzaldehyd aus *m*-Xylol (Sdp. 99° bei 10 mm; Schmp. des Hydrazons 114°); Methylpropylbenzaldehyd aus Cymol (Sdp. 120° bei 10 mm; Schmp. des Hydrazons 133°); Methylvanillin aus Veratrol; die isomeren Aldehyde aus Dimethylresorcin (Schmp. 66° , Sdp. 165° bei 10 mm) und aus Dimethylhydrochinon (Schmp. 51° , Sdp. 146° bei 10 mm), die bereits von Tiemann und Parrisius beschrieben sind. Täuber.

Untersuchungen über die Chlorirung der Gallussäure, Bildung von Dichlorgallussäure und Trichlorpyrogallol, von A. Biéatrix (*Compt. rend.* 122, 1545—1548). Lässt man Chlor auf Gallussäure in wässriger Lösung einwirken, so bildet sich hauptsächlich Oxalsäure. Bei der Chlorirung der Gallussäure in alkoholischer Lösung wurden keine fassbaren Reactionsproducte erhalten. Dagegen konnten als Einwirkungsproducte von Gallussäure, die in Chloroform suspendirt ist, zwei Substanzen isolirt werden, nämlich Dichlorgallussäure, eine in Chloroform unlösliche, aus wässriger schwefliger Säure in weissen Prismen krystallisirende Substanz, die bei 190° unter Zersetzung schmilzt, und Trichlorpyrogallol, das in reinem Zustande in Chloroform schwer löslich ist und bei 178° unter Zersetzung schmilzt. Die Triacetylverbindung desselben schmilzt unzersetzt bei 125° . Täuber.

Ueber eine neue ungesättigte Säure der aliphatischen Reihe, die Isansäure, von A. Hébert (*Compt. rend.* 122, 1550—1553). Die Isanosamen, welche von einem in Loango vorkommenden Baume herrühren, enthalten neben Oelsäure und Leinölsäure eine in weissen Blättern vom Schmp. 41° krystallisirende Säure, welcher wahrschein-

lich die Formel $C_{14}H_{20}O_2$ zukommt. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Petroläther und besitzt einen charakteristischen Geruch. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und zersetzt sich theilweise bei der Destillation im Vacuum. Versuche, durch Reduction die entsprechende gesättigte Säure aus der Isansäure herzustellen, sind bisher erfolglos gewesen. Die zum Theil krystallinischen Salze sind an der Luft sehr veränderlich und nehmen bald eine röthliche Farbe an. Der dabei entstehende Farbstoff ist sehr beständig.

Täuber.

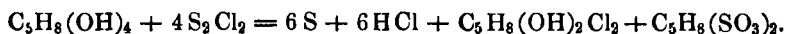
Ueber zwei Isomere des Anethols, von Ch. Moureu (*Compt. rend.* 123, 57—60). Durch Erhitzen von ortho- bezw. meta-Methoxybenzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und entwässertem propionsaurem Natrium erhält man o-Propenylanisol bezw. m-Propenylanisol, die vom Verf. als Orthoanethol und Metaanethol bezeichnet werden. Die intermediär gebildeten, ungesättigten Säuren spalten bei der Reactionstemperatur Kohlendioxyd ab; nur ein Theil findet sich unverändert in der Reaktionsmasse. Das Orthoanethol siedet unter gewöhnlichem Druck bei 220—223°, es besitzt das spec. Gew. 1.0075. Das Metaanethol siedet bei 226—229°, und hat das spec. Gew. 1.0013. Beide Verbindungen addiren in Chloroformlösung 1 Mol. Brom. Von den als Nebenproducte entstehenden Methylpropiocumarsäuren ist die Orthoverbindung bereits bekannt, die seither unbekannt Metaverbindung bildet lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 92—93.5°.

Täuber.

Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, von L. Rousset (*Compt. rend.* 123, 60—62). Lässt man Aethyloxalylchlorid bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung einwirken, so entsteht roher Naphtylglyoxylsäureäthylester, der mit Hilfe seiner krystallinischen Pikrinsäureverbindung gereinigt werden kann. Er siedet dann unter 23 mm bei 213—215°. Bei der Verseifung mit Natronlauge entsteht die schon auf anderem Wege erhaltene α -Naphtylglyoxylsäure. Dieselbe krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol und schmilzt in dieser Form bei 100°, von Krystallbenzol befreit schmilzt sie bei 107—108°. Ihr Oxim schmilzt bei 193—195° unter Zersetzung und liefert bei der Destillation im Vacuum das α -Naphtonitril. In den Mutterlaugen der Pikrinsäureverbindung des α -Naphtylglyoxylsäureäthylesters findet sich die isomere β -Verbindung, die nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden ist. Die Naphtylglyoxylsäuren liefern beim Erhitzen mit Anilin Phenylimide, indem die Ketongruppe mit der Amidogruppe unter Wasseraustritt reagirt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden diese Phenylimide in Anilin, Kohlensäure und Naphtaldehyd gespalten.

Täuber.

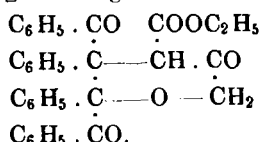
Einwirkung von Schwefelchlorür auf Pentaerythrit, von J. Bougault (*Compt. rend.* 123, 187—189). Schwefelchlorür reagiert bei 100—110° mit Pentaerythrit unter Abscheidung von Schwefel und unter gleichzeitiger Bildung eines Dichlorhydrins, $C_5H_8(OH)_2Cl_2$, und eines Schwefligsäureesters, $C_5H_8\ddot{(SO_3)}_2$. Ersteres bildet Krystalle, die bei 65° schmelzen und im Vacuum bei 150—155° sieden. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in Wasser, schwerer in Benzol und in Chloroform. Durch längeres Kochen mit wässriger Kalilauge wird Pentaerythrit regeneriert. Der Schwefligsäureester krystallisiert in Blättchen vom Schmp. 153—154° und sublimiert unzersetzt. In der Kälte ist er nur wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, dagegen löst er sich reichlich in der Wärme in denselben Lösungsmitteln. Durch Kochen mit Kalilauge oder mit verdünnten Säuren wird auch aus dieser Verbindung Pentaerythrit regeneriert. Die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Pentaerythrit scheint im Sinne folgender Gleichung stattzufinden:



Täuber.

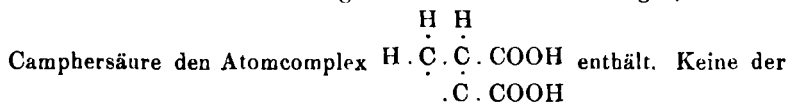
Condensation von Benzil mit Acetessigester, von F. R. Japp und G. D. Lander (*Journ. Chem. Soc.* 69, 736—748). Natriumacetessigester wirkt auf Benzil in alkoholischer Lösung im Sinne folgender Gleichung: $2C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{34}H_{28}O_6 + H_2O$. Das Reactionsproduct »Anhydrodibenzilacetessigester« krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 210—211° unter Zersetzung schmelzen. Das bei der Reaction zunächst entstehende Natriumsalz ist krystallinisch und in Benzol leicht löslich; unter geeigneten Bedingungen krystallisiert es mit Krystallbenzol. Beim Kochen des Anhydrodibenzilacetessigesters mit Alkohol und wenig concentrirter Schwefelsäure wird Aethylanhydrodibenzilacetessigester gebildet (Schmp. 197°), der bei der Verseifung mit alkoholischem Kali die zugehörige, bei 216° schmelzende Säure liefert. Mit Isobutylalkohol werden die homologen Verbindungen (Schmp. 192° bzw. 237°) erhalten. Bei der Oxydation des Anhydrodibenzilacetessigesters mittels Chromsäure in Eisessiglösung entsteht eine bei 200° unter Gasentwicklung schmelzende Säure, deren Zusammensetzung der Formel $C_{22}H_{16}O_4$ entspricht, und die ihrer Entstehung und ihrem Verhalten nach höchstwahrscheinlich Phenylidibenzoylessigsäure ist. Durch Reduction des Anhydrodibenzilacetessigesters mittels Jodwasserstoffsäure werden zwei Verbindungen erhalten, denen die Formeln $C_{28}H_{22}O_2$ (Schmp. 221°) und $C_{28}H_{22}O$ (Schmp. 187—188°) zukommen; der Rest des Acetessigesters ist somit bei der Reduction vollständig eliminiert worden. Auf Grund

seiner Bildungsweise und seines Verhaltens schreiben Verff. dem Anhydroadibenzilacetessigester folgende Constitutionsformel zu:



Täuber.

Elektrolyse des alloäthylcamphersauren Kaliums, Theil II, von J. Walker und J. Henderson (*Journ. Chem. Soc.* 69, 748—759). In einer früheren Mittheilung (*Journ. Chem. Soc.* 67, 337) ist gezeigt worden, dass als Hauptproducte der Elektrolyse concentrirter wässriger Lösungen von alloäthylcamphersaurem Kalium die Aethyläther einer einbasischen Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ und einer zweibasischen Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4$ entstehen. Bei weiterer Untersuchung hat sich ergeben, dass neben der als Allocampholytsäure bezeichneten, stark rechtsdrehenden Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ eine isomere Säure gebildet wird, die entweder nur schwach rechtsdrehend oder sogar linksdrehend ist, und die beim Erhitzen auf 200° Kohlendioxyd abspaltet und einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} liefert. Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei $120\text{—}122^\circ$ und scheint mit dem aus Camphansäure dargestellten Laurolen identisch zu sein. Als weiteres Product der Elektrolyse von alloäthylcamphersaurem Kalium ist noch eine Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ vom Schmp. 228° isolirt worden. Ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin charakterisirt sie als Ketonsäure. Verff. folgern aus ihren Beobachtungen, dass die

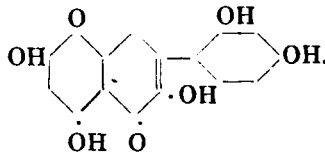


für die Camphersäure aufgestellten Formeln trägt gleichzeitig dieser Bedingung und dem Gesamtverhalten der Camphersäure vollkommen Rechnung.

Täuber.

Morin, Theil I, von H. Bablich und A. G. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 69, 792—799). Die Zusammensetzung des Morins entspricht nach den bisherigen Untersuchungen der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$. In der Alkalischmelze hat man aus dem Farbstoff bisher Resorcin und Phloroglucin erhalten; führt man die Alkalischmelze aber bei möglichst niedriger Temperatur aus, so tritt, wie Verff. beobachtet haben, an Stelle von Resorcin β -Resorcylsäure auf. Durch Bromirung des Morins in alkoholischer Lösung ist früher Tetrabrommorinäthyläther erhalten worden, und aus diesem durch Erhitzen mit Chlorzink und rauchender Salzsäure das Tetrabrommorin. Verff. haben gefunden, dass letzteres bei der Bromirung des Morins in Eisessig in guter Ausbeute direct entsteht. Das Tetrabrommorin liefert bei der Acetylirung Pentacetyltetrabrommorin, $\text{C}_{15}\text{HBr}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$,

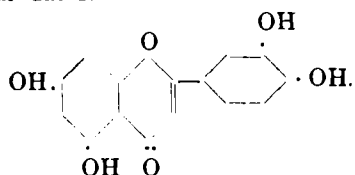
das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 192—193° krystallisirt. Bei der Methylierung des Morins entsteht als Hauptproduct ein in gelben Nadeln vom Schmp. 131—132° krystallisirender Tetramethyläther. Derselbe ist in wässrigen Alkalien unlöslich, liefert aber in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali ein Monokaliumsalz und mit Essigsäureanhydrid eine Monacetylverbindung, die farblose Nadeln vom Schmp. 167° bildet. Durch Erhitzen des Tetramethyläthers mit alkoholischem Kali auf 150—160° wird der Dimethyläther der β -Resorcylsäure (Schmp. 107—108°) und ein die Phloroglucinreaction gebendes Product erhalten. Neben dem Morintetramethyläther entsteht bei der Methylierung des Morins auch der bei 225—227° schmelzende Morindimethyläther. Die angeführten Beobachtungen zeigen, dass eine grosse Aehnlichkeit zwischen Quercetin und Morin besteht; beide enthalten fünf Hydroxylgruppen, deren eine in Orthostellung zur Carbonylgruppe steht, und beide verbinden sich mit Mineralsäuren. In der Kalischmelze giebt Quercetin Phloroglucin und Protocatechusäure, Morin liefert Phloroglucin und β -Resorcylsäure. Die Constitutionsformel des Morins dürfte daher, analog der Herzig'schen Quercetinformel, folgende sein:



Täuber.

Luteolin, Theil II, von A. G. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 69, 799—803). In einer früheren Mittheilung (*Journ. Chem. Soc.* 69, 206) ist gezeigt worden, dass dem Luteolin die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ zukommt, und dass es vier Hydroxylgruppen enthält. Bei der Methylierung wurde ein Trimethyläther erhalten und in der Kalischmelze neben Protocatechusäure eine Substanz, die für verschieden von Phloroglucin gehalten wurde, sich aber bei nochmaliger Untersuchung als Phloroglucin erwies, wie Herzig vermuthet hatte (*diese Berichte* 29, 1013). Bei der Aethylierung des Luteolins entsteht ein Triäthyläther, der in gelben Nadeln vom Schmp. 131—132° krystallisirt, in wässrigen Alkalien zwar unlöslich ist, aber beim Digeriren mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat eine Monacetylverbindung bildet. Aus diesem Verhalten ist zu schliessen, dass diejenige Hydroxylgruppe, welche der Aethylierung widersteht, sich in Orthostellung zu einer Carbonylgruppe befindet. Beim Erhitzen des Luteolintriäthyläthers mit alkoholischem Kali auf 130—140° entsteht der Diäthyläther der Protocatechusäure. Der für Acetyluteolin früher angegebene Schmp. (213—215°) wird der abweichenden Angabe Herzig's

gegenüber aufrecht erhalten. Die angeführten Beobachtungen machen folgende Formel für das Luteolin wahrscheinlich:

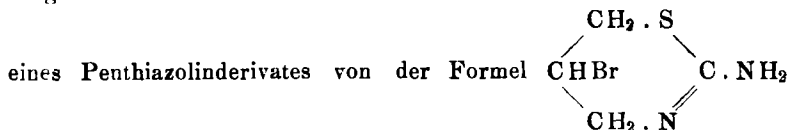


Täuber.

m-Dichlorbenzol, von F. D. Chattaway und R. C. T. Evans (*Journ. Chem. Soc.* 69, 848—851). Löst man Acetanilid in etwa 30 proc. Essigsäure und fügt zu der auf 80° erwärmten Lösung unter beständigem Umrühren Chlorkalk, der mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt ist, allmählich hinzu, so bildet sich zunächst 1,4-Chloracetanilid, weiter 1,3,4-Dichloracetanilid und endlich ein öliges Additionsproduct der letzteren Verbindung mit unterchloriger Säure. Löst man dieses Additionsproduct in der doppelten Menge Alkohol, so tritt starke Erwärmung und Aldehydentwicklung ein und es bleibt nahezu reines Dichloracetanilid zurück. Durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 110—120° wird die Acetylgruppe abgespalten. Um die Amidogruppe in dem entstandenen Dichloranilin durch Wasserstoff zu ersetzen, löst man dasselbe in der 5fachen Menge Alkohol auf, fügt conc. Salzsäure und unter beständiger Kühlung pulverförmiges Natriumnitrit hinzu. Die Reaction verläuft ziemlich glatt, sodass man leicht mehr als 50 pCt. des angewandten Acetanilids an Dichlorbenzol erhält.

Täuber.

Halogenadditionsproducte substituierter Thiosinnamine, von A. E. Dixon (*Journ. Chem. Soc.* 69, 851—854). Vor Kurzem (*diese Berichte* 29, Ref. 138 f.) ist gezeigt worden, dass das von Maly dargestellte Thiosinamindibromid als das bromwasserstoffsäure Salz



aufzufassen sei, und dass diese Verbindung nicht nur durch Einwirkung von Brom auf Allylthiocarbamid, sondern auch durch Wechselwirkung von Dibrompropylthiocarbimid mit Ammoniak gebildet werde. Es sollte nun untersucht werden, inwieweit substituierte Allylthiocarbamide durch Brom in Penthiazolinderivate umgewandelt werden. Dabei zeigte sich zunächst, dass Allylphenylthiocarbamid nicht in der erwarteten, die Orthotolylverbindung aber in normaler Weise zu reagiren scheint. Die Fortsetzung der Versuche aber wurde überflüssig, da von Gadamer (*Arch. Pharm.* 233, 646) eine Arbeit erschien, die sich mit dem gleichen Gegenstande beschäftigt, und aus welcher hervorgeht, dass alkylsubstituierte Allylthiocarbamide leicht

Brom aufnehmen und dabei Producte liefern, die zwar von Gadamer als Bromadditionsproducte aufgefasst werden, die aber nach ihren Eigenschaften zweifellos Penthiazolinderivate sind. Täuber.

Acidyl-Thiocarbimide, Thioharnstoffe und Harnstoffe, von A. E. Dixon (*Journ. Chem. Soc.* 69, 855—869). Die früher (*diese Berichte* 28, Ref. 916 und 29, Ref. 84) mitgetheilte Darstellungsmethode der Acidylthiocarbimide, die in der Umsetzung der betreffenden Säurechloride in benzolischer Lösung mit Bleisulfocyanat besteht, ist neuerdings auf die Chloride der Propionsäure, Isobuttersäure und Phenyllessigsäure angewandt worden. Die Ausbeuten überstiegen zu meist 90 pCt. der theoretischen. Die erhaltenen Thiocarbimide sind hellgelb, von stechendem Geruch und werden durch Erhitzen mit Wasser zersetzt unter Bildung von Sulfocyan säure; durch ammoniakalische Silberlösung oder alkalische Bleilösung werden sie entschwe felt. Sie vereinigen sich mit primären und secundären Aminen unter Bildung von substituirten Thiocarbamiden, die in alkoholischer Lösung durch Silbernitrat in die entsprechenden Harnstoffe übergeführt wer den. Folgende Substanzen werden beschrieben: Propionylphenylthiocarbamid, $C_2H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, glänzende Prismen, die bei $129-130^\circ$ ohne Zersetzung schmelzen. Mit Silbernitrat ent steht daraus Propionylphenylcarbamid. Propionyl-*o*-Tolylthio carbamid, feine Nadeln vom Schmp. $86-87^\circ$. Propionyl-*p*-Tolylthiocarbamid, weisse Nadeln, Schmp. 128° . Propionylmethyl phenylthioharnstoff, $C_2H_5 \cdot CO \cdot N : C(SH) \cdot N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$, Prismen, Schmp. $68-69^\circ$. Propionylphenylthiosemicarbazid, $C_2H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Propionylthiocarbimid und Phenylhydrazin, weisse Prismen, Schmp. $155-156^\circ$. Isobutyrylphenylthiocarbamid, $(CH_3)_2 : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, lange Prismen vom Schmp. 129° . Isobutyryl-*o*-Tolylthiocarbamid, kurze, weisse Nadeln vom Schmp. $136-137^\circ$. Der mittels Silbernitrat daraus erhaltene Harnstoff schmilzt bei $134-135^\circ$. Isobutyryl-*p*-Tolylthiocarbamid schmilzt bei $134-135^\circ$, Isobutyryl- α -Naphtylthiocarbamid bei 168° . Phenacetylphenylthiocarbamid bildet weisse Prismen vom Schmp. $109-110^\circ$; der entsprechende Harnstoff krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. $168-169^\circ$. Phenacetyl-*o*-Tolylthiocarbamid bildet Prismen vom Schmp. $149-150^\circ$, der daraus erhaltene Harnstoff seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 162° . Phenacetyl-*p*-Tolylthiocarbamid krystallisirt in Blättchen vom Schmp. $150-151^\circ$, der entsprechende Harnstoff in Nadeln vom Schmp. 189° . Phenacetylphenylbenzylthioharnstoff, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N : C(SH) \cdot N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, krystallisirt in mikro skopischen Prismen vom Schmp. 128° . Alle aufgeführten Verbindun-

gen sind ganz oder nahezu unlöslich in Wasser; die disubstituirten Thiocarbamide werden durch Erwärmen mit alkalischer Bleilösung oder durch ammoniakalische Silberlösung in der Kälte entschwefelt, während die trisubstituirten unter diesen Bedingungen nicht verändert werden.

Täuber.

Neue Untersuchungen über die Umwandlungen der α -Aldoxime in Nitrile, von G. Minunni und D. Vassallo (*Atti Acc. d. Lincei, Rend.* 1896, I. Sem. 270—272; *Gazz. Chim.* 26, 1, 456—465). Ebenso wie die Benzoyl- oder die Acetylverbindung des α -Benzaloxims in einer bei -10° mit Chlorwasserstoffgas gesättigten ätherischen Lösung im geschlossenen Gefäss nach einiger Zeit glatt in Benzaldehyd übergeht (*diese Berichte* 26, Ref. 52), so geben unter den gleichen Bedingungen auch die Benzoylverbindungen der α -Aldoxime von *m*-Nitrobenzaldehyd, Cuminaldehyd, Anisaldehyd, Furfuraldehyd und Propylaldehyd glatt die zugehörigen Nitrile. Während also die β -Oxime durch Natriumcarbonat in Nitrile übergehen, erleiden die α -Oxime ganz allgemein durch ätherische Salzsäure dieselbe Umlagerung, welche bisher als allein kennzeichnend für die Synaloxime betrachtet wurde.

Foerster.

Einwirkung des Chlors auf Benzoylnitrocarbazon, von M. Lamberti-Zanardi (*Gazz. Chim.* 26, 1, 289—293). Benzoylnitrocarbazon lässt sich leicht chloriren, wenn man in seine am Rückflusskühler siedende Lösung in Chloroform nach Zusatz einer Spur Jod Chlor einleitet, nach beendigter Einwirkung das Chloroform abdestillirt, den Rückstand mit Alkalicarbonat, Wasser und Alkohol wäscht und schliesslich aus siedendem Eisessig krystallisirt. Man erhält so das Benzoylnitrochlorbenzol in kleinen, gelblichen Nadeln vom Schmp. $257-258^{\circ}$, welche in Benzol und Toluol ziemlich leicht, in Alkohol und Petroleumäther wenig löslich sind. Durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift man die Benzoylverbindung; man fällt mit Wasser und krystallisirt aus Benzol das Nitrochlorcarbazon um, welches gelbe, dünne, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. $285-286^{\circ}$ bildet und durch Essigsäureanhydrid bei 6stündigem Erhitzen auf $170-180^{\circ}$ in Acetylnitrochlorcarbazon übergeht. Das rohe Reactionsproduct wird mit Alkali und Wasser andauernd gewaschen, getrocknet und in Benzol gelöst; nach 2stündigem Kochen dieser Lösung über Thierkohle erhält man die reine Verbindung in weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. $205-206^{\circ}$. Diese Chlorabkömmlinge des Nitrocarbazon's ähneln in jeder Hinsicht dem Bromnitrocarbazon und seiner Benzoyl- bzw. Acetylverbindung (*diese Berichte* 26, Ref. 197), mit denen sie hinsichtlich ihrer Constitution übereinstimmen dürften. Vergl. auch *diese Berichte* 29, Ref. 292.

Foerster.

Ueber die Herstellung aliphatischer Senföle und ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff, von G. Ponzio (*Gazz. Chim.* 26, 1, 323—327). Hofmann hat gezeigt, dass es zur Erzielung guter Ausbeuten an Senfölen nach seinem Verfahren nothwendig ist, [auf zwei Moleküle entstehender Thiocarbaminsäure an Quecksilberchlorid nicht eine Molekel, wie es auf den ersten Blick nöthig erscheinen möchte, sondern zwei Molekeln anzuwenden. Die zweite Molekel dieses Salzes dient dazu, den bei der Zersetzung des thiocarbaminsäuren Quecksilbers frei werdenden Schwefelwasserstoff zu binden. Der Grund, aus welchem der Schwefelwasserstoff die Ausbeuten an Senfölen bei obigem Vorgange vermindert, liegt nun, wie Verf. zeigt, darin, dass er, entgegen den bisher hierüber bestehenden Literaturangaben, ohne Schwierigkeiten Senföle in Schwefelharnstoffe zu verwandeln vermag, wenn man diese eine Zeit lang mit Wasser kocht und dabei das Gas hindurchleitet. Demgemäss liess sich auch in einer ganzen Anzahl von Fällen nachweisen, dass bei Anwendung von 1 Mol. HgCl_2 bei dem Hofmann'schen Verfahren nur höchstens 40 v. H. der theoretischen Ausbeute an noch dazu unreinen Senfölen stets neben reichlichen Mengen der betr. Schwefelharnstoffe gewonnen wurden, während bei Anwesenheit von 2 Mol. HgCl_2 leicht eine Ausbeute von 90 v. H. an reinem Senfölen zu erhalten waren, ohne dass sich eine Spur von Schwefelharnstoff bildete. Bei dieser Gelegenheit wurden neu dargestellt: Heptylsenfölen, eine farblose Flüssigkeit, welche unter 732.9 mm Quecksilberdruck bei 238° siedet, und Diheptylschwefelharnstoff, welcher aus Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmp. 58—59° krystallisirt.

Foerster.

Ueber das Mononitril der Camphersäure und die Atomumlagerungen des Isonitrosocamphers, von G. Oddo und G. Leonardi (*Gazz. Chim.* 26, 1, 405—423). Die früher (*diese Berichte* 26, Ref. 446) unvollkommen beschriebene, bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Isonitrosocamphersäure entstehende Verbindung hat sich bei näherer Untersuchung als Camphersäuremononitril zu erkennen gegeben, welches sich durch eine eigenthümliche Umlagerung $\text{C}_8\text{C}_{14} \begin{matrix} \text{CNOH} \\ \text{CO} \end{matrix} = \text{C}_8\text{C}_{14} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ bildet. Diese erfolgt ebenfalls, wenn man unter Kühlung 3 g Phosphorpentachlorid oder 5 g Phosphortrichlorid bei Gegenwart von etwas Ligroin mit 3 g Isonitrosocampher versetzt, nach beendigter Reaction vorsichtig mit Wasser zersetzt, den Niederschlag in Soda löst, mit Salzsäure fällt und aus Wasser umkrystallisirt. Es entwickelt sich bei dem Vorgange Salzsäure, und es entsteht zunächst das ölige Chlorid, $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COCl} \end{matrix}$, welches, wenn man durch zu starke Kühlung das Entweichen der Salzsäure verhindert, diese zu einem Chlorimid bindet und dann auf Wasserzusatz nur zur Ent-

stehung von Campheraminsäure Veranlassung giebt. Das Nitril bildet sich aus Isonitrosocampher auch, wenn man 4.5 g desselben mit 1 g Soda, wenig Wasser und 4.5 g Essigsäureanhydrid schüttelt und dann 3—4 Stunden im Wasserbade erwärmt. Zieht man nach geschehenem Durchschütteln das Gemisch sofort mit Aether aus, so erhält man statt des Mononitrils der Camphersäure sein Anhydrid, $\text{CN} \cdot \text{C}_8\text{H}_{14}\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_{14}\text{CN}$. Dieses entsteht neben der genannten Säure auch bei der Einwirkung des Acetylchlorids (5 g) auf Isonitrososampher (9 g), welche man in ätherischer Lösung am Rückflusskühler vor sich gehen lässt; das Anhydrid (Schmp. 171—173°) kann man auf Grund seiner Löslichkeit in Aether von der Säure trennen und krystallisiert es dann aus Alkohol um. Das Mononitril der Camphersäure schmilzt bei 151—152° und unterscheidet sich von dem isomeren Isonitrosocampher dadurch, dass es in Alkalien farblos löslich ist, und kein Campherchinon giebt. Dass ihm die angegebene Constitution zukommt, folgt daraus, dass es eine einbasische Säure ist, als solche einen Methyläther vom Schmp. 41—42° und einen Aethyläther vom Schmp. 22—24° bildet, und dass der Körper durch rauchende Salzsäure in ein Gemisch aus Camphersäure und Campherimid, durch Schwefelsäure nur in letzteres übergeht. Lässt man einen Strom trocknen Chlorwasserstoffs auf die ätherische Lösung des Nitrils einwirken, so fällt eine chlorhaltige, krystallinische Verbindung aus, welche ein krystallisiertes Platin- bezw. Goldsalz giebt und die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ hat. Sie geht ebenso wie ihre Salze unter dem Einfluss des Wassers glatt in Campheraminsäure, durch Alkalien in das ursprüngliche Nitril über und ist kürzlich auch von Hoogewerff und van Dorp (*diese Berichte* 29, Ref. 96), durch Behandeln von β -Campheraminsäure mit Acetylchlorid dargestellt worden. Die von

diesen Forschern aufgestellte Formel $\text{C}_8\text{H}_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{C} : \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ > \text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right.$ stimmt

zu der Thatsache, dass der Methyläther des Camphersäuremononitrils mit trockner Salzsäure keine Umlagerung erleidet, da ihm das bewegliche Wasserstoffatom fehlt. Reducirt man das in Rede stehende Nitril mit Natrium und Alkohol, leitet dann Salzsäuregas ein, filtrirt das Kochsalz ab, dampft ein und krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz von Ligroin um, so schießen büschelartige Nadeln des Chlorhydrats der β -Aminocampholsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ an. Das Chlorhydrat schmilzt bei 268—270° und spaltet dabei Wasser und Salzsäure ab, indem es in die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right. > \text{NH}$ übergeht, welche aus Ligroin in prismatischen Krystallen vom Schmp. 228 bis 230° anschießt. Man kann somit aus der Campherreihe zu cyclischen, stickstoffhaltigen Verbindungen gelangen. Dem beschriebenen

Uebergang des Isonitrosocamphers in Camphersäuremononitril ist derjenige in Campheraminsäure an die Seite zu stellen. Derselbe vollzieht sich nach Claisen und Manasse mit Hülfe siedender, starker Salzsäure, er kann aber auch herbeigeführt werden, wenn man 3 g Isonitrosocampher mit 3 g einer mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnten Schwefelsäure auf 61° erhitzt und dann die Masse alsbald mit Wasser verdünnt. Behandelt man die Campheraminsäure nun weiter mit Schwefelsäure, so geht sie in Campherimid über, sie ist daher als Zwischenproduct bei der von Angeli (*diese Berichte* 26, 58) beschriebenen Umlagerung des Isonitrosocamphers in Campherimid anzusehen.

Foerster.

Einwirkung der Salpetersäure auf aliphatische Aldehyde, von G. Ponzio (*Gazz. Chim.* 26, 1, 423 — 425). Aehnlich wie auf Ketone (*diese Berichte* 27, Ref. 890 und 28, Ref. 555) wirkt heisse 20 procentige Salpetersäure auch auf aliphatische Aldehyde ein; es entsteht zunächst ein Isonitrosoaldehyd, welcher dann einerseits in den entsprechenden Ketoaldehyd und Hydroxylamin, andererseits in einen Dinitrokohlenwasserstoff sich umwandelt. Während die Ketoaldehyde ihrer Unbeständigkeit wegen bei diesem Vorgange nicht fassbar sind, sondern alsbald in Fettsäuren übergehen, kann ihre Entstehung doch aus dem Vorhandensein von Hydroxylamin geschlossen werden. Die um 1 C-Atom ärmeren Dinitrokohlenwasserstoffe konnten neben Hydroxylamin als Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Oenanthol und Isovaleraldehyd nachgewiesen werden, und die Entstehung des Dinitropropans aus Normalbutyraldehyd mittels Salpetersäure hat schon Chancel nachgewiesen. Isobutyraldehyd aber giebt keine derartige Umsetzung, da ihm die zur Bildung des Isonitrosoaldehyds nothwendige Gruppe CH_2COH fehlt.

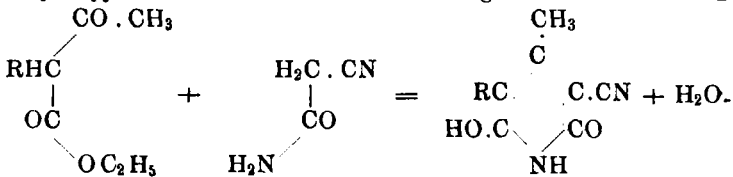
Foerster.

Ueber die Maleinsäuresabkömmlinge einiger Amine der Fettreihe, von A. Piutti und E. Giustiniani (*Gazz. Chim.* 26, 1, 431 bis 440). Giustiniani hatte (*diese Berichte* 25, Ref. 332) eine durch Destillation von saurem äpfelsaurem Methylamin entstehende Verbindung als Methylfumarimid angesprochen, weil die aus ihr durch verdünntes Alkali entstehende, für Methylfumaraminsäure gehaltene Säure $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_3$ vom Schmp. 149° durch stärkeres Alkali in Methylamin und Fumarsäure zerlegt wird. Körner und Menozzi aber stellten später (*diese Berichte* 27, Ref. 402) aus Dimethylasparagin durch Jodmethyl und Kali eine von jener ganz verschiedene Methylfumaraminsäure vom Schmp. 208° dar. Die Versuche der Verff. haben diesen Widerspruch aufgeklärt. Zunächst gelang es nicht, aus dem durch mehrstündiges Erhitzen von Fumarsäure mit absolutem Alkohol auf 110° dargestellten Fumarsäuremonoäthyläther mittels Methylamin eine Fumaraminsäure zu gewinnen; es entstand vielmehr die durch ihr schönes Kupfersalz (+ $2\text{H}_2\text{O}$) gekennzeichnete Methylasparagin-

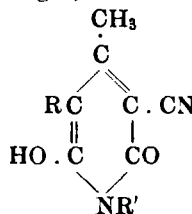
säure vom Schmp. 133 — 134°. Als aber 1 Mol. Maleinsäureanhydrid in ganz wasserfreiem Benzol und 1 Mol. Methylamin in absolutem Alkohol gelöst und beide Lösungen mit einander gemischt wurden, entstand unter Wärmeentwicklung die von Giustiniani beschriebene Säure $C_5H_7NO_3$ vom Schmp. 149°, welche also Methylmaleinsäure ist. Die irrige Auffassung ihrer Natur entstand dadurch, dass sie in der That beim Verseifen mit starker Kalilauge glatt in Fumarsäure übergeht; verseift man sie aber mit Barytwasser, so giebt sie reine Maleinsäure. Beim Erhitzen geht die Säure in die früher als Methylfumarimid beschriebene Verbindung vom Schmp. 90 — 92° über, welche nunmehr als Methylmaleinimid erkannt ist. In ganz derselben Weise wurden die früher (a. a. O. und *diese Berichte* 22, Ref. 244) aus sauren äpfelsauren Salzen von Aminen erzeugten und als Abkömmlinge der Fumarsäure angesehenen Verbindungen sämtlich als Abkömmlinge der Maleinsäure erkannt, indem sie unmittelbar aus deren Anhydrid hervorgehen, und wenn sie statt mit Kalilauge, mit Barytwasser verseift werden, wieder in Maleinsäure übergeführt werden können.

Foerster.

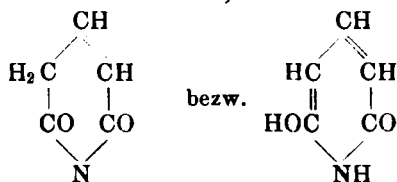
Synthesen von Pyridinverbindungen aus Keton säureäthern mittels Cyanessigäther bei Gegenwart von Ammoniak oder Aminen, von J. Guareschi (*Atti Acc. R. d. Scienze di Torino* 1895/96, Sonderabdruck). Setzt man zu Acetessigäther oder seinen Homologen Ammoniak, so entstehen neben einander ein β -Amidocrotonsäureäther, $CH_3C(NH_2):CR.CO_2C_2H_5$ und ein β -Ketonamid, $CH_3.CO.CH.R.CONH_2$. Versetzt man die ammoniakalische Lösung des letzteren mit Cyanessigäther, so geht dieser zunächst in Cyanacetamid über, und dieses vereinigt sich dann mit jenem zu einer vom Dihydropyridin sich ableitenden Verbindung nach der Gleichung



Aehnliche Vorgänge spielen sich ab, wenn man statt des Ammoniaks primäre aliphatische Amine auf gleiche Molekeln von Ketonäther und Cyanessigäther einwirken lässt; es entstehen dann am Stickstoff alkylirte Verbindungen, welche als nach der Formel



constituirt gedacht werden. Diese Auffassung leitet Verf. davon her, dass er, angesichts des ausgesprochen saueren Gepräges aller dieser Verbindungen, sich genöthigt sieht, in ihnen eine Hydroxylgruppe anzunehmen. Die neuen Verbindungen unterscheiden sich von den früher (*diese Berichte* 26, Ref. 450 u. 943) vom Verf. mit Hülfe von Cyanessigäther dargestellten Pyridinabkömmlingen durch ihre grosse Oxydationsfähigkeit; schon an der Luft färben sie sich im gelösten oder feuchten Zustande leicht blau oder grün, so dass man sie vielfach zweckmässig im luftverdünnten Raum krystallisirt; durch Eisenchlorid werden sie alle violett gefärbt; diejenigen der neuen Verbindungen, welche vom Acetessigäther selbst sich herleiten, also die Gruppe $\cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})$: enthalten, geben mit Kaliumnitrit eine gelbgrüne und beim Erhitzen mit Bromwasser eine violette oder rothe Färbung, während die Abkömmlinge substituirtter Acetessigäther diese Veränderungen nicht erleiden. Die in Rede stehenden Körper entstehen sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Stoffe, die in Wechselwirkung treten sollen, in wässriger Lösung sich selbst längere Zeit überlässt oder sie andauernd mit einander schüttelt. Falls die neben dem Ketonamid entstehenden Amidocrotonsäureäther schwer löslich sind, wie diejenigen aus Methyl- oder Aethylacetessigester, werden sie abfiltrirt und erst das Filtrat mit Cyanessigäther versetzt. Es krystallisiren dann nach einiger Zeit die Ammoniumsalze der entstandenen Körper aus, oder es lassen sich diese durch Salzsäure aus der Lösung abscheiden, um dann durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol vollends gereinigt zu werden. Da die Verbindungen als Abkömmlinge des Glutaconimids,



angesehen werden können, so lässt sich ihre Benennung vereinfachen, wenn man sie auf dieses zurückführt. Aus Acetessigäther, Cyanessigäther und Ammoniak entsteht das krystallisirte Ammoniumsalz des Cyanmethylglutaconimids, welches aus Alkohol in kleinen Krystallen anschiesst, bei 300° zu verkohlen beginnt, und ein mit $4 \text{H}_2\text{O}$ in Prismen oder Tafeln anschliessendes Na-Salz, ein aus langen Nadeln bestehendes Ba-Salz ($+ 7 \text{H}_2\text{O}$), ein gelbes, schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes Cu-Salz ($+ 7 \text{H}_2\text{O}$), ein unlösliches Ag-Salz und ein sehr beständiges Cuprammoniumsalz ($+ 4 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$) giebt. Wahrscheinlich ist diese Verbindung dieselbe, welche Held bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetylcyanessigäther erhielt. Methylcyanmethylglutaconimid, aus Methylacetessigäther,

schmilzt bei 270—272° und giebt schön krystallisirte, wasserfreie Salze mit NH₄, Na, Ba, Ag. Aethylcyanmethylglutaconimid, aus Aethylacetessigäther, schmilzt bei 234—235° und giebt gleich der vorigen Verbindung zwei Kupfersalze, von denen das eine aus der Lösung des NH₄-Salzes durch Kupferacetat ausfällt und auf einen Rest der Säure 1 Atom Cu enthält, während das andere aus der conc. Lösung des Na-Salzes durch Kupfersulfat abgeschieden wird und das normale Kupfersalz mit 1 Cu auf 2 Säurereste darstellt. Methylcyanglutaconmethylimid, aus Acetessigäther, Cyanessigäther und Methylamin, krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 285°; Methylcyanglutaconäthylimid (Schmp. 242°) krystallisirt aus Alkohol und giebt ein mit 2H₂O in seidglänzenden Nadeln anschliessendes Ba-Salz. Methylcyanglutaconallylimid krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 222°. Methylcyanmethylglutaconmethylimid, aus Methylacetessigäther, Cyanessigäther und Methylamin, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 264—265°. Verdünnte Eisenchloridlösung färbt seine Lösung zunächst blau, und dann fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher bei 235° unter Zersetzung schmilzt und vielleicht C₉H₉N₂O₂.O₂N₂H₉C₉ ist. Versuche mit Benzoylessigäther haben u. A. zur Darstellung eines Phenylcyanglutaconimids (Schmp. 280—282°) geführt und sollen noch fortgesetzt werden.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Theer- und Erdöl-Destillate und über die Theorie der Erdölbildung, von Fr. Heusler (*Z. angew. Chem.* 1896, 288—292 und 318—321). Bei Versuchen, eine Reaction zu finden, welche die Entfernung des Thiophens aus den Braunkohlentheerölen gestattet, ergab sich, dass wasserfreies Aluminiumchlorid siedendes Thiophen unter Bildung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff in ein schwefelhaltiges, in Benzol lösliches Harz verwandelt, während dabei Aluminiumsulfid bezw. Aluminiumsulfochlorid sich bildet. Diese Reaction gestattet nun, den Gesamtschwefelgehalt des Braunkohlentheeröls in nicht flüchtige Verbindungen überzuführen; das Aluminiumchlorid aber führt ausserdem, wie sich weiter zeigte, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in hochsiedende Schmieröle über, und zwar so vollständig, wie es durch Schwefelsäure nicht annähernd zu erreichen ist. In ganz derselben Weise wirkt wasserfreies Aluminiumchlorid auf Schiefertheeröle ein. Die Ausführung der Reaction geschieht in beiden Fällen so, dass man das zu reinigende Oel zum Sieden bringt und nun allmählich 5—6 v. H. seines Gewichtes an wasserfreiem Aluminiumchlorid hinzusetzt, wobei zuerst die Umformung der Aethylene, dann die Entschwefelung vor sich geht. Man gießt, nachdem man noch 1/2 Stunde nach Zusatz des Aluminiumchlorids gekocht hat, das erkaltete Oel vom aus-

geschiedenen Harz ab und destillirt das Oel im Wasserdampfstrom, welcher ein von Schwefel und Aethylenen ganz freies Gemisch von Benzolen, Naphtenen und Paraffinen übertreibt, während ein dickflüssiges Oel zurückbleibt, welches nach Reinigung mit Aetzkalk unter vermindertem Druck destillirt wird; es gehen schwefelfreie Schmieröle über. Aus der bei 100—110° siedenden Fraction des Braunkohlentheeröls konnte so z. B. ein unter 25 mm Quecksilberdruck bei 200—270° übergehendes Schmieröl erhalten werden. Während bei Braunkohlen- und Schiefertheerölen angesichts des grossen Verbrauchs an Aluminiumchlorid die beschriebene Reaction keine technische Bedeutung hat, dürfte eine solche ihr in hohem Grade bei der Entschwefelung des Erdöles zukommen, da es in diesem Falle noch nicht 1 v. H. des zu reinigenden Oeles an Aluminiumchlorid bedarf, um den gewünschten Zweck zu erreichen. Wenngleich das Ohioerdöl kein Thiophen enthält, wird es dennoch von Aluminiumchlorid von seinem Schwefelgehalt bis auf weniger als 0.02 v. H. befreit; da andererseits dieses Erdöl keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthält, welche condensirt würden, so erhält man, wenn man nach der Entschwefelung das Oel vom Harz abgiesst, mit Natronlauge vom Schwefelwasserstoff befreit und mit Wasserdämpfen übertreibt, fast ohne Verlust schwefelfreies Erdöl. Die Schwefelwasserstoffentwicklung einer Petroleumprobe beim Kochen mit einem Körnchen Aluminiumchlorid ist ein sicheres und einfaches Erkennungsmittel von Schwefel im Petroleum. Während Benzol nicht vollständig durch Aluminiumchlorid in der Siedehitze vom Thiophen befreit werden kann, da die Reactionstemperatur nicht hoch genug liegt, können Rohxylyl und Rohcumol mit 0.6 bezw. 3 v. H. an Aluminiumchlorid völlig von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Inden oder Cumaron) und von den Homologen des Thiophens befreit werden. Man hat somit im Aluminiumchlorid (nicht aber in anderen wasserfreien Chloriden) ein sehr bequemes Mittel, die gesättigten Kohlenwasserstoffe in den mannigfachsten Kohlenwasserstoffgemischen zu entfernen und zu bestimmen. Die Beobachtungen des Verf. lassen nun eine interessante Ergänzung der Engler'schen Theorie der Erdölbildung zu. Das von Engler durch Druckdestillation von Fischthran dargestellte Kohlenwasserstoffgemenge enthält so viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe, dass es nicht dem Ohioöl, sondern einem Schiefertheeröl entspricht. Durch Aluminiumchlorid aber kann man es in ein Gemenge leichter siedender Grenzkohlenwasserstoffe und schwer siedender Schmieröle verwandeln, also in Producte, welche als wesentliche Bestandtheile des Erdöls bekannt sind. Verf. ist daher zu der Ansicht gelangt, dass die Bildung des Erdöls in zwei Abschnitten verlaufen ist, von denen der erste zu einem dem Oel aus bituminösen Schiefen ähnlichen Producte führte und von Engler durch Druckdestillation von Fetten

nachgeahmt wurde, während im zweiten Abschnitt dieses Oel eine mit sehr geringer Geschwindigkeit verlaufende, daher nicht ganz vollständige Aenderung erfuhr, ähnlich der durch Aluminiumchlorid in kurzer Zeit bewirkten. Ist nun das Erdöl durch weitere Umwandlung eines dem Schiefertheeröl ähnlichen Oeles entstanden, so ist die vom Verf. gemeinsam mit Nefgen gemachte Beobachtung von grossem Interesse, dass ebenso wie im Braunkohlentheer auch im schottischen Schiefertheer Naphtene vorkommen. Dadurch würde die Schwierigkeit beseitigt sein, welche bisher die Erklärung der Entstehung der Naphtene im Erdöl bereitet hat.

Foerster.

Der färbende Körper des indischen Farbstoffes »Tesu«, von J. J. Hummel und W. Cavallo (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 11). Der gelbe Farbstoff »Tesu« besteht aus den getrockneten Blüten von *Butea frondosa*. Sie färben selbst wenig; erst beim Kochen mit Säuren entwickelt sich ein lebhaftes Färbvermögen, indem das Glycosid der Blüten gespalten wird. Der wässrige Auszug der Blüten wurde mit Schwefelsäure gekocht, dann mit Aether ausgeschüttelt und die dahinein übergehende Substanz aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt. So wurde in der Ausbeute 1 v. H. eine in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 217° krystallisirende Verbindung $C_{15}H_{14}O_5$ erhalten.

Foerster.

Die Oxydation der Terpene an der Luft, von C. T. Kingzett (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 51). Wird irgend ein Terpen bei Gegenwart von Wasser durch Luftsauerstoff oxydirt, so entsteht immer Wasserstoffsperoxyd, und in das Wasser geht ein pechartiger, sehr bitter schmeckender Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ über. Destillirt man die aus russischem Terpentinöl so erhaltene wässrige Lösung, so geht eine kleine Menge eines hellgelben, schnell an der Luft dunkel werdenden Oels über von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$; ein Theil desselben siedete bei $180-205^{\circ}$. Im Oel selbst entsteht ein nicht flüchtiges, harziges Oxydationsproduct $C_{10}H_{14}O_2$. Bei diesen Oxydationen wird allem Anschein nach der Terpenring nicht aufgespalten; das früher dabei vielfach beobachtete Auftreten von Essigsäure rührt von Verunreinigungen der Terpene her; reine Terpene ergaben niemals Essigsäure bei der Oxydation mit Wasser und Luft.

Foerster.

Ueber Formaldoxim, von W. R. Dunstan und A. L. Bossi (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 55). Wird ein Gemisch molekularer Mengen von Formaldehyd und Hydroxylamin in wässriger Lösung zusammengebracht und dann alsbald mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung fractionirt destillirt, so erhält man das Formaldoxim CH_2NOH als eine farblose, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. $84-85^{\circ}$, die zu krystallisiren nicht gelang; es polymerisirt sich leicht beim Stehen in der Kälte. Durch

kalte concentrirte Salzsäure wird es in Formaldehyd und Hydroxylamin zurückzerlegt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren erfolgt nach Umlagerung in Formamid Spaltung in Ameisensäure und Ammoniak. Mit wässrigem Alkali oder beim Verbrennen zerfällt Formaldoxim in Wasser und Blausäure. Es giebt ein beim Erhitzen explodirendes Natriumsalz und reducirt in der Hitze die Lösungen von Silber, Gold, Kupfer und Quecksilber. Leitet man trockenen Chlorwasserstoff in die trockene, ätherische Lösung des Formaldoxims, so entsteht ein Chlorhydrat, welches aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in prismatischen Krystallen vom Schmp. 136° anschießt und die Formel $(\text{CH}_2\text{NOH})_3\text{HCl}$ hat; auch ein entsprechend zusammengesetztes Bromhydrat (Schmp. 120°) und ein Jodhydrat können dargestellt werden. Mischt man Essigsäureanhydrid zu der ätherischen Lösung des Formaldoxims und läßt die Lösung verdunsten, so erhält man ein krystallines Acetylformaldoxim vom Schmp. 133° , für welches die in Eisessiglösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung die Formel $(\text{CH}_2\text{NOC}_2\text{H}_3\text{O})_3$ ergab; auch eine recht beständige Benzoylverbindung vom Schmp. 168.5° konnte krystallisiert erhalten werden.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die Amidverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe, von W. A. Tilden und J. H. Millar (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 59). Nitrosylchlorid wirkt in ätherischer Lösung auf die aromatischen Amine meist als das Chlorid der salpetrigen Säure, seltener auch chlorirend ein. So werden Anilin, Parachloranilin und *p*-Nitranilin in die entsprechenden Diazamidobenzole, *o*- und *m*-Nitranilin in die Diazochloride, und Methyl- und Dimethylanilin, sowie Diphenylamin in die Nitrosoverbindungen verwandelt. α - und β -Naphthylhydrazide gehen durch Nitrosylchlorid in Diazoimide über (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 318 und 28, Ref. 646.)

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptylchlorid [Berichtigung], von F. St. Kipping (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 60). Die früher vom Verf. (*diese Berichte* 27, Ref. 597) gemachte Angabe über Entstehung eines Ketons $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ aus Heptylchlorid durch Einwirkung von Aluminiumchlorid erwies sich insofern als irrig, als sich dieses als Parahexyltoluol $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ herausstellte, welches aus versehentlich in das Reaktionsgemisch hineingerathenem Toluol und Heptylchlorid entstanden ist. Die als $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6$ früher formulirte Säure erwies sich als Terephtalsäure. Das Oxim des genannten Ketons zeigte beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° eine Umlagerung in Heptylparatoluidin $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (Schmp. $78-79^{\circ}$).

Foerster.

Ueber β_2 -Dimethylglutarsäure, von W. Goodwin und W. H. Perkin jun. (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 64). α -Bromisovaleriansäure-

methyläther wird durch alkoholisches Kali in Dimethylacrylsäure verwandelt, welche aus Petroleumäther in Nadeln vom Schmp. 69° krystallisirt und $\alpha\beta$ -Dibromisovaleriansäure, $(\text{CH}_2)_2\text{CBrCHBrCO}_2\text{H}$ vom Schmp. $108-110^{\circ}$ giebt. Ihr Aethyläther (Sdp. 155°) giebt in alkoholischer Lösung mit Natriummalonsäureester Dimethylpropantricarbonsäureäthylester: $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, vom Sdp. 203° (60 mm Druck). Die freie Dimethylpropantricarbonsäure krystallisirt aus Wasser in Prismen vom Schmp. 175° und zerfällt bei 200° in Kohlensäure und β_2 -Dimethylglutarsäure, welche aus Wasser in Blättern vom Schmp. 100° krystallisirt und mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid vom Schmp. 124° giebt. Die Säure verhält sich also insofern der Campfersäure ähnlich, als ihr Anhydrid höher schmilzt als die Säure selbst.

Foerster.

Constitution des Glycocolls und seiner Abkömmlinge, von G. Sakurai (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 90—94). Verf. glaubt, sämtliche chemischen Eigenschaften des Glycocolls und seiner Abkömmlinge besser und einheitlicher durch Annahme der Ringformel $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{NH}_3$

$\text{OC} \cdot \text{O}$ als nach dergewöhnlich ihm ertheilten Formel $\text{H}_2\text{NCH}_2\cdot\text{COOH}$ darstellen zu können. Demgegenüber bemerkt J. Walker (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 94—95), dass in wässriger Lösung des Glycocolls unzweifelhaft eine Carboxylgruppe vorhanden sein müsse, was aus der Höhe seiner Dissociationsconstanten und derjenigen seiner Abkömmlinge zu folgern sei.

Foerster.

Abkömmlinge des Azo-*p*-Kresols, von R. Meldola und F. Southerden (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 118—119). Paratoluolazoparacresolacetat ergab bei der Reduction mit Zink und Essigsäure als einzig fassbares Product Acetparatoluid und bei der Behandlung mit Brom wird es einfach bromirt ohne Abspaltung der Azogruppe (vergl. diese Berichte 28, Ref. 181). Benzolazoparakresolacetat giebt beim Bromiren ein Dibrombenzolazoparakresol, welches, aus Eisessig und dann aus Alkohol krystallisirt, gelbbraune, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 168° giebt. *p*-Chlorbenzolazoparakresol krystallisirt aus Alkohol und Benzol meist in flachen, orangegelben Nadeln vom Schmp. 153° und giebt eine Acetylverbindung vom Schmp. 120° . Brom wirkt auf die letztere lediglich bromirend, Salpetersäure nitrirend, indem eine gelbe, unkrystallisirbare Verbindung entsteht; irgend eine Nitroverbindung von Anilin oder Amidokresol, welche eine Aufspaltung der Azogruppe angezeigt hätte, wurde bei der Nitrirung nicht erhalten.

Foerster.

Ueber Metaazoverbindungen, von R. Meldola und E. S. Hanes (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 140—144). In Verfolg der früheren

Versuche (*diese Berichte* 27, Ref. 595) wurde weiter nach leicht zugänglichen Metaazoverbindungen gesucht. Metanitrobenzolazo- α -naphthylamin lässt sich wegen seiner geringen Löslichkeit in Alkohol und wegen der Bildung harziger Producte mit nur geringer Ausbeute in Metanitrobenzolazo- α -naphthalin verwandeln, welches tiefrothe Prismen vom Schmp. 127—128° giebt. Es löst sich leicht in Alkohol und Benzol mit orangerother, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, auf Wasserzusatz in Roth übergehender Farbe. Versuche von Metanitrobenzolazo- β -naphthylamin die Amidogruppe in der üblichen Weise durch Wasserstoff zu ersetzen, führten nur zu Metanitrobenzolazo- β -naphtol. Es wurden daher Versuche mit dem einfacheren Metanitroamidoazobenzol angestellt. Diese Verbindung wird am vortheilhaftesten erhalten, wenn man zunächst Metanitroanilin diazotirt und durch Anilin bei Gegenwart von Natriumacetat in *m*-Nitrodiazamidobenzol überführt. Dies lässt man nun nach erfolgter Reinigung zwei oder drei Tage mit verdünnter Salzsäure stehen, verstärkt dann allmählich die Salzsäure und erhitzt schliesslich das Ganze bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf 80—90°; man erhält so 30 v. H. des angewandten Metanitranilins in rohem *m*-Nitroamidobenzol, während aus der salzsauren Mutterlauge viel *m*-Nitranilin zurückgewonnen werden kann. Das Nitroamidoazobenzol löst man zur Reinigung unter Zusatz von conc. Salzsäure in heissem Alkohol, filtrirt die erkaltete Lösung, fällt mit Ammoniak und krystallisirt aus Alkohol und Toluol um. Die Verbindung schmilzt bei 212—213°, ist in verdünnten, wässrigen Säuren unlöslich und giebt eine in orangefarbenen Blättchen krystallisirende Acetylverbindung vom Schmp. 166—167°. Metanitroamidoazobenzol giebt, wenn es in starker Schwefelsäure diazotirt und dann auf Wasserzusatz mit Jodkalium behandelt wird, ein aus Alkohol in ockerfarbenen Nadeln krystallisirendes *m*-Nitro-*p*-jodazobenzol (Schmp. 123—124°). Fügt man zu der Lösung des diazotirten *m*-Nitroamidoazobenzols Brom, so fällt ein bald erstarrendes rothes Perbromid aus, welches durch Ammoniak in das in weissen Nadeln krystallisirende *m*-Nitro-*p*-azimidoazobenzol vom Schmp. 80° übergeht. Auch *m*-Nitrobenzolazophenol konnte in der üblichen Weise aus der Amidoverbindung dargestellt werden; es schießt aus Toluol in tief orangerothern Krystallen vom Schmp. 159° an, während Noelting diesen zu 146—147° angiebt (*diese Berichte* 20, 2998). Mit verhältnissmässig geringer Ausbeute erhält man stets auch hier nach der üblichen Diazoreaction das Metanitroazobenzol, welches dunkel-orangerothe Nadeln vom Schmp. 82—83° bildet. Die Nitrogruppe dieser Verbindung liess sich bisher nicht ohne gleichzeitige Aufspaltung der Azogruppe reduciren, so dass ein Metaamidoazobenzol nicht darstellbar war.

Foerster.

Die Reduction der Chloride organischer Säuren, von W. H. Perkin jun. und J. J. Sudborough (*Proc. Chem. Soc.* 1894, 216). Aldehyde und Alkohole können leicht und in befriedigender Ausbeute hergestellt werden, wenn man Säurechloride in feuchter ätherischer Lösung mit Natrium reducirt. Es wurden bisher nach diesem Verfahren Normalbutyrylchlorid und Isovalerylchlorid in die zugehörigen Aldehyde und Alkohole, Benzylchlorid in Benzylalkohol und *o*-Toluychlorid in *o*-Tolylalkohol, übergeführt.

Foerster.

Ueber Sulfocamphylsäure II, von W. H. Perkin jun. (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 23). Wird das Kaliumsalz der Sulfocamphylsäure (*diese Berichte* 27, Ref. 594) mit Phosphorpentabromid behandelt, so entsteht ein Sulfobromid $C_8H_{12}(SO_2Br).COOH$, welches aus verdünntem Methylalkohol in Prismen vom Schmp. 152° krystallisirt. Erhitzt man es etwas höher, so entweicht Schwefeldioxyd, und der schwarze Rückstand giebt an Petroleumäther die nach der Gleichung $C_8H_{12}SO_2Br.COOH = C_8H_{12}BrCOOH + SO_2$ entstandene Säure ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ameisensäure in farblosen Krystallen vom Schmp. $130-132^\circ$ erhalten wurde und durch alkoholisches Kali in eine ungesättigte Säure $C_8H_{11}COOH$ (Schmp. 105°) übergeführt werden kann. Wird Sulfocamphylsäure mit Alkalien geschmolzen, so entstehen zwei isomere ungesättigte Säuren von der Formel $C_8H_{11}COOH$, welche durch Krystallisation kaum zu trennen sind, leicht aber auf Grund der Thatsache, dass das Ammoniumsalz der einen Säure bei 80° durch Wasser leicht gespalten wird, das der anderen bei dieser Temperatur aber unverändert bleibt. Die erstere Säure schmilzt bei 148° und ist schon von Kachler (*Lieb. Ann.* 169, 133) erhalten worden; sie wird durch Brom unter Bromwasserstoffentwicklung in die Säure $C_8H_{10}Br_3COOH$ (Schmp. 178°) verwandelt. Die zweite jener beiden Säuren schmilzt bei 108° und wird auch durch Brom, jedoch ohne dass Bromwasserstoff entweicht, angegriffen. Sie ist vielleicht mit der vorerwähnten Säure $C_8H_{11}COOH$ vom Schmp. 105° trotz der vorläufig noch bestehenden Nichtübereinstimmung der Schmelzpunkte identisch.

Foerster.

Ueber die Goldsalze des Aconitins, von W. R. Dunstan und H. A. D. Jowett (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 27). Wie schon kurz in *diesen Berichten* 28, 1382 erwähnt, haben Verff. ihre früher bezüglich der Goldsalze des Aconitins gemachten, von Freund und Beck (*diese Berichte* 27, 724) bezweifelten Beobachtungen bei Wiederholung der Versuche vollauf bestätigt gefunden. Das von ihnen als α -Verbindung bezeichnete Goldsalz, welches Freund und Beck als ein Trihydrat ansprechen, verliert beim Erhitzen viel weniger Wasser, als dann erforderlich wäre, und lässt sich auch aus wasserfreiem Aceton krystallisirt erhalten. Das dritte von Freund und Beck erhaltene Salz (Schmp. 135°), welches diese Forscher für ein Alkoholat

des Aconitin-Goldsalzes ansehen, haben Verff. auch darzustellen versucht. Sie erhielten freilich nur eine unscharf zwischen 145° und 152° schmelzende Verbindung, welche beim Trocknen einen für ein Alkoholat zu geringen Gewichtsverlust erlitt; sie halten sich nach diesem Versuch zu der Ansicht berechtigt, dass es sich um ihr β -Gold-salz handle, dem etwas Alkohol nur äusserlich anhänge. Foerster.

Ueber eine durch Oxydation von π -Dibromcampher entstehende Bromcamphersäure, von F. St. Kipping (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 33—34). π -Dibromcampher (*diese Berichte* 28, Ref. 644) vom Schmp. 152 — 153° wird bei mehrstündigem Kochen mit starker Salpetersäure theilweise oxydirt, und nach dem Abkühlen scheiden sich auf Wasserzusatz ein krystalliner Körper und ein Oel ab. Das letztere ist ein Gemenge von unzersetztem π -Dibromcampher und einem Nitrobromcampher, welcher von dem bekannten Nitrobromcampher verschieden ist, aus einem Gemenge von Chloroform und Petroleumäther in Nadeln vom Schmp. 133 — 134° krystallisirt und in wässrigen Alkalien, nicht aber in Wasser löslich ist. Das krystalline Reactionsproduct ist eine Bromcamphersäure, welche bei 217° schmilzt. Von dem bei 215 — 216° schmelzenden Wreden'schen Bromcamphersäureanhydrid ist sie ganz verschieden und isomer mit der kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 140) vom Verf. aus diesem Anhydrid dargestellten *w*-Bromcamphersäure. Sie geht beim gelinden Erwärmen mit Acetylchlorid in ihr sehr schön krystallisirendes Anhydrid vom Schmp. 155 — 156° über, und wird durch Erwärmen mit Kalilauge in eine syrupartige, in Wasser lösliche, gesättigte Säure, vermuthlich eine Oxysäure, verwandelt. Foerster.

Ueber die Hydrolyse der Maltose durch Hefe, von G. H. Morris (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 46—47). Die von E. Fischer (*diese Berichte* 27, 2985 und 3479) beobachtete Spaltung der Maltose durch Hefe hat Verf. auch erhalten können, als er lufttrockene und zerriebene feuchte Hefe anwandte, durch feuchte lebende Hefe aber konnte, sowohl als reine Froberg-Hefe als auch als Brauerhefe genommen wurde, keine Spur Dextrose aus Maltose erzeugt werden. Trockene Hefe vermag auch Stärke zu verflüssigen und Dextrose aus Stärke hervorzubringen. Foerster.

Untersuchungen über isomere Umlagerungen. IV. Die Aethylbenzolsulfonsäuren, von G. T. Moody (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 47—48). In Fortsetzung früherer Versuche (*diese Berichte* 26, Ref. 606 und 27, Ref. 591) hat Verf. die Sulfonirung des Aethylbenzols untersucht und dazu zunächst das Aethylbenzol des Handels sulfonirt und dann aus dem gereinigten Natriumsalz dieser Sulfosäure durch Hydrolyse wieder den Kohlenwasserstoff dargestellt. Das so im Zustande völliger Reinheit dargestellte Aethylbenzol vom Schmp. 135° gab

beim Sulfoniren sowohl mit Chlorsulfonsäure als auch mit Schwefelsäure stets und ausschliesslich *p*-Aethylbenzolsulfonsäure, unterscheidet sich also ganz wesentlich vom Methylbenzol, welches *o*- neben *p*-Sulfonsäure giebt. Aethylbenzol-*p*-sulfonsäure giebt ein gut gekennzeichnetes Ba-Salz, welches im Gegensatz zu der Angabe von Sempotowski (*diese Berichte* 22, 2662) sich als wasserfrei erwies. Das Na-Salz enthält $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , das Chlorid schmilzt bei 12° , das Amid krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in 6-seitigen Platten vom Schmp. 110° . Führt man Aethylbenzol in *p*-Bromäthylbenzol über und sulfonirt dieses, so entstehen *p*-Bromäthylbenzol-*o*-sulfonsäuren, deren schwer lösliches Ba-Salz, $+ 3H_2O$, in langen, glänzenden Blättern krystallisirt und deren Na-Salz auch gut krystallisirt. Wird letzteres mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt, so erhält man das mit $1 H_2O$ krystallisirende Na-Salz der Aethylbenzol-*o*-sulfonsäure; ihr Chlorid ist ölig, ihr Amid schmilzt bei 97° , und die durch Verseifung des Chlorids mit Wasser bei 140° erhaltene freie Säure bildet zerfliessliche Prismen. Wird sie im Strome trockener Luft auf 100° erhitzt, so geht sie schnell und ohne dass mehr als eine Spur von Schwefelsäure frei wird, in Aethylbenzol-*p*-sulfonsäure über.

Foerster.

Ueber β -Aethylnaphtalinsulfonsäuren; über ein Zwischenstadium bei der isomeren Umlagerung, von A. Lapworth (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 49—52). Armstrong und Amphlett haben, als sie eine Lösung von β -Aethoxynaphtalin in Schwefelkohlenstoff mit Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelten, zwei β -Aethoxynaphtalinmonosulfosäuren erhalten, von denen die eine, in geringerer Menge entstehende, sich als 2.3'-Aethoxynaphtalinsulfosäure erwies, während das Hauptproduct für die isomere 2.1'-Säure gehalten wurde; diese geht bei blosser Erwärmen auf dem Wasserbade mit grosser Leichtigkeit in die 2.3'-Säure über. Die Annahme bezüglich ihrer Constitution liess sich jetzt dadurch bestätigen, dass man die 2.1'- β -Naphtolsulfonsäure äthylirte; es wurde dabei die früher als 2.1'-Aethoxynaphtalinsulfosäure angesprochene Säure erhalten. Diese ist gekennzeichnet durch das in kurzen, monosymmetrischen Prismen krystallisirende Chlorid vom Schmp. 93° , das nadelförmige Amid, Schmp. 165° und das in prächtigen, orthorhombischen Prismen auftretende Anilid vom Schmp. 158° . Nitriert man das Kaliumsalz der 2.1'- β -Aethoxynaphtalinsulfosäure, so erhält man eine Mononitrosulfonsäure, welche aus Salpetersäure in glänzenden Nadeln anschiesst, deren auch aus 2'1-Aethoxysulfochlorid erhältlich Chlorid bei 155° , und deren Amid bei 173.4° schmilzt. Die 2.3'- β -Aethoxynaphtalinsulfosäure ist durch ein in Nadeln oder Tafeln krystallisirendes Chlorid vom Schmp. 107.5° , ein Amid vom Schmp. 183° und ein kleine Prismen vom Schmp. $152—153^\circ$ bildendes

Anilid gekennzeichnet. Wird ihr Kaliumsalz nitriert, so erhält man hier statt der freien Nitrosäure alsbald deren schwer lösliches Kaliumsalz; das Chlorid der Nitro-2.3'-äthoxynaphtalinsulfosäure bildet Tafeln vom Schmp. 146°, das Amid glänzende Prismen oder Nadeln vom Schmp. 218°. Bromirt man die 2.3'-Säure, so entsteht 1-Brom-2.3'- β -äthoxynaphtalinsulfosäure, welche man auch als einziges Sulfonierungsproduct bei Behandlung von 1-Brom-2-äthoxynaphtalin (Schmp. 66°) mit Chlorsulfonsäure erhält. Ihr in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz ist isomorph mit den Kaliumsalzen, welche sich vom β -Naphtol oder β -Methoxynaphtol ableiten; ihr Chlorid krystallisirt in Tafeln vom Schmp. 131—132°, ihr Amid in kleinen, pyramidalen Krystallen vom Schmp. 191°. Wird die Weinberg'sche 2.2'- β -Naphtolsulfosäure äthylirt, so entsteht 2.2'-Aethoxynaphtalinsulfosäure, deren Chlorid (Schmp. 103°) rhombische oder monokline Tafeln bildet, deren Amid bei 172° schmilzt, und deren Anilid (Schmp. 153°) in grossen, monoklinen Pyramiden krystallisirt.

Die β -Methoxynaphtalinsulfosäuren sind von Percival (*diese Berichte* 24, Ref. 723) schon untersucht. Es zeigte sich, dass die von ihm aufgefundene, in Lösung unbeständige Sulfosäure nicht die 2.1'-Säure ist, da diese in Lösung ganz beständig ist; aller Wahrscheinlichkeit nach war die 2.1-Säure die unbeständige, zumal auch die 2.1- β -Naphtolsulfosäure in Lösung sehr leicht hydrolysiert wird. Da aber auch aus dem Methoxynaphtalin die 2.1'-Säure und die 2.3'-Säure beim Sulfoniren entstehen, so treten hier gleichzeitig 3 Sulfonierungsproducte auf. Die 2.1'-Methoxynaphtalinsulfosäure giebt ein in grossen, monoklinen Tafeln oder Prismen krystallisirendes Chlorid vom Schmp. 135°, ein Amid vom Schmp. 153° und ein in Tafeln anschliessendes Anilid vom Schmp. 196°. Die 2.3'-Methoxynaphtalinsulfosäure ist durch ein in Prismen vom Schmp. 93° anschliessendes Chlorid, ein Amid vom Schmp. 199° und ein in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 79—80° krystallisirendes Anilid gekennzeichnet. Die Chloride der vorbeschriebenen Sulfosäuren geben, für sich oder mit Phosphorpentachlorid destillirt, keine Chlornaphtole, sondern erleiden Zersetzung oder weitere Chlorirung.

Bei Versuchen, aus β -Aethoxynaphtalin β -Aethoxynaphtalindisulfosäuren bei gewöhnlicher Temperatur herzustellen, wurde ein schwer entwirrbares Säuregemisch erhalten; die einzige in einigermaassen erheblicher Menge daraus abzuschheidende Disulfosäure gab schlecht gekennzeichnete Salze, aber ein aus Benzol in grossen durchsichtigen, monoklinen Krystallen mit $1\frac{1}{3}$ Mol. Krystallbenzol und vom Schmp. 51° anschliessendes Chlorid, welches ohne Benzol bei 10° schmelzende Tafeln bildet; das Amid schmilzt bei 253—254°, das Anilid bei 127°. Um die Natur dieser Säure festzustellen,

wurde 2.1'- und 2.3'-Sulfochlorid in warmer Chloroformlösung mit Chlorsulfonsäure sulfonirt. Die dabei aus dem 2.1'-Sulfochlorid entstehende Disulfosäure lässt sich auch aus der 2.1'.3'- β -Naphtoldisulfosäure (*diese Berichte* 24, Ref. 707) durch Aethyliren erhalten, sie hat also die Constitution $\text{OC}_2\text{H}_5 : \text{SO}_3\text{H} : \text{SO}_3\text{H} = 2.1'.3'$ und ist von der in Rede stehenden Disulfosäure verschieden, da ihr Chlorid in monoklinen Prismen vom Schmp. 158° krystallisirt. Die aus dem 2.3'-Sulfochlorid erhaltene Disulfosäure ist nun dieselbe, welche oben beschrieben ist. Da nach dem Voraufgehenden in ihr die zweite Sulfogruppe nicht die 1'-Stellung einnehmen kann, ist es wahrscheinlich, dass sie in die 1-Stellung tritt, dass also obige Säure die 2.1.3'- β -Aethoxynaphtalindisulfosäure ist. Angesichts der Entstehung dieser Säure unmittelbar aus Aethylnaphtalin würde aber folgen, dass Aethoxynaphtalin bei der Sulfonirung zuerst in 2.1- β -Aethoxynaphtalinsulfosäure übergeht. In der That wurde nun gefunden, als β -Aethoxynaphtalin in einer schwachen Kältemischung mit Chlorsulfonsäure behandelt wurde, dass nichts als 2.1- β -Aethoxynaphtalinsulfosäure entstand; liess man aber das Reactionsproduct nur 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bestand es zumeist aus der 2.1'-Säure und daneben aus wenig 2.3'-Säure. Bei diesen Säuren haben wir also eine stufenweise isomere Umlagerung, indem die 2.1'-Säure als ein Zwischenglied auf dem Uebergange der 2.1-Säure in die 2.3'-Säure anzusehen ist. Das Chlorid der 2.1- β -Aethoxynaphtalinsulfosäure bildet lange Nadeln vom Schmp. 115—116°, das Amid monokline Prismen vom Schmp. 158° und das Anilid grosse monokline Pyramiden vom Schmp. 187°. Durch Salpetersäure oder Brom wird die Sulfogruppe leicht herausgespalten. Schliesslich wurde aus 2.3.3'- β -Naphtoldisulfosäure (*diese Berichte* 24, Ref. 707) durch Aethyliren zum Vergleich noch 2.3.3'- β -Aethoxynaphtalindisulfosäure dargestellt; ihr in schlecht gekennzeichneten Tafeln krystallisirendes Chlorid schmilzt bei 121°. Foerster.

Einige Aether der Fleischmilchsäure, von P. Frankland und J. Henderson (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 54—55). Es wurden eine Anzahl Aether der Fleischmilchsäure (*diese Berichte* 26, Ref. 804) dargestellt und ihre physikalischen Eigenschaften ermittelt, die Ergebnisse sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt, in welcher die Dichte d und das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ sich auf + 15° beziehen.

	Sdp.	d	$[\alpha]_D$
Fleischmilchsäuremethyläther . .	134—145°	1.1017	— 6.86°
Fleischmilchsäureäthyläther . . .	152—154°	1.0414	— 8.66°
Acetylfleischmilchsäuremethyläther	170—171.5°	1.0957	— 43.41°
Acetylfleischmilchsäureäthyläther .	179.5—180.5°	1.0527	— 41.47°
Benzoylfleischmilchsäureäthyläther	154—155.5°	1.1164	+ 22.22°

(15 mm).

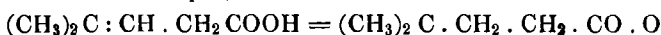
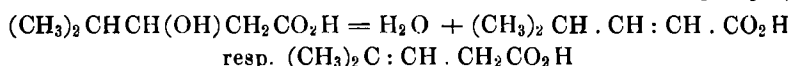
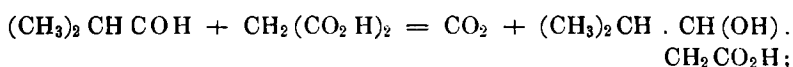
Diese Werthe werden mit denen, welche für die Aether der activen Glycerinsäure erhalten wurden (*diese Berichte* 27, Ref. 137 und 138), verglichen; bezüglich der einzelnen Punkte dieses Vergleiches sei auf die Abhandlung selbst verwiesen.

Foerster.

Neue vom Campher sich ableitende isomere Sulfochloride, von F. St. Kipping und W. J. Pope (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 57). Bei der Darstellung von activen Camphersulfochloriden (*diese Berichte* 26, Ref. 541 und 27, Ref. 643) entsteht eine Anzahl von Nebenproducten, von denen Verff. jetzt zwei isomere Sulfochloride, $C_{10}H_{14}Cl \cdot SO_2Cl$, abgeschieden haben, welche beide optisch inactiv sind und vorläufig als Chlorcamphensulfochloride bezeichnet werden. Das α -Chlorcamphensulfochlorid bildet grosse durchsichtige Krystalle und schmilzt nicht sehr scharf bei $83 - 84^\circ$; wird es nach dem Schmelzen schnell abgekühlt, so liegt der Schmp. bei $86 - 87^\circ$; das entsprechende Amid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen Tafeln vom Schmp. $161 - 162^\circ$ und ist in Wasser nur wenig löslich. Wird das α -Dichlorcamphensulfochlorid kurze Zeit auf $160 - 170^\circ$ erhitzt, so entsteht in reichlichen Mengen ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges α -Dichlorcamphen, $C_{10}H_{14}Cl_2$, vom Schmp. $72 - 73^\circ$. β -Chlorcamphensulfochlorid ist im Ausgangsmaterial in viel geringerer Menge vorhanden als die α -Verbindung und in allen Lösungsmitteln noch leichter löslich als diese; schon in kaltem Petroleumäther vom Sdp. $30 - 40^\circ$ ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen durchsichtigen Tafeln vom Schmp. $77 - 78^\circ$, welche gelinde in der Mutterlauge erhitzt, ihre Durchsichtigkeit verlieren. Durch Ammoniak geht das Chlorid in das aus verdünntem Alkohol in Tafeln vom Schmp. $156 - 157^\circ$ krystallisirende Amid über, und giebt beim Erhitzen auf 160° Schwefeldioxyd ab, dabei entsteht ein angenehm riechendes Oel neben ein wenig einer krystallisirten Verbindung.

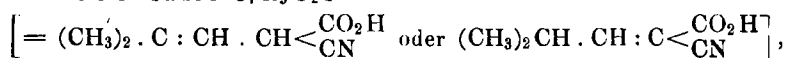
Foerster.

Ueber die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Malon- und Cyanessigsäure, von L. Braun (*Monatsh. Chem.* 17, 207—224). I. Werden 150 g Isobutyraldehyd mit 150 g Malonsäure, 68 g Eisessig und 7 g Essigsäureanhydrid unter einem Ueberdruck von 760 mm 60—70 Stunden lang auf 100° erhitzt und das Product (A) alsdann wiederholt fractionirt, so gewinnt man 90 g eines bei $203 - 220^\circ$ destillirenden Oeles: dasselbe besteht aus Isocaprolacton, sowie $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -Isohexensäure, welche sich mit Dampf abblasen lassen, sowie aus β -Oxyisocapronsäure, welche nicht mit Wasserdampf flüchtig ist. Wenn man das Product (A) im Vacuum bei 100° destillirt, so gehen nur Spuren der ungesättigten Säuren, dagegen als Hauptantheil die Oxyssäure über. Die genannten Körper sind gemäss folgenden Gleichungen entstanden:



und besitzen folgende Eigenschaften: β -Oxyisocaproensäure ist ein stark saures, wasser- und ätherlösliches Oel, liefert das krystallisirte Salz $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Ag}$, giebt bei der Destillation $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -Isohexensäure, welche letztere grösstentheils in Isocaprolacton übergeht. Isocaprolacton, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, siedet bei 95° resp. 207° unter 20 resp. 760 mm Druck. $\alpha\beta$ -Isohexensäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CHCO}_2\text{H}$, wird dadurch von der gleichzeitig entstandenen $\beta\gamma$ -Säure befreit, dass man das Gemenge nach Fittig mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch die $\beta\gamma$ -Säure in das Lacton umgelagert wird. Die $\alpha\beta$ -Säure ist ein Oel vom Sdp. 211 — 212° , liefert die krystallisirten Salze $\text{A}_2\text{Ca} + 7\text{aq}$ und A Ag , giebt mit Brom $\alpha\beta$ -Dibromisocaproensäure (aus Schwefelkohlenstoff in Krystallen vom Schmp. 127°) und wird, wie die angegebene Constitutionsformel verlangt 1) in alkalischer Lösung durch Chamäleon zu einer nicht in Oxylacton umwandelbaren Dioxysäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (aus Aether-Petroleumäther in Nadelchen vom Schmp. 108°) oxydirt, und 2) durch Bromwasserstoff in ein Hydrobromid (β -Bromisocaproensäure, Oel) verwandelt, welches durch Kochen mit Wasser und Soda kein Lacton, sondern einen Kohlenwasserstoff (Isopropyläthylen, isolirt als $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$, vom Sdp. 74 — 76° bei 20 mm Druck) liefert.

II. Cyanessigsäure (100 g) und Isobutyraldehyd (90 g) vereinigen sich, wenn man sie 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, zu einer Nitrilsäure $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$

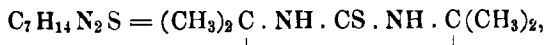


welche aus Aether-Petroläther in Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 87 — 88° anschießt (Ausbeute 60 g), sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln löst, durch Kali in Isobutyraldehyd, Ammoniak, Malonsäure, etwas Kohlensäure und eine flüchtige Säure [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$?] zerfällt, die krystallisirten Salze $(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2\text{Ca} + 5\text{aq}$ und $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N Ag}$ liefert und kein Brom addirt. Bei 164 — 170° zerfällt die Nitrilsäure in Kohlensäure und ein Nitril $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ (wohl $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$) vom Sdp. 166° resp. 65° bei 760 resp. 20 mm Druck, welches ein Dibromid $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}$ in Krystallen vom Schmp. 30° liefert und beim Verseifen mit Kalilauge ein Gemisch von β -Oxysäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, und von $\beta\gamma$ -ungesättigter Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ergibt; letztere liess sich durch verdünnte Schwefelsäure glatt in Isocaprolacton verwandeln.

Zur Constitution der Monoäthyl- β -Resorcylsäure, von G. Gregor (*Monatsh. Chem.* 17, 225—228). Im Anschluss an seine frühere Arbeit (*diese Berichte* 28, Ref. 30) hat Verf. aus dem Kalisalz der Monoäthyl- β -resorcylsäure, $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)CO_2H$, durch Jodäthyl den zugehörigen Ester, $C_{11}H_{14}O_4$ (farblose Nadeln vom Schmp. 45°) bereitet; derselbe giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; er löst sich auch nicht in verdünnter Kalilauge, woraus zu schliessen ist, dass in seinem Moleküle kein intactes Phenolhydroxyl, sondern die desmotope Form als Carbonyl enthalten ist. Die freie Monoäthyl- β -resorcylsäure ist offenbar analog constituirt, denn unter dieser Annahme erklärt es sich, weshalb sie nicht oder sehr schwierig zweifach äthylirt werden kann.

Gabriel.

Ueber das sogenannte Carbothiacetonin, von Johann Heilpern (*Monatsh. Chem.* 17, 229—244). Die verschiedenen, sich widersprechenden Angaben von Hlasiwetz, Heintz und Städeler haben den Verf. veranlasst, die Einwirkungsproducte des Schwefelkohlenstoffs auf Aceton bei Gegenwart von Ammoniak aufs Neue zu untersuchen. Dabei hat sich ergeben, dass die genannten Forscher sämmtlich nicht den reinen Schwefelkörper in Händen gehabt und dadurch die abweichenden Angaben gemacht haben. Der betreffende Schwefelkörper hat nämlich die Formel



(Pinakolylsulfoharnstoff), welcher durch Oxydation mit Chamäleon

in Acetonylharnstoff $\left[\alpha\text{-Oxyisobutylharnstoff}^1 \right)$, $\begin{matrix} (CH_3)_2C-NH \\ | \\ CO \cdot NH \end{matrix} > CO$

verwandelt wird. Zur Darstellung des Körpers werden 45 g Aceton im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff mit 110 ccm Ammoniak überschichtet und bei 10—20° etwa 3 Wochen lang im verschlossenen Gefäss stehen gelassen; alsdann haben sich krystallinische Massen abgeschieden, welche man absaugt, mit Wasser wäscht und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis sie zu lockerem Pulver zerfallen und die stinkenden Verunreinigungen völlig abgeblasen sind. (Ausbeute aus 720 g Aceton: 220 g Pinakolylsulfoharnstoff). Der Körper löst sich fast gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc., auch in Salzsäure und Essigsäure bildet mikroskopische vierseitige, zugespitzte Prismen vom Schmp. 240—243° und liefert mit Jodäthyl bei 130° eine dickliche Masse, welche nach Behandlung mit Chlorsilber auf Zusatz von Platinchlorid ein Salz $(C_7H_{13}(C_2H_5)N_2S)_2H_2PtCl_6$ in orangerothern Blättern vom Schmp. 161—163° ergibt. — Der Acetonylharnstoff, $C_5H_8N_2O_2$ (s. oben) bildet trikline Krystalle,

¹⁾ Besser als Dimethylhydantoïn oder α -Methyl- α -lactylharnstoff zu bezeichnen.

schmilzt bei 175° , liefert die Salze $(C_5H_8N_2O_2)_2HAuCl_4 \cdot 2H_2O$ in schwach gelben Nadeln vom Schmp. $161-162^{\circ}$ und $C_5H_7AgN_2O_2$ in mikroskopischen Täfelchen und wird durch Salzsäure bei 160° glatt in Kohlensäure, Ammoniak und α -Amidoisobuttersäure gespalten. Diese krystallisirt monoklin; sie lässt sich durch Erhitzen mit Harnstoff auf $160-170^{\circ}$ in Acetonylharnstoff zurückverwandeln.

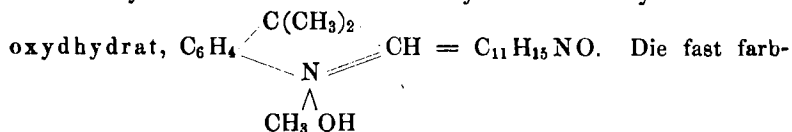
Gabriel.

Ueber das Phenylhydrazon und Oxim des Protocatechualdehyds, von Rud. Wegscheider (*Monatsh. Chem.* 17, 245—252). E. Fischer's Mittheilungen über isomere Acetaldehydphenylhydrazone (*diese Berichte* 29, 793) veranlassen den Verf., Beobachtungen über Protocatechualdehydphenylhydrazon ausführlicher (*diese Berichte* 26, Ref. 701) zu veröffentlichen. Das α -Hydrazon, $C_{13}H_{12}N_2O_2$ scheidet sich (mit etwas β -Hydrazon gemischt) beim Stehen einer Lösung von 1 g Protocatechualdehyd in 2 ccm Alkohol und 1 g Phenylhydrazin aus, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei langsamem Erhitzen zwischen $175-176^{\circ}$, und bildet weiße, (meist gelbe) dem Naphthalinschema ähnlich sehende Täfelchen. Das β -Hydrazon bildet sich, wenn man 0.5 g α -Hydrazon mit 0.25 ccm Phenylhydrazin und 1 ccm Alkohol im Kohlensäure gefüllten Rohr 8 Stunden auf 100° erhitzt, stellt viereckige Tafeln vom Schmp. $121-128^{\circ}$ dar und geht beim Umkrystallisiren aus Wasser, sehr langsam beim Aufbewahren in die α -Modification über. — Das — wahrscheinlich noch nicht ganz reine — Oxim, $C_7H_7O_3N$ bildet krystallinische Krusten und schmilzt bei $149-151^{\circ}$ unter Zersetzung.

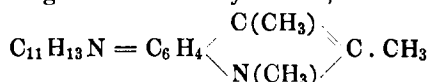
Gabriel.

Eine Indoliumbase und ihr Indollinon, von Karl Brunner (*Monatsh. Chem.* 17, 253—281). Die Beobachtungen bei der Darstellung der aus Isobutylidenphenylhydrazin mittels Chlorzinks erhältlichen Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ (*diese Berichte* 28, Ref. 28) liessen die Existenz einer monomolekularen Form vermuthen. Verf. vermochte zwar letztere seither nicht zu isoliren, doch gewinnt die Annahme einer solchen, vom Pr.2.3-Dimethylindol durch Lage der Doppelbindung verschiedenen und daher tertiären Base an Wahrscheinlichkeit durch das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung. Verf. hat nämlich aus Isobutylidenmethylphenylhydrazin zwar nicht die hypothetische Base $C_{10}H_{11}N$, sondern eine um CH_4O reichere Base $C_{11}H_{15}NO$ gewonnen, welche jedoch in ihrem Verhalten vielfache Uebereinstimmung mit der eingangs genannten Verbindung $(C_{10}H_{11}N)_3$ zeigt. Die Versuche ergaben Folgendes: Aus Isobutyraldehyd und Methylphenylhydrazin bereitetes Isobutylidenmethylphenylhydrazin, $C_{11}H_{16}N_2$ vom Sdp. $160-163^{\circ}$ bei 48 mm Druck (30 g) wird mit einer Lösung von 90 g Chlorzink in 75 ccm absolutem Alkohol 5 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen; darnach versetzt man das zu einer röthlichen Gallerte erstarrte Gemisch unter Kühlung mit trockenem

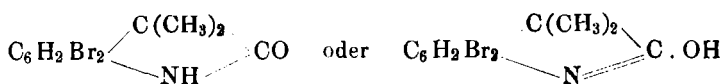
Aether, wobei sich ein gelbes pulveriges Zinksalz abscheidet, das man absaugt, mit Aether wäscht, mit Kalilauge übergiesst und dann mit Aether ausschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten Krystallkrusten von Pr-1^a-Methyl-3.3-dimethylindoliumoxydhydrat, C_6H_4



losen Prismen dieser Base färben sich an der Luft allmählich gelb, schmelzen bei 95°, riechen schwach thymolähnlich, sind mit Dampf flüchtig und lösen sich schwer selbst in heissem Wasser. Die Base reducirt Chamäleon- und ammoniakalische Silberlösung und liefert die Salze $C_{11}H_{14}N \cdot HSO_4 + H_2O$ in Blättchen, welche wasserfrei bei 129° schmelzen und wie ein Krampfgift wirken, ferner $(C_{11}H_{14}NCl)_2PtCl_4$ in röthlich-gelben mikroskopischen Prismen, welche sich bei 130° bräunen und bei 161° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Base liefert beim Kochen mit Salzsäure unter Verschiebung eines Methyls fast quantitativ Degen's Trimethylindol,



(welches übrigens bei +18° schmilzt), liefert ein Dinitroproduct $C_{11}H_{11}NO(NO_2)_2$ in gelben Krystallkörnern vom Schmp. 148° und ein Dibromderivat $C_{11}H_{11}NOBr_2$ in Nadelchen vom Schmp. 126° (s. unten), wird durch Zinkstaub und Salzsäure zu einem indifferenten Product $(C_{11}H_{14}N)_2$ (Blättchen vom Schmp. 129°) reducirt und durch alkoholisches Silbernitrat und Ammoniak nahezu quantitativ oxydirt zu Pr 1^a-Methyl-3.3-Dimethyl-2-Indolinon, $C_{11}H_{13}NO = C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown N(CH_3) \\ \diagup CO \end{array}$ vom Sdp. 264—265° [75 mm] und pfefferminz-schliesslich acetamidähnlichem Geruche. Letzterer Körper tritt in zwei monotropen Modificationen auf, von denen die labile bei 25°, die andere bei 50° schmilzt; er liefert das Salz $R_2H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ in mikroskopischen Würfeln vom Schmp. 157° (unter Zerfall) und R_2HAuCl_4 in sechseckigen Blättchen vom Schmp. 148° (unter Zerfall) und wird durch Bromwasser in die bereits oben erwähnte Bromverbindung $C_{11}H_{11}Br_2NO$ vom Schmp. 126° verwandelt, welche also B-Dibrom-Pr 1^a-Methyl-3.3-Dimethyl-2-Indolinon darstellt. Vergleicht man die Einwirkung des Bromwassers auf die Indoliumbase mit dem früher (*diese Berichte* 28, Ref. 28) beschriebenen Verhalten des Bromwassers auf die aus Isobutyldenphenylhydrazin erhaltene Base $(C_{10}H_{11}N)_3$, so drängt sich die Vermuthung auf, dass die dort beschriebene Bromverbindung $C_{10}H_9Br_2NO$ vom Schmp. 180° die Constitution



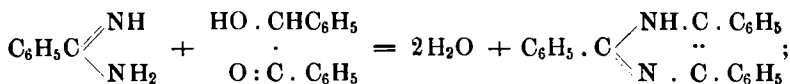
besitzt: in der That liess sie sich durch Digestion mit Natriummethylat und Jodmethyl in das oben erwähnte Dibromtrimethylindolinon vom Schmp. 126° verwandeln. — Während das Bromproduct aus Indolinon mit dem aus der Indoliumbase erhaltenen identisch ist, gewinnt man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indolinon zunächst dessen Nitroderivat $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}(\text{NO}_2)$ in gelblichen Krystallen vom Schmp. 201—202°; erwärmt man aber letzteres mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, so verwandelt es sich in das bereits oben erwähnte Nitroderivat der Indoliumbase.

Gabriel.

Ueber Anemonin [I. Mittheilung], von H. Meyer (*Monatsh. Chem.* 17, 283 — 299). Anemonin besitzt, wie bereits Beckurts (1892) festgestellt hat, die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, krystallisirt rhombisch, schmilzt bei 150°, um wenige Grade darüber in eine amorphe, hautartige gelbe Substanz überzugehen, die gegen 290° sich zersetzt. Sie bildet — als Anhydrid einer zweibasischen Säure — die neutralen Ester, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, in triklinen Krystallen vom Schmp. 109 bis 110° (Dimethylanemonin) sowie $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Diäthylanemonin) in farblosen, anscheinend monoklinen Prismen vom Schmp. 47°, wobei als Nebenproduct Monomethylanemonin (Nadeln vom Schmp. 174 — 176°) resp. Monoäthylanemonin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}(\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (gelbliche Krystalle vom Schmp. 168—170°) auftreten, die sich in Alkali mit rother Farbe lösen. Das Anemonin enthält, wie auch Beckurts und Hanriot (1886) vermuthen, einen Carbonylsauerstoff, denn Verf. vermochte ein krystallisirtes Dihydrazidhydrazon, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2(\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in strohgelben Nadelchen vom Schmp. 164° aus dem Anemonin und ferner Dimethylanemoninhydrazon, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ in orangegelben Plättchen vom Schmp. 170° sowie Diäthylanemoninhydrazon in goldglänzenden Plättchen vom Schmp. 167° aus den vorhergenannten Dialkylanemoninen zu bereiten. Das Diäthylanemonin scheint ferner mit Hydroxylamin ein Oxim (Schmp. 116°) zu liefern. Dafür, dass der Carbonylsauerstoff einer Keton- nicht Aldehydgruppe angehört, spricht die Abwesenheit gewisser Aldehydreactionen sowie die Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium (*diese Berichte* 25, Ref. 324). Die Dialkylanemonine werden durch alkalische Verseifung in eine amorphe Säure (Anemoninsäure) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_8\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ und durch Erhitzen mit Salzsäure in eine krystallisirte Säure (Anemonsäure) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_8\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2$ verwandelt, welche leicht wasserlösliche Krystalle vom Schmp. 208° liefert und farblose Salze bildet, während aus der Anemoninsäure rothbraune oder gelbrothe Salze hervorgehen. Das Anemonin ist als ein gesättigt-

ter Körper in der Art der nicht partiell hydrirten aromatischen Verbindungen aufzufassen, denn er giebt bei der Reduction eine Oxysäure = Anemenolsäure, $C_9H_8CH(OH)(CO_2H)_2 + H_2O$ vom Schmp. 151 bis 153° (Dimethylester: Schmp. 94—95°; Acetylproduct: Schmp. 137°) und addirt weder Chlorjod noch Brom, liefert also entgegen Hanriot und Beckurts keine »Jodzähl«. — Verf. gedenkt den Zusammenhang zwischen Anemonin, $C_{10}H_8O_4$, und Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, welche beide Anhydride gesättigter Ketonsäuren sind und ähnliche physiologische Wirkung zeigen etc., experimentell nachzuweisen. Gabriel.

Zur Kenntniss des Lophins und der Glyoxaline, von V. Kulisch (*Monatsh. Chem.* 17, 300—308). Durch mehrstündiges Erhitzen einer ca. 50procentigen alkoholischen Lösung von Benzamidin, Benzoïn und Natronlauge am Rückflusskühler hat Verf. Lophin (= Triphenylglyoxalin) erhalten:



diese Synthese spricht daher eher für die Japp'sche (oben benutzte) Lophinformel, während sie mit der Radziczewski'schen $C_6H_5 \cdot C=N$ $C_5H_5 \cdot \dot{C}=N > CHC_6H_5$ nicht in Einklang zu bringen ist. Weitere

Beweise für die erstere Formel und für die jetzt übliche Glyoxalinformel überhaupt bringt Verf. durch folgende Versuche: Das von G. Kühn (*Lieb. Ann.* 122, 308) aus Lophin und Jodäthyl erhaltliche Biäthyllophinjodür ist nicht $C_{21}H_{16}N_2(C_2H_5)_2J$, sondern $C_{21}H_{15}N_2(C_2H_5)_3J$, denn es zerfällt beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Jodäthyl und Aethyllophin, $C_{21}H_{15}N_2C_2H_5$ (Schmp. 234°); der von Kühn angegebene Schmelzpunkt des genannten Jodürs (234°) kommt nämlich dem Aethyllophin zu, da das Jodür schon gegen 150° Jodäthyl abspaltet. Dass in dem Aethyllophin — und ebenso im Aethylglyoxalin (Sdp. 210°) — das Aethyl am Stickstoff haftet, wurde mittels der Herzig-Meyer'schen Methode (*diese Berichte* 28, Ref. 306) erwiesen: demnach enthält Lophin sowie Glyoxalin eine alkylirbare Imidgruppe. Gabriel.

Zur Kenntniss der Rapinsäure, von J. Zellner (*Monatsh. Chem.* 17, 309—313). Rapinsäure, die flüssige Fettsäure des Rüböls, besitzt nach der Untersuchung des Verf. nicht die Formel $C_{18}H_{34}O_3$ (Reimer und Will, *diese Berichte* 20, 2385), sondern wie die Analyse des wiederholt gereinigten Zinksalzes ersehen liess, die Formel $C_{18}H_{34}O_2$; die Säure ist, wie auch R. und W. nachgewiesen haben, nicht identisch mit der gewöhnlichen Oelsäure, da sie die Elaidinreaction nicht zeigt. Durch Jodphosphor wird Rapinsäure in eine ölige jodhaltige Säure verwandelt, welche nach ihrem Kalksalz die

Formel $C_{18}H_{35}JO_2$ besitzt und durch Zink und Salzsäure zu Stearinsäure reducirt wird.

Gabriel.

! Ueber einige Halogensubstitutionsproducte des Resacetophenons und seines Diäthyläthers, von R. Segalle (*Monatsh. Chem.* 17, 314 — 326). Dichlorresacetophenon, $(OH)_2C_6HCl_2 \cdot COCH_3$, entsteht neben der Monochlorverbindung beim Chloriren in essigsaurer Lösung und krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 195 bis 196°. α -Dibromdiäthylresacetophenon, $C_8H_4OBr_2(OC_2H_5)_2$, aus Essigsäure in Krystallen vom Schmp. 51—52°, wird durch Aethylierung von Dibromresacetophenon, β -Dibromdiäthylresacetophenon, aus Essigsäure in Prismen vom unscharfen Schmp. 127 — 129°, aus Schwefelkohlenstoff in quadratischen Tafeln vom Schmp. 124°, wird durch Bromiren von Diäthylresacetophenon in Schwefelkohlenstofflösung gewonnen; bromirt man letzteres dagegen in Essigsäure, so bildet sich Tribromdiäthylresacetophenon in Krystallen vom Schmp. 132—133°. Tribromresacetophenon, $C_8H_5Br_3O_3$, entsteht durch Bromiren in Eisessiglösung und bildet hellgelbe Kryställchen vom Schmp. 112 — 113°. — Jodresacetophenon, $C_8H_7JO_3$, aus Benzol in schimmernden Blättchen vom Schmp. 158—159°, bildet sich beim Eingiessen von wässriger Kaliumjodid-Kaliumjodatlösung in eine Resacetophenon-Eisessiglösung.

Gabriel.

Ueber den Chininsäureester und dessen Ueberführung in *p*-Oxykynurin, von F. Hirsch (*Monatsh. Chem.* 17, 327—342). Chininsäureester, $C_9H_5(OCH_3)N(CO_2C_2H_5)$, aus Benzol-Ligroin in Nadeln vom Schmp. 69°, wird in üblicher Weise aus der Säure mittels Alkohols und Salzsäure bereitet, liefert ein Chlorhydrat in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 160°, ein Chloroplatinat (+ 2H₂O) in orangeroten Krystallen vom Schmp. 228° (unter Zerfall) und das Amid, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot CONH_2$, in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 197°, welches ein Chlorhydrat (citronengelbe Nadeln vom Schmp. 244° unter Zerfall) und ein Chloroplatinat (in Tafeln) ergibt. Das Amid lässt sich mittels Kaliumhypobromit unter Benutzung der für die Umwandlung des Cinchomeronsäureamids (*diese Berichte* 27, Ref. 748) befolgten Methode überführen in *p*-Methoxy- γ -amidochinolin, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot NH_2$, welches aus Benzol oder siedendem Wasser in Nadeln vom Schmp. 120° anschießt, ein Chlorhydrat (Schuppen vom Schmp. 249°) und ein Platinsalz (orangerothe Plättchen vom Schmp. 230° unter Zerfall) ergibt. Durch Behandlung mit Kaliumnitrit wird Methoxyamidochinolin in salzsaurer Lösung verwandelt in *p*-Methoxy- γ -chlorchinolin, $C_9H_5(OCH_3)NCl$, welches aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 76.5° anschießt, die Salze $R \cdot HCl$ (Nadeln vom Schmp. 191°) und $RHAuCl_4$ (Schmp. 177°) bildet und durch Natriummethylat in ein dickliches Oel verwandelt wird, welches offenbar *p*- γ -Dimethoxychinolin darstellt, da

es durch Salzsäure bei 190° ziemlich glatt zu Chlormethyl und *p* - γ - Dioxychinolin (= *p*-Oxycynurin), $C_9H_5N(OH)_2$, umgesetzt wird. Letzteres löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser resp. Alkohol, färbt sich in Wasser durch Eisenchlorid kirschroth, bildet Prismen, die bei 100° citronengelb, bei 230° braun werden und bei noch höherer Temperatur ohne Verflüssigung sich zersetzen, und liefert ein Goldsalz $RHAuCl_4$ in röthlich-gelben Nadeln, die bei höherer Temperatur dunkel werden und bei 305° noch nicht schmelzen.

Gabriel.

Untersuchungen in der Campherreihe (4. Abhdlg.), von E. Beckmann. Ueber Campherpinacon (*Lieb. Ann.* 292, 1—30). Durch Behandlung von Campher in Aether mit Natrium und darauf folgende Zersetzung mit Wasser werden ca. 5—6 pCt. des Materials als Campherpinacon, $C_{20}H_{34}O_2 = C_9H_{16} : C(OH) : C(OH) : C_9H_{16}$, vom Schmp. 157—158° erhalten, welches nach dem Abblasen des Camphers mit Dampf als schwerer flüchtig zurückbleibt. Aus Rechts-campher bereitet zeigte es $[\alpha] = -27^{\circ}2'$ resp. $-26^{\circ}8'$, krystallisirt rhombisch; es bleibt beim mehrstündigen Kochen mit Phenylisocyanat oder Essigsäureanhydrid unverändert; trotz dieser Indifferenz kann nicht sicher auf Abwesenheit von Hydroxyl geschlossen werden, da auch Amylenhydrat, welches wie Pinacon tertiäres Hydroxyl enthält, mit jenen beiden Agentien nur schwer reagirt. Durch Phosphoroxchlorid, Acetylchlorid oder Salzsäure wird das Campherpinacon nach der Gleichung $C_{20}H_{34}O_2 + HCl = 2H_2O + C_{20}H_3, Cl$ in Chlorpinaconan verwandelt, welches Prismen vom Schmp. 75° und $[\alpha]_D = +44^{\circ}10'$ resp. $+46^{\circ}30'$ darstellt. Analog erhält man Brompinaconan, $C_{20}H_{31}Br$, in Prismen vom Schmp. 103°. Die Chlorverbindung wird durch Holzgeist umgesetzt zu α -Methanoxypinaconan¹⁾, $C_{20}H_{21}(OCH_3)$, Nadeln vom Schmp. 98° und $[\alpha]_D = -78^{\circ}20'$ resp. $-81^{\circ}48'$, während durch eine kalte methylalkoholische Lösung von Natriummethylat oder durch Holzgeist und Zinkstaub β -Methanoxypinaconan in Nadelchen vom Schmp. 67° und $[\alpha]_D = -133^{\circ}30'$ entsteht. Letzteres wird durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure in die stabilere α -Modification übergeführt; beide Formen werden durch Salzsäure oder Acetylchlorid in Chlorpinaconan zurückverwandelt. — Analog erhält man α -Aethanoxypinaconan, $C_{20}H_{31}OC_2H_5$, vom Schmp. 58° resp. β -Aethanoxypinaconan in Prismen vom Schmp. 73°, welche sich wie die Methoxykörper verhalten. Propanoxypinaconan war nur in

¹⁾ Nachweis des Methoxyls geschah durch Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 150°, wobei Methylphenylurethan (Schmp. 47°) entstand, das durch Dampf abgeblasen wurde. Analog kann Aethoxyl nachgewiesen werden.

einer Form — Nadeln vom Schmp. 86° — erhältlich. — Durch Silberoxyd, -carbonat und -cyanat wird aus Chlor- oder Brompinaconan das Pinaconanol, $C_{20}H_{31}.OH$, vom Schmp. 120° gewonnen, welches auch durch Wirkung von Zinkstaub oder Kali auf eine wässrige Acetonlösung des Chlorpinaconans sich bildet. — Aus Pinaconanol erhält man 1) durch Phenylisocyanat Phenylcarbaminsäurepinaconylester, $C_6H_5.NHCO_2.C_{20}H_{31}$, in Kryställchen vom Schmp. 161° , 2) durch Acetylchlorid die α (= stabile)-Acetverbindung Aethansäurepinakolyester, $C_{20}H_{31}O.C_2H_3O$, in Nadeln vom Schmp. 74° , 3) durch kalten Eisessig die β (= labile)-Acetverbindung in Prismen vom Schmp. 109° , die durch heissen Eisessig in die α -Form übergeht. — Durch Erhitzen mit Wasser und Soda oder Calciumcarbonat auf 130° wird Chlorpinaconan in Pinaconen, $C_{20}H_{30}$ (federförmige Krystalle vom Schmp. $55-56^{\circ}$ aus Acetonalkohol), verwandelt, welches auch aus Pinaconanol durch Sieden mit verdünnter Schwefelsäure sowie aus dem Chlor- resp. Brompinaconan durch Erhitzen mit Anilin, Benzylamin sowie Silbercyanat hervorgeht. Pinaconen wird 1) durch Chlor- resp. Bromwasserstoff in Chlor- resp. Brompinaconan, 2) durch Nitrosylchlorid in ein aus Alkoholchloroform in Kryställchen vom Schmp. 150° (unter Zerfall) anschliessendes Product²⁾, 3) durch Brom in Dibrompinaconan, $C_{21}H_{30}Br_2$ — aus Petroläther in Krystallen vom Schmp. 157° —, übergeführt, welches letzteres in Acetonlösung mit Zinkstaub Br_2 wieder verliert, so dass sich beide Bromatome in Nachbarstellung befinden haben müssen. — Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinacon oder Pinaconen bildet sich Pinaconan, $C_{20}H_{32}$, aus Aceton in Kryställchen vom Schmp. 98° . Durch Chromsäuremischung wird Pinaconen oxydirt zu $C_{20}H_{30}O$, welches in Krystallen vom Schmp. ca. 70° anschiesst. — Die Molekularrefractionen werden höher gefunden, als sich für 2 Doppelbindungen im Pinaconen und 1 Doppelbindung im Pinaconan berechnet: nämlich Mol.-Refr. f. Pinaconen ber. 84.96, gef. 85.8; f. α -Aethoxypinaconan ber. 96.25, gef. 97.19. — Linkscampher-Pinacon, $C_{20}H_{30}O_2$, stimmt bis auf das Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = +26^{\circ}31$, mit dem oben beschriebenen Campherpinacon überein. — Im theoretischen Anhang wird die Constitution der besprochenen Körper erörtert; siehe die Formeln im Original.

Gabriel.

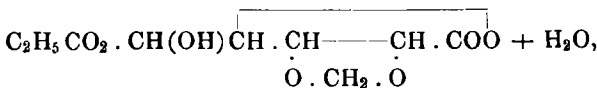
Ueber die Dimethylengluconsäure, von W. Henneberg und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 292, 31—39). Nachdem gezeigt worden ist, dass Formaldehyd auf mehrwerthige Alkohole unter Austritt von Wasser Methylenderivate (Formale) bildet (*diese Berichte* 29, Ref. 20), haben Verff. die Reaction des Formaldehyds an mehrwerthigen Säuren

¹⁾ Es enthielt annähernd 1 Atom Chlor.

der Zuckergruppe und zwar zunächst auf Gluconsäure erprobt. Zu dem Ende wurden entweder je 20—50 g Calciumgluconat, 40proc. Formaldehyd und 38proc. Salzsäure oder freie Gluconsäure (aus 50 g Kalksalz), 35 g 40proc. Formaldehyd und 30 g Salzsäure im Kolben mit Steigrohr auf 110° (Badtemperatur) 1 Stunde lang erwärmt, dann die Lösung in flachen Schaaln auf dem Wasserbade eingeeengt und stehen gelassen; dabei schied sich in Krystallen Dimethylengluconsäure, $C_8H_{12}O_7$ ($= C_6H_{12}O_7 + 2CH_2O - 2H_2O$), aus; sie bildet Nadelchen vom Schmp. 220°, löst sich in 117.7 Th. Wasser von 13°, zeigt $[\alpha]_D = +41.1$ und liefert die krystallisirten Salze ($A = C_8H_{11}O_7$): $ANa + 1\frac{1}{2}$ (oder 2?) H_2O , $AK + H_2O$, $ANH_4 + 2H_2O$, $A_2Ca + 4H_2O$, $A_2Sr + 7H_2O$, $A_2Ba + 4H_2O$, $A_2Cu + 2H_2O$, $A_2Zn + 3\frac{1}{2}$ oder $3H_2O$, ferner $A_2Pb + 3H_2O$ und $A_2Mg + 6H_2O$, beide amorph.

Gabriel.

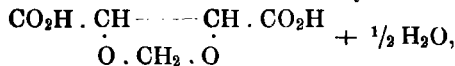
Ueber die Monomethylen-Zuckersäure, von W. Henneberg und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 292, 40—53). Die genannte Säure wird analog der im vorhergehenden Ref. beschriebenen gewonnen, indem man 20 g zuckersauren Kalk, 30 g 40proc. Formaldehyd und 15 g Salzsäure ($d = 1.18$) im Kolben mit Steigrohr 1—2 Stunden bis 110° (Badtemperatur) erhitzt und dann über Schwefelsäure und Kalk verdunsten lässt, worauf sich Monomethylen-Zuckersäure $C_6H_8(CH_2)O_8$ in Krystallen abscheidet. Die lufttrockene Säure $C_7H_{10}O_8$ schmilzt bei 144—146°, spaltet bei 100° (langsam unter 100°) 1 Mol. Wasser ab und schmilzt dann bei 176—178°, löst sich in 41.7 Th. Wasser von 13°, zeigt $[\alpha]_D = +117.5$, ist eine einbasische Lactonsäure und wird, wenn man sie mit einer zur Sättigung mehr als ausreichenden Menge von Alkalien oder alkalischen Erden kocht, unter Gelbfärbung und Verbreitung von Caramelgeruch zersetzt. Sie liefert die Salze ($A = C_7H_8O_8$): $ANa_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, $AK_2 + H_2O$, $A(NH_4)_2 + H_2O$, $AMg + H_2O$ (?) [Pulver], $ACa + 4H_2O$, $ABa + 4H_2O$ (amorph), $ACu + CuO + 2H_2O$, $AZn + 3H_2O$, $ASr + 4H_2O$ (sechseckige Kryställchen, charakteristisch), APb . Der Ester, $C_7H_9O_8 \cdot C_2H_5$, bildet lange Nadeln, welche sich bei ca. 186° bräunen, bei 192—194° schmelzen und durch Erhitzen auf 100° oder längeres Verweilen über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser verlieren, fast neutral und daher wohl als Ester der Methylenzuckerlactonsäure,



aufzufassen sind. Beim Titrieren mit Alkali in der Kochhitze wird der Ester verseift und seine Lactonbindung gelöst (vergl. d. folg. Ref.).

Gabriel.

Die Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Weinsäure hat nach W. Henneberg und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 292, 53—55) keinen ganz bestimmten Erfolg gehabt, sodass das Folgende nur unter Vorbehalt mitgeteilt wird. Die Componenten wurden im Rohr auf 150° erhitzt; aus den Mutterlaugen der unveränderten Weinsäure zog Aether eine Substanz aus, welche aus Wasser in dreieckigen Kryställchen, aus Aether in Nadeln anschoss, bei 138—140° schmolz, keine Weinsäure war, denn sie gab mit Chlorcalcium keine Fällung und färbte sich mit starker Alkalilauge schwach gelb; nach Analyse und Basicität könnte sie Monomethylenweinsäure,



sein. (Vergl. d. vorangeh. Ref.)

Gabriel.

Untersuchungen über die Constitution des Camphers und seiner Derivate [3. Abhdlg.]; von J. Bredt: Die Camphoronsäure, von J. Bredt (*Lieb. Ann.* 292, 55—132). Die wesentlichsten Ergebnisse der vorliegenden umfangreichen Untersuchung sind bereits vom Verf. in diesen Berichten 26, 3047, 27, 2092, 28, 317) mitgeteilt worden. (Vergl. auch diesen Band S. 19.)

Gabriel.

Studien in der Gruppe der Bernsteinsäuren und Glutarsäuren, von K. Auwers (*Lieb. Ann.* 292, 132—243).

I. Ueber aliphatische Dicarbonsäuren der Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (S. 134—159). Von einer Substanz $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{CO}_2\text{H})_2$ sind 24 Isomere denkbar, nämlich 7 Malonsäuren, 6 Bernsteinsäuren, 8 Glutarsäuren, 2 Adipinsäuren und 1 Pimelinsäure; sie sind nachstehend verzeichnet, wobei K die elektrische Leitfähigkeit und das in [] beigefügte sich auf das zugehörige Anhydrid bezieht:

1. <i>n</i> -Butylmalonsäure	Schmp.	101.5°	K = 0.103	
2. <i>i</i> -Butylmalonsäure	›	107°	K = 0.090	
3. <i>sec</i> -Butylmalonsäure	›	76°		
4. <i>tert</i> -Butylmalonsäure				unbekannt
5. Methyl- <i>n</i> -propylmalonsäure	›	106—107°		
6. Methyl- <i>i</i> -propylmalonsäure	›	ca. 124°		
7. Diäthylmalonsäure	›	125°	K = 0.74	
8. <i>n</i> -Propylbernsteinsäure	›	92°	K = 0.0088	
9. <i>i</i> -Propylbernsteinsäure	›	114°	K = 0.0075	[flüssig]
10. <i>as</i> -Methyläthylbernsteinsäure				s. unten
11. <i>h-sym</i> -Methyläthylbernsteinsäure	›	179—180°	K = 0.0207	[flüssig]
12. <i>n-sym</i> -Methyläthylbernsteinsäure	›	89°? 85°? 98°?	K = 0.0201?	
			K = 0.0098?	[flüssig]
13. Trimethylbernsteinsäure	›	151—152°	K = 0.0304	[38—39°]
14. α -Aethylglutarsäure	›	60.5°	K = 0.005852	[flüssig]
15. β -Aethylglutarsäure	›	66—67°		

16.	<i>as-α-α</i> -Dimethylglutarsäure . . .	Schmp. 83.5°; 85°	[38.5°]
17.	<i>ββ</i> -Dimethylglutarsäure . . .	• 100—101°	K = 0.02103 [124°]
18.	<i>h-sym-αα₁</i> -Dimethylglutarsäure .	› 140—141°	K = 0.00593
19.	<i>n-sym-αα₁</i> -Dimethylglutarsäure .	› 127—128°	K = 0.0054 { [94—95°]
20.)	<i>h</i> - und <i>n αβ</i> -Dimethylglutarsäure		unbekannt
21.)			
22.	<i>α</i> -Methyladipinsäure	› 64°	
23.	<i>β</i> -Methyladipinsäure	› 84° 95°	K = 0.00404 [flüssig]
24.	Pimelinsäure	› 105—106°	K = 0.00348

Die Säure No. 10 scheint in zwei theoretisch nicht erklärbaren Formen vorzuliegen, nämlich einerseits als sogen. Isopimelinsäure (aus Cyankalium und Amylenbromid etc.) vom Schmp. 104° und K = 0.0089 von 135° an Wasser abspaltend, andererseits in jener Form, welche aus Natriummalonester und *α*-Brommethyläthyllessigester etc. entsteht, den Schmp. 102—103° und K = 0.0248 zeigt und erst bei 190—200° Wasser verliert.

II. Ueber die Flüchtigkeit von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren im Wasserdampfstrome, gemeinschaftlich mit F. Schlosser (S. 159—162). Aus den mitgetheilten Beobachtungen wird geschlossen: 1. Zusatz von Schwefelsäure erhöht die Flüchtigkeit der Säuren, aber in verschiedenem Maasse bei den verschiedenen Säuren; 2. Anhäufung der Methylgruppen steigert die Flüchtigkeit; 3. ausser der Zahl ist auch die Anordnung der Alkyle von Einfluss 4. alkylirte Bernsteinsäuren sind flüchtiger — und zwar meist sehr erheblich — als Glutarsäuren mit gleichviel Alkylen.

III. Ueber substituirte Bernsteinsäuren (S. 162—194). 1. Ueber symm. Diisopropylbernsteinsäuren, gemeinschaftlich mit F. Schlosser. Die genannte Säure bildet sich aus *α*-Bromisovaleriansäureester durch Einwirkung fein vertheilten Silbers u. s. w.; dabei konnten Verff. im Gegensatz zu Hell und Mayer (*diesse Berichte* 22, 48) das gleichzeitige Auftreten einer nicht flüchtigen Isomeren nicht beobachten. Die symm. Diisopropylbernsteinsäure existirt im Gegensatz zu anderen symm. Dialkylbernsteinsäuren nur in einer Modification, schmilzt bei ca. 180°, verflüchtigt sich mit Wasserdampf, wobei sie grösstentheils als Anhydrid übergeht, und zeigt das auffallend hohe K = mindestens 0.3; ihr Anhydrid siedet bei 255 bis 257°; sie lässt sich nicht umlagern, giebt ein Imid in Prismen vom Schmp. 62°, eine Anilsäure (Nadeln, Schmp. 179—180°) ein Anil (Nädelchen, Schmp. 95—96°), eine *p*-Tolilsäure (Nadeln, Schmp. 172—173°), ein *p*-Tolil (Prismen, Schmp. 113—114°), eine *β*-Naphthilsäure (Prismen, Schmp. 164°) und ein *β*-Naphtil (Nadeln, Schmp. 126°) und wird durch Brom weder bromirt noch in eine ungesättigte Säure verwandelt.

2. Ueber Tetramethylbernsteinsäure, gemeinschaftlich mit Th. Schiffer und F. Schlosser. Diese Säure steht unter den Alkylbernsteinsäuren der Diisopropylbernsteinsäure am nächsten hinsichtlich der Flüchtigkeit mit Wasserdampf, der leichten Anhydrisirbarkeit und der Beständigkeit des Anhydrids gegen Wasser. Aus der benzolischen Lösung des Anhydrids und aromatischer Amine entstehen direct substituirte Imide, z. B. das Anil, Schmp. 88°, *p*-Tolil in Nadeln vom Schmp. 90°, β -Naphtil in Nadeln vom Schmp. 152°, Benzidinderivat, $C_{20}H_{22}N_2O_2$, in gelblichen Nadeln vom Schmp. 196° und *o*-Phenylendiaminderivat in gelblichen Nadeln vom Schmp. 142° 5—143°; der saure Methylester stellt Plättchen vom Schmp. 68°, der neutrale Methylester Prismen vom Schmp. 31° und der neutrale Aethylester ein Oel dar.

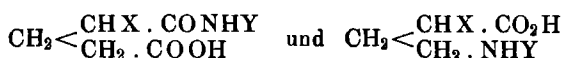
3. Ueber asymmetrische Methyläthylbernsteinsäure, gemeinschaftlich mit F. Schlosser, aus α -Brommethyläthyllessigester (s. oben unter I.).

4. Ueber asymmetrische Dimethylbernsteinsäure, gemeinschaftlich mit F. Schlosser; sie wurde aus Natriummalonester und α -Bromisobuttersäureester in Xylollösung u. s. w. dargestellt, schmilzt bei 140—141° (144° nach Béhal), löst sich zu 7.52 Th. in 100 Th. Wasser von 14°, giebt ein Anhydrid (Schmp. 29°, Sdp. 224° resp. 117° bei 741 resp. 22 mm Druck), hat $K = 0.00843$ und giebt folgende in Nadeln krystallisirenden Derivate: Anilsäure, Schmp. 190—191°, Anil, Schmp. 84—86°, *p*-Tolilsäure, Schmp. 180° resp. 185°, *p*-Tolil, Schmp. 112—113°, β -Naphtilsäure, Schmp. 181° und β -Naphtil, Schmp. 147—148°.

5. Ueber substituirte Anile und Anilsäuren der Bernsteinsäure, in Gemeinschaft mit J. Harger. Succin-*p*-tolilsäure, Nadeln, Schmp. 179—180°, Succin-*p*-tolil, Nadeln, Schmp. 151°, Succin-*p*-tolylamid, Blättchen, Schmp. 207°; Succin- β -naphtilsäure resp. - β -naphtil resp. β -naphtylamid zeigen Schmp. 184.5° resp. 183° resp. 219°; Succin-*o*-nitroanilsäure resp. -*o*-nitroanil sind gelblich, schmelzen bei 132—132.5° resp. 155.5—156°, die entsprechenden *p*-Verbindungen sind citronenresp. rothgelblich und schmelzen bei ? resp. 203—204°. Succin-*o*-carboxyanilsäure, Schmp. 178°, Succin-*o*-carboxyphenylamid, Schmp. 191°, Succinmethylanilsäure, Schmp. 91—92.5°, Succinmethylanilid, Schmp. 154.5—155°, Succinäthylanilsäure, Schmp. 92—93°, Succinäthylanilid, Schmp. 101—101.5°; Succindiphenylaminsäure, Schmp. 116.5° und Succintetra-phenyldiamid, Schmp. 231°.

IV. Ueber substituirte Glutarsäuren (S. 194—224).

1. Ueber Anile und Anilsäuren von Glutarsäuren. Die Aminsäuren der asymm. Alkylglutarsäuren existiren in 2 Formen:



die durch Wasserabspaltung dasselbe Imid ergeben. Die Anilsäuren werden durch kurzes Digeriren auf dem Wasserbade mit Acetylchlorid in Anile verwandelt, während dimolekulare Anile sich bilden, wenn man die Anilsäuren einige Minuten im Vacuum sieden lässt; diese dimolekularen Körper sind beständiger gegen verseifende Mittel und schmelzen höher¹⁾ als die monomolekularen.

2. Ueber symmetrische $\alpha\alpha_1$ -Dimethylglutarsäuren, gemeinschaftlich mit W. Singhof. Das monomolekulare *p*-Tolil bildet Prismen oder Rhomben vom Schmp. 120°, das dimolekulare schmilzt bei 237° (nicht 233°). — Der Methylenester der fumaroïden Dimethylglutarsäure giebt bei der Verseifung reine fumaroïde Säure zurück, verhält sich also wie die Salze dieser Säure mit zweiwerthigen Metallen, während bekanntlich aus dem gemeinschaftlichen Anhydrid beider Säuren durch Alkali oder Wasser lediglich maleïnoïde Säure entsteht. — Dioxydimethylglutarsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_3$. Die nach Zelinsky (*diese Berichte* 24, 4014) erhaltene Säure vom Schmp. 103—104°, und die vom Verf. mit Jackson und Kauffmann (*ebenda* 23, 1614, 3244) bereitete Säure vom Schmp. 98° sind nach krystallographischer Bestimmung miteinander identisch, doch bleibt die Frage nach der Hemiëdrie der Krystalle noch offen.

3. Ueber symmetrische $\alpha\alpha_1$ -Diäthylglutarsäuren, gemeinsam mit W. Singhof. Diese Säuren werden am zweckmässigsten durch Behandlung von Dicarboxylglutarsäureester mit Natriumäthylat und Jodäthyl und Verseifung des entstandenen Tetracarbonsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure erhalten und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser resp. Ligroïn getrennt: die *h*-Säure schmilzt bei 118—119° (117° Zelinsky), löst sich in 100 Th. Wasser von Zimmertemperatur und hat $K = 0.005342$. Die *n*-Säure (einheitlich?) schmilzt bei 76—78° und hat $K = 0.00595$. Das ölförmige Anhydrid siedet bei 282—284°, giebt die Anilsäure (Schmp. 133—134°) und die *p*-Tolilsäure (Schmp. 179—180°), aus der sich mono- resp. dimolekulares *p*-Tolil vom Schmp. 76—82° [Rhomben] resp. 176—178° [Nadeln] bereiten liess.

4. Ueber α -Methylglutarsäure, gemeinsam mit A. W. Titherley. Zur Gewinnung dieser Säure wurde aus Natriummethylmalonester und β -Jodpropionester α -Methylcarboxylglutarsäureester, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (Sdp. 164.5—165° bei 15 mm Druck und $d_{10}^4 = 1.074$)

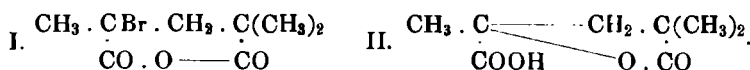
¹⁾ Die früher (*diese Berichte* 28, Ref. 460) beschriebenen vermeintlichen einfachen Anile der Dimethylglutarsäure sind sämmtlich dimolekular, da sie wesentlich höher als die zugehörigen Anilsäuren schmelzen.

bereitet, dann verseift und destillirt. Die Säure hat Schmp. 77—78°, Sdp. 222° (61 mm), liefert ein öliges Anhydrid vom Sdp. 272—275° und giebt die Anilsäuren (Schmp. 114—115°? und 100°?), das dimolekulare Anil (Schmp. 175—176°), die *p*-Tolilsäuren (Schmp. 98—99° und 126°), das dimolekulare *p*-Tolil (Schmp. 170°) und die β -Naphtilsäuren (Gemisch vom Schmp. 115—119°) und dimolekulares (?) β -Naphtil vom Schmp. 166—167°.

5. Ueber α -Aethylglutarsäure, gemeinsam mit A. W. Titherley; sie wird analog der vorigen bereitet; der α -Aethylcarboxyglutarsäureester, $C_{14}H_{24}O_6$, siedet bei 180° resp. 192° unter 25 resp. 35 mm Druck und hat $d_{18}^0 = 1.059$; die Dicarbonsäure schmilzt bei 60.5°, siedet bei 194—196° [30 mm], hat $K = 0.005852$, giebt ein Anhydrid vom Sdp. 275° und zwei Anilsäuren (die höher schmelzende hat Schmp. 154.5°), das Anil (Schmp. 167—168°), die *p*-Tolilsäuren (Schmp. 145.5° und 119—120°), das *p*-Tolil (Schmp. 94—95°), die β -Naphtilsäuren (Schmp. 142—143° und 129.5°) und das β -Naphtil (Schmp. 127.5°).

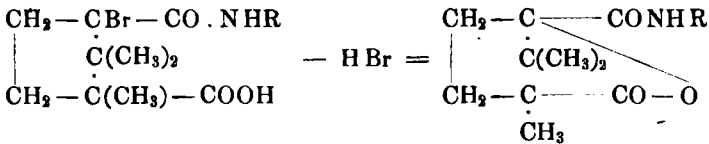
6. Ueber α -Isopropylglutarsäure, gemeinsam mit A. W. Titherley. Man bereitet zunächst (vergl. vorher) α -Isopropylcarboxylglutarester vom Sdp. 197° [33 mm] und $d_{20} = 1.0567$; dieser lieferte bei der Verseifung mit Salzsäure statt der Isopropylglutarsäure hauptsächlich α -Isopropylcarboxylglutarsäurediäthylester, $C_{13}H_{22}O_6$, vom Schmp. 68—69° (Salz: $C_{13}H_{21}AgO_6$).

7. Ueber $\alpha\alpha\alpha_1$ -Trimethylglursäure, gemeinsam mit E. Ziegler. Bei der Einwirkung von Silber auf α -Bromisobuttersäureester und darauf folgender Verseifung entsteht neben dem normalen Reactionsproduct, d. i. Tetramethylbernsteinsäure vom Schmp. ca. 195°, welche mit Dampf flüchtig ist, eine nicht flüchtige, bei 97° schmelzende Isomere (*diese Berichte* 23, 293), welche als $\alpha\alpha\alpha_1$ -Trimethylglutarsäure angesprochen worden ist, da sie mit Brom ein bromirtes Anhydrid (I) giebt, welches durch Kali in eine Lactonsäure (II) übergeht; diese Körper wurden dahin formulirt:



Verff. haben jetzt die Constitution der Säure durch folgende Synthese festgestellt: aus Mesitonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{COOH}$ liess sich durch Anlagerung von Blausäure und darauf folgende Verseifung eine mit der Lactonsäure II identische Verbindung synthetisiren und letztere konnte durch Jodwasserstoff und Phosphor zu $\alpha\alpha\alpha_1$ -Trimethylglutarsäure reducirt werden, welche sich mit der oben genannten (Schmp. 97°) völlig identisch erwies.

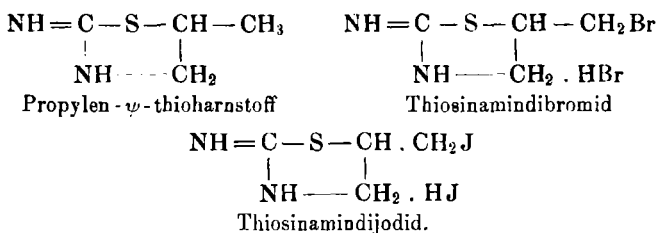
V. Ueber die Einwirkung von Basen auf die Anhydride der Bromsubstitutionsproducte von Bernsteinsäuren, Glutarsäuren und Camphersäure, gemeinschaftlich mit Th. Schiffer und W. Singhof (S. 225—236). Das Verhalten des Bromcamphersäureanhydrids gegen Basen (*diese Berichte* 26, 1200, 1517) lässt sich unter Benutzung der Bredt'schen Camphersäureformel wie folgt formuliren, indem man annimmt, dass sich die Base NH_2R zunächst an das Anhydrid anlagert und das Product alsdann HBr verliert:



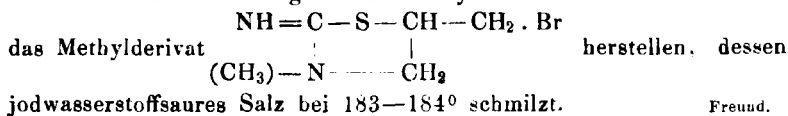
d. h. das Brom würde sich in γ -Stellung zu einem Carboxyl befinden und die Camphersäure ein Glutarsäurederivat sein. Zwar könnte ein Bernsteinsäurederivat mit der Atomgruppierung: $\text{CBr} \cdot \ddot{\text{C}}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ analog wirken, doch ist bei Bromirungen nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode bisher nur die Bildung von α -bromirten Säuren beobachtet worden. Zur Klärung der Frage hat Verf. eine Anzahl von bromirten Anhydriden der Glutar- und der Bernsteinsäurereihe geprüft und gefunden, dass im Sinne der obigen Anschauung sich nur die Glutarsäureabkömmlinge analog dem Bromcamphersäureanhydrid gegen Basen verhalten. Als sicher beweisend sieht Verf. seine Versuche allerdings nicht an, weil auf der einen Seite di- und trialkylirte Glutarsäuren, andererseits Bernsteinsäure und ihr Monoalkylderivat untersucht wurden, sodass die Abspaltung des Bromwasserstoffs durch die Häufung der Alkyle bewirkt sein kann. — Brom- $\alpha\alpha\alpha_1$ -Trimethylglutarsäureanhydrid wird durch Anilin resp. Ammoniak in das Anilid resp. Amid des Oxytrimethylglutarsäurelactons ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ Nadeln vom Schmp. 97° resp. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$, Krystalle vom Schmp. $134\text{—}135^\circ$) verwandelt. — Dibromdimethylglutarsäureanhydrid, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$, vom Schmp. $94\text{—}95^\circ$ liefert ein Anilid, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BrNO}_3$ (Prismen vom Schmp. $137\text{—}138^\circ$), p -Toluid, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BrNO}_3$ (Prismen vom Schmp. 172°) und β -Naphthalid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_3$, vom Schmp. 186° . — Aus Isodibrombernsteinsäureanhydrid erhält man Dibromsuccin-anilsäure (Nadelchen vom Schmp. $144\text{—}145^\circ$ unter Zerf.) und Dibromsuccin-anil in Nadeln vom Schmp. 177° ; erstere geht oberhalb ihres Schmelzpunktes in Brommalein-anil (Nadeln vom Schmp. $159\text{—}160^\circ$) über; Dibromsuccin- p -tolilsäure, Schmp. 153° , geht analog in Brommalein- p -tolil (Nadeln vom Schmp. 144.5°) über. — Citradibrombrenzweinsäureanilsäure resp. - p -tolilsäure bildet Nadeln vom Schmp. 146° resp. 152° .

VI. Versuch zur Synthese einer der Collie'schen Camphersäureformel¹⁾ entsprechenden Säure, gemeinsam mit Th. Schiffer (S. 236—243). Der Versuch führte nicht zum Ziele; die dabei gewonnenen Körper sind folgende: α -Bromisobutylessigsäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, siedet bei 101° [24 mm] resp. unter geringer Bromwasserstoffabgabe bei $202\text{—}204^\circ$ [759 mm], und liefert mit Natracetessigester α -Acetyl- α_1 -isobutylbernsteinsäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_5$, vom Schmp. $161\text{—}163^\circ$ [20 mm], welches durch concentrirte Schwefelsäure unter Verseifung und Wasserabspaltung in einen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ vom Schmp. $178\text{—}179^\circ$ verwandelt wird. Letzterer liefert ein complicirtes Phenylhydrazinderivat vom Schmp. 172° (C = 71.67—71.65, H = 8.31—8.48, N = 15.78 bis 16.37), löst sich unverändert in Ammoniak und Soda, wird dagegen aus seiner Lösung in fixem Alkali durch Säure in Form einer Isomeren vom Schmp. $141\text{—}142^\circ$ niedergeschlagen. Gabriel.

Ueber das Thiosinamin (II), von J. Gadamer (*Arch. Pharm.* 284, 1—48; vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 37). Verf. hat die älteren Angaben über die Eigenschaften und das Verhalten der Halogenadditionsproducte des Thiosinamins controllirt und neue Versuche zur Constitutionsbestimmung ausgeführt. Bei der Oxydation mit chloresurem Kali und Salzsäure liefert das Thiosinaminbromid eine β -Chlorbrommethyltaurocarbaminsäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{BrClN}_2\text{SO}_4$, welche aus Wasser krystallisirt, bei 210° schmilzt. Durch Reduction derselben wurde β -Methyltaurocarbaminsäure und daraus β -Methyltaurin erhalten, wodurch der Beweis geliefert ist, dass die Halogenadditionsproducte des Thiosinamins als Derivate des β -Methyläthylen- ψ -thioharnstoff aufzufassen sind:



In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung lässt sich aus dem Dibromid durch Behandlung mit Jodmethyl und einem Molekül Alkali



¹⁾ Diese Berichte 25, 1115.

Ueber einige Abkömmlinge der Sulfometabrombenzoësäure, von Carl Bötttinger (*Arch. Pharm.* 234, 47—55). Metabrombenzoësäure liefert beim Sulfoniren die Verbindung $(\text{SO}_3\text{H})\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot (\text{COOH})$, deren Kalisalz mit Phosphorpentachlorid in das Dichlorid $(\text{ClSO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot (\text{COCl})$ verwandelt wird. Letzteres bildet aus einem Gemisch von Aether und Petroläther umkrystallisirt Nadeln vom Schmp. 64° . Es wurde in das Diamid $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) + \text{H}_2\text{O}$ übergeführt, welches getrocknet bei $198.5 - 199.5^\circ$ sich verflüssigt. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht daraus das Monamid $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{COOH})$ vom Schmp. 251° . — Bei der Bereitung des Dichlorides entsteht nebenher auch etwas Monochlorid $(\text{ClSO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{COOH}$, welches in Petroläther fast unlöslich ist und gegen 170° schmilzt. Durch Reduction mit Zinkstaub hat Verf. daraus die Sulfinsäure $(\text{HSO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{COOH})$ dargestellt; sie krystallisirt in Nadelchen vom Schmp. 202° .

Freund.

Ueber einige Abkömmlinge des Acetessigesters, von C. Bötttinger (*Arch. Pharm.* 234, 87—91). Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Glyoxylsäure und Acetessigester hat Verf. eine ölige Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$ gewonnen, welche näher studirt werden soll.

Freund.

Ueber glyoxylsaurer Natrium, von C. Bötttinger (*Arch. Pharm.* 234, 91). Das Natriumsalz wurde aus einer alkoholischen Lösung der Säure und Natriumäthylat dargestellt.

Freund.

Ueber einige Abkömmlinge der Glycolsäure, von C. Bötttinger (*Arch. Pharm.* 234, 158—160). Glycolsaurer *o*-Anisidin, Schmp. 77 bis 78° , bildet einen gelben Krystallkuchen; glycolsaurer *o*-Anisidid besteht aus Blättchen, welche bei $102 - 103^\circ$ schmelzen. Die entsprechenden Derivate des *p*-Anisidins schmelzen bei $85 - 86^\circ$ resp. 97° . Mit *p*-Phenetidin bildet die Glycolsäure ein Salz vom Schmp. $95 - 96^\circ$; das glycolsaurer *p*-Phenetidid schmilzt bei $159 - 160^\circ$.

Freund.

Ueber Abkömmlinge der Naphtylamine [I. Abhandlung], von C. Bötttinger (*Arch. Pharm.* 234, 170—185). Beim Erhitzen von Berusteinsäure mit β -Naphtylamin entstehen neben einander Succin- β -naphtalid, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CONH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$, Nadeln vom Schmp. 264° und Succin- β -naphtil, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, Prismen, welche bei 176° sich verflüssigen. Mit Brenzweinsäure wurde die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot (\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, Schmp. $158 - 159^\circ$ erhalten. Das Glycolsäure- α -naphtalid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$, schmilzt bei $126 - 127^\circ$ und liefert eine bei 191° schmelzende Benzoylverbindung, das β -Naphtalid der Glycolsäure besteht aus farblosen Prismen, Schmp. $138 - 139^\circ$, das Benzoylderivat schmilzt bei 163° . Ferner wurden dargestellt: Weinsäure- β -naphtalid $(\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$, Schmp. $264 - 265^\circ$, die Diacetylverbindung $(\text{CH} \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$, Schmp. 226° und das innere

Anhydrid des Citronensäureadinaphtalids (β) $C_{26}H_{20}N_2O_4$, Schmp. 235 bis 236°. Freund.

Ueber Abkömmlinge der Naphtylamine [II. Abhandlung], von C. Böttinger (*Arch. Pharm.* 234, 185—194). β -Naphtalidobbernsteinsäure, $HO_2C \cdot C_2H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, aus dem oben beschriebenen Succinaphtil durch Verseifen erhalten, schmilzt bei 181—182°, die β -Naphtalidobrenzweinsäure, $C_{15}H_{15}NO_3$, bei 158—159°. Das Baryum-salz der letzteren enthält 2 Mol. Wasser. Ferner hat Verf. beobachtet, dass beim Erhitzen von β -Naphtylamin mit Salicylsäure erhebliche Mengen von β -Dinaphtylamin gebildet werden. Freund.

Beiträge zur pharmaceutischen und chemischen Kenntniss der Cubeben und der als Verfälschung derselben beobachteten Piperaceenfrüchte, von K. Peinemann (*Arch. Pharm.* 234, 204 bis 271). Aus der umfangreichen Arbeit sei der Abschnitt hervorgehoben, welcher von der Isolirung der in den Früchten von Piper Lowong Bl. enthaltenen Bestandtheile handelt. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gingen reichliche Mengen eines ätherischen Oeles über, welches aus zwei Hauptfractionen, einer optisch activen und einer inactiven zusammengesetzt war. Ausserdem wurde Piperin und ein stickstoffreier Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_6$ isolirt, dem der Name »Pseudocubebin« beigelegt wurde. Derselbe scheidet sich aus heisser, alkoholischer Lösung in langen Nadeln vom Schmp. 122° ab, ist ziemlich leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether, sehr schwer in Petroläther löslich. Die Substanz, welche rechtsdrehend befunden wurde, liefert mit Permanganat behandelt Piperonylsäure; ferner wurde ein Bromid, $C_{20}H_{18}Br_2O_6$, vom Schmp. 177° erhalten, welches in Spiritus sehr schwer löslich ist. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure bildet sich eine Dinitroverbindung, $C_{20}H_{18}(NO_2)_2O_6$, die in Alkohol, Aether, Ligroin so gut wie unlöslich, in Chloroform, Benzol nur schwierig löslich ist. In derselben Weise behandelt, gab auch das Cubebin ein bisher noch nicht beobachtetes Dinitroderivat. Freund.

Zur Kenntniss des in *Secale cornutum* enthaltenen, fetten Oeles, von J. A. Mjöen (*Arch. Pharm.* 234, 278—283). Für das Oel aus Mutterkorn hat Verf. Werthe ermittelt: Spec. Gew. 0.9254, Säurezahl 4.95, Verseifungszahl 178.4, Reichert-Meissl'sche Zahl 0.20, Jodzahl 71.08, Hehner'sche Zahl 96.31, Esterzahl 173.45, Acetylverseifungszahl 241.3, Acetylzahl des Fettes 62.9. Die Fettsäuren des Oeles ergaben folgende Werthe: Schmp. 39.5—42°, Jodzahl 75.09, Acetylsäurezahl 172.1, Acetylverseifungszahl 247.2, Acetylzahl 75.1, Verseifungszahl 182.43, mittleres Molekulargewicht 306.8. Freund.

Ueber das fette Oel aus den Samen von *Strophantus hispidus*, von J. A. Mjöen (*Arch. Pharm.* 234, 283—286). Das Oel be-

steht im Wesentlichen aus den Glyceriden der Oelsäure und Palmitinsäure.

Freund.

Zur Kenntniss des fetten Oeles aus den Samen von *Hyoscyamus niger*, von J. A. Mjöen (*Arch. Pharm.* 234, 286—289). Spec. Gew. 0.929, Säurezahl 7.9, Verseifungszahl 170, Hehner'sche Zahl 94.7, Reichert-Meissl'sche Zahl 0.99, Jodzahl 138, Acetylzahl = 0.

Freund.

Untersuchungen über die Secrete, mitgetheilt von A. Tschirch. 18. Ueber das Sandaracharz, von A. Balzer (*Arch. Pharm.* 234, 289—316). Das Harz besteht im Wesentlichen aus zwei freien Säuren und einem Bitterstoff. Die Sandaracolsäure, welche in Form eines krystallinischen Pulvers gewonnen wurde, schmilzt bei 140° und hat die Formel $C_{45}H_{66}O_7$, welche nach den vorliegenden Versuchen in $C_{43}H_{61}O_3(OCH_3)(OH)(COOH)$ aufgelöst werden kann. Bei der Destillation über Zinkstaub wurde vorwiegend Benzol und Toluol erhalten. Die Callitrolsäure, $C_{65}H_{84}O_8$, wurde in Krystallen vom Schmp. 248° erhalten. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, unlöslich ist sie in Benzol, Chloroform, Petroläther. Die Säure nimmt eine Acetylgruppe auf und bildet ein krystallisiertes Kupfersalz vom Schmp. 185°.

Freund.

Beitrag zur Kenntniss der ätherischen Oele. Ueber Palmarosaöl, von E. Gildemeister und K. Stephan (*Arch. Pharm.* 234, 321—330). Der Hauptbestandtheil des Oeles ist bekanntlich das Geraniol. Daneben ist etwa 1 pCt. Dipenten sowie wahrscheinlich eine Spur von Methylheptenon vorhanden. Ferner enthält das Oel 12—20 pCt. Ester des Geraniols und zwar zu etwa gleichen Theilen den der Essigsäure und der normalen Capronsäure.

Freund.

Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Xanthinsalze (Pseudotheobromin) [I. Mittheilung], von H. Pommerehne (*Arch. Pharm.* 234, 367—380). Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Silberverbindung des Xanthins wurde neben etwas Theophyllin ein Körper erhalten, in welchem Verf. das dritte isomere und als Pseudotheobromin bezeichnete Dimethylxanthin vermuthet. Dasselbe ist in Wasser löslicher als das Theobromin, auch die Chlor- und Bromhydrate beider sind verschieden.

Freund.

Ueber Kreatinine verschiedenen Ursprungs, von M. Toppeilius und H. Pommerehne (*Arch. Pharm.* 234, 380—397). Da sich in der Literatur Angaben vorfinden, dass Kreatinine verschiedenen Ursprungs von einander abweichende Eigenschaften besitzen sollen, haben Verf. Harnkreatinin, Fleischkreatinin, synthetisches Kreatinin und aus Harnkreatin dargestelltes Kreatinin vergleichend geprüft, aber in allen Punkten identisch befunden.

Freund.

Beitrag zur Kenntniss des Benzoylcarbinols, von A. Voswinkel (*Pharm. Centr.* 103, 103—105). α -Bromaceton und salicylsaures Natron liefern den Benzoylmethylsalicylsäureester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)$, welcher bei 113—114^o schmilzt, sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löst. Das Oxim schmilzt bei 97^o, das Phenylhydrazon bei 133^o.

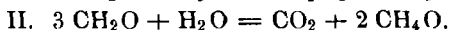
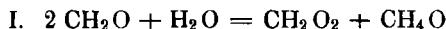
Freund.

Jaborandi und seine Alkaloïde, von B. H. Paul und A. J. Cownley (*Pharm. Journ. Trans.* LVII, 1). Verff. haben Blätter verschiedener *Pilocarpus*arten verarbeitet und dabei beobachtet, dass das in Form des Nitrats isolirte Pilocarpin sehr wechselnden Schmelzpunkt zeigt. Da auch die Handelssorten von einander verschieden sind, so ist nicht zu bezweifeln, dass bei der Verarbeitung der Droge Gemische mehrerer Basen gewonnen werden.

Freund.

Physiologische Chemie.

Einwirkung des Wassers auf Formaldehyd und die Rolle, welche der Formaldehyd in den Vegetabilien spielt, von M. Delépine (*Compt. rend.* 123, 120—122). Erhitzt man Trioxymethylen mit dem gleichen Gewicht Wasser im geschlossenen Rohr 6 Std. auf 130—140^o, so entsteht Kohlendioxyd; der flüssige Rohrinhalt zeigt saure Reaction und besitzt einen ätherischen Geruch. Erhitzt man bis auf 200^o, so finden folgende Reactionen neben einander statt:



Gleichzeitig entsteht eine geringe Menge Kohlenoxyd, dessen Bildung auf die Zersetzung der Ameisensäure beim Erhitzen mit Wasser zurückzuführen ist, wie durch einen besonderen Versuch nachgewiesen wurde. Die angeführten Reactionen verdienen deshalb ein Interesse, weil der Formaldehyd als das erste Assimilationsproduct des Kohlenstoffs in den chlorophyllhaltigen Pflanzen betrachtet wird, und weil möglicher Weise die obigen Reactionen sich in der lebenden Pflanze bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen. Es liesse sich so z. B. das Vorhandensein von Methylalkohol und freier Ameisensäure in den Pflanzen erklären.

Täuber.

Ueber die physiologische Wirkung einiger Abkömmlinge des Santonins, von Lo Monaco (*Atti Acc. d. Lincei, Rendet.* 1896, I. Sem. 279—283 u. 366—374). Während das Santonin auf den