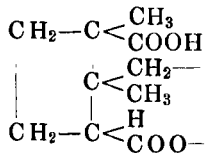


Bas 15, 185—186). Verf. erklärt seine älteren Angaben bezüglich der Einwirkung von Methyl- und Aethyljodid auf freies Hydroxylamin (*diese Berichte* 27, Ref. 496) für irrig und bestätigt die Richtigkeit der Resultate von Dunstan (*diese Berichte* 29, Ref. 620), welcher bei Einwirkung von Methyljodid auf Hydroxylamin neben jodwasserstoffsäuren Salzen desselben ein Trimethylderivat erhalten hat.

Lenze.

### Organische Chemie.

Derivate der Camphersäure [I. Theil], von F. S. Kipping (*Journ. Chem. Soc.* 69, 913—971). Der  $\alpha, \pi$ -Dibromcampher wird durch Salpetersäure in der Wärme in  $\alpha, \pi$ -Dibrom- $\alpha$ -nitrocampher und  $\pi$ -Bromcamphersäure umgewandelt. Ueber den Dibromnitrocampher ist jüngst (*diese Berichte* 28, Ref. 512 f.) ausführlich berichtet worden, während die vorliegende Abhandlung zunächst nähere Angaben über die  $\pi$ -Bromcamphersäure,  $C_{10}H_{15}BrO_4$  enthält. Den theoretischen Betrachtungen wird die Bredt'sche Camphersäureformel zu Grunde gelegt. Die  $\pi$ -Bromcamphersäure ist rechtsdrehend und wird durch Zinkstaub und Essigsäure in gewöhnliche  $d$ -Camphersäure übergeführt. Beim Kochen der wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes wird Natriumbromid und das Natriumsalz einer neuen Säure  $C_{10}H_{14}O_4$  gebildet. Diese Säure (Schmp. ca.  $165^0$ ) ist somit isomer mit der  $\omega$ -Camphersäure (der aus Wreden's Bromcamphersäureanhydrid erhaltenen); sie ist eine gesättigte Verbindung und enthält einen Lactonring und eine Carboxylgruppe. Sie wird als *trans*- $\pi$ -Camphersäure bezeichnet und ihr die Constitutionsformel



zugetheilt. Durch Kochen mit wässrigen Alkalien wird der Lactonring gesprengt und *trans*- $\pi$ -Hydroxycamphersäure gebildet. Diese letztere besitzt die Formel  $C_{10}H_{16}O_5$ , schmilzt bei  $130—131^0$  und ist gleichfalls rechtsdrehend. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht der Hauptsache nach eine neue Lactonsäure,  $C_{10}H_{14}O_4$ , die mit der *trans*- $\pi$ -Camphersäure stereoisomer ist und als *cis*- $\pi$ -Camphersäure bezeichnet wird. Der Lactonring ist in dieser Säure viel beständiger als in der isomeren und wird erst

durch schmelzendes Alkali gesprengt. Die *cis*- $\pi$ -Camphansäure schmilzt bei ungefähr  $226^{\circ}$ , sublimirt aber schon bei niedrigerer Temperatur. Ihre Lösungen sind stark linksdrehend. Die Säure lässt sich ausser nach der angegebenen Methode noch auf andere Art gewinnen, z. B. durch Destillation der isomeren (*trans*-)Säure unter gewöhnlichem Druck, oder durch Erhitzen der  $\pi$ -Bromcamphersäure mit Chinolin oder mit Bromwasserstoffsäure. Die beiden isomeren Säuren zeigen Oxydationsmitteln gegenüber ein sehr verschiedenes Verhalten. Die *cis*-Säure wird durch siedende, concentrirte Salpetersäure kaum verändert, durch siedende Lösungen von Chromsäure oder von Kaliumpermanganat nur langsam oxydirt, und zwar entsteht durch siedende, alkalische Permanganatlösung  $\omega$ -Hydroxy-*cis*- $\pi$ -camphansäure,  $C_{10}H_{14}O_5$ . Die *trans*-Säure wird durch Salpetersäure leicht angegriffen, und unter geeigneten Bedingungen quantitativ in eine Tricarbonsäure,  $C_{10}H_{14}O_6$ , *trans*-Camphotricarbonsäure übergeführt. Letztere schmilzt bei  $196^{\circ}$ , sie krystallisirt aus Wasser in grossen orthorhombischen Pyramiden, und ist äusserst beständig gegen die gewöhnlichen Oxydationsmittel. Sie entsteht auch aus  $\pi$ -Hydroxycamphersäure durch Oxydation mit Salpetersäure und diese Bildungsweise zeigt, dass die  $\pi$ -Hydroxycamphersäure die Gruppe  $\cdot CH_2 \cdot OH$  enthält, und dass mithin der  $\pi$ -Substituent in allen angeführten  $\pi$ -Derivaten ein Wasserstoffatom der Methylgruppe ersetzt hat. Durch Erhitzen der *trans*-Camphotricarbonsäure für sich auf  $200 - 210^{\circ}$  oder mit Acetylchlorid wird das bei  $253 - 254^{\circ}$  schmelzende Anhydrid erhalten. Wird die *trans*-Camphotricarbonsäure mit Brom und amorphem Phosphor auf  $100^{\circ}$  erwärmt und das Reactionsproduct dann mit Wasser digerirt, so entstehen zwei isomere Lactone von der Formel  $C_{10}H_{12}O_6$ , die sich beide von der  $\pi, \omega$ -Diooxycamphotricarbonsäure,  $C_{10}H_{14}O_7$  ableiten. Das eine ( $\beta$ )-Lacton krystallisirt in sechsseitigen Tafeln vom Schmp.  $220^{\circ}$ , das andere ( $\gamma$ ) in flachen Nadeln, die keinen eigentlichen Schmelzpunkt besitzen. Die *trans*-Camphotricarbonsäure verwandelt sich beim Schmelzen mit Aetzkali in ein Salz der *cis*-Camphotricarbonsäure, die grosse Neigung besitzt, in ihr bei  $220^{\circ}$  schmelzendes Anhydrid überzugehen. Letzteres entsteht auch, wenn die *trans*-Säure für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird.

Täuber.

**Ueber die Diphenylbenzole. I. *m*-Diphenylbenzol**, von F. D. Chattaway und R. C. T. Evans (*Journ. Chem. Soc.* 69, 980—985). Von den drei möglichen isomeren Diphenylbenzolen kennt man bisher nur zwei, das *p*-Diphenylbenzol und das sogenannte Isodiphenylbenzol; beide entstehen neben Diphenyl beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren, die Constitution der Isoverbindung steht noch nicht fest. Verf. hat nun durch Einwirkung von Natrium auf eine siedende Lösung von *m*-Dichlorbenzol und Chlorbenzol in Xylol reines

*m*-Diphenylbenzol gewonnen und festgestellt, dass diese *m*-Verbindung mit dem Isodiphenylbenzol identisch ist. Das reine *m*-Diphenylbenzol krystallisirt aus Alkohol in sternförmig angeordneten, farblosen, kleinen Nadeln vom Schmp. 84°; es siedet unter gewöhnlichem Druck bei ca. 369°, und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Ein Versuch, das *m*-Diphenylbenzol durch Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von *m*-Dichlorbenzol und Benzol darzustellen, war ohne Erfolg.

Täuber.

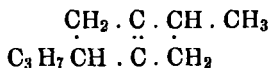
**Dimethoxydiphenylmethan** und einige seiner Homologen, von J. E. Mackenzie (*Journ. Chem. Soc.* 69, 985—993). Fügt man Benzophenonchlorid zu einer alkoholischen Lösung von Natrium-methylat, so bildet sich Dimethoxydiphenylmethan,  $(C_6H_5)_2CCl_2 + 2 NaOCH_3 = (C_6H_5)_2C(OCH_3)_2 + 2 NaCl$ . Die Reaction findet theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und wird durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt. Das Dimethoxydiphenylmethan krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, rhombischen Krystallen vom Schmp. 107° und Sdp. 288—290°. Es ist leicht löslich in Aether, heissem Methylalkohol, Aethylalkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Durch Säuren wird es zersetzt unter Regenerirung von Benzophenon; auch im Exsiccator über Schwefelsäure verliert es Aether und geht in Benzophenon über. Das in analoger Weise dargestellte Diäthoxydiphenylmethan schmilzt bei 51—52°, siedet bei 294—295° und ähnelt auch im Uebrigen der Dimethoxyverbindung durchaus. Das Dibenzoyldiphenylmethan erfordert zur Herstellung höhere Temperaturen als die beiden beschriebenen Analogen. Es schmilzt bei 104—105° und ist nicht unzersetzt destillirbar.

Täuber.

**Jodoso- und Jodoxy-Benzaldehyde**, von T. S. Patterson (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1002—1009). Während unter den seither dargestellten Jodosoverbindungen die Orthoverbindungen am leichtesten zugänglich sind, lassen sich von den Jodoso- und Jodoxybenzaldehyden die Meta- und Paraverbindungen wesentlich leichter gewinnen als die isomeren Orthoverbindungen. Durch Ersatz der Amidogruppe des *m*-Amidobenzaldehyds mittels Jod wurde *m*-Jodbenzaldehyd dargestellt; kurze Prismen vom Schmp. 57°. Durch Hindurchleiten eines Chlorstromes durch die Chloroformlösung des *m*-Jodbenzaldehyds wurde dessen Dichlorid,  $C_6H_4J \cdot CHO, Cl_2$ , in Form gelber Krystalle erhalten. Durch Anreiben mit Natriumcarbonatlösung wird das Dichlorid in *m*-Jodosobenzaldehyd umgewandelt; derselbe ist in Eisessig leicht, in Alkohol, Aether und Benzol unlöslich und erleidet bei ungefähr 190° Zersetzung. Das mittels Eisessig erhaltene Acetat,  $C_6H_4J(O \cdot COCH_3)_2 \cdot CHO$ , schmilzt unscharf bei 157°. Durch Kochen von *m*-Jodosobenzaldehyd mit Wasser bis zur Lösung wird *m*-Jodoxybenzaldehyd,  $C_6H_4(JO_2) \cdot CHO$ , neben *m*-Jodbenzal-

dehyd gebildet. *m*-Jodoxybenzaldehyd ist unlöslich in Alkohol und Aether; es wirkt auf neutrale Kaliumjodidlösung kaum ein, dagegen scheidet es bei Gegenwart von Säure sofort Jod aus. In ganz derselben Weise wie die angeführten *m*-Verbindungen wurden die entsprechenden *p*-Verbindungen dargestellt; es wurden erhalten: *p*-Jodbenzaldehyddichlorid, *p*-Jodosobenzaldehyd (Zersetzungspunkt 115°), *p*-Jodoxybenzaldehyd (Zersetzungspunkt 216°). In der Orthoreihe verliefen die Reactionen weniger glatt, namentlich gelang die Darstellung der Jodoxyverbindung überhaupt nicht, während die Jodosoverbindung nur mit sehr schlechter Ausbeute erhalten wurde. Es wurden gewonnen: *o*-Jodbenzaldehyd, Schmp. 36°, *o*-Jodbenzaldehyddichlorid, *o*-Jodosobenzaldehyd (Zersetzungspunkt 205–210°). Es werden zum Schluss noch die Oxime und Phenylhydrazone der drei Jodbenzaldehyde beschrieben. Täuber.

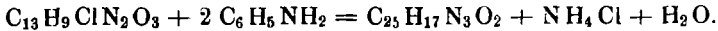
**Die Einwirkung von Brom auf Pinen in Rücksicht auf die Frage nach seiner Constitution**, von W. A. Tilden (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1009–1014). Verf. hat i. J. 1888 die Angabe gemacht, dass Pinen sich nicht nur mit 2, sondern sogar mit 4 Atomen Brom zu vereinigen vermöge. Diese Angabe ist i. J. 1893 von Stschukareff bestätigt worden. Dagegen vertritt Wallach die abweichende Ansicht, dass Pinen nur 2 Atome Brom zu addiren vermöge. Da die Bromadditionsfähigkeit des Pinens für die Beurtheilung der Constitution des Kohlenwasserstoffs von entscheidender Bedeutung ist, so hat sie Verf. einer erneuten Prüfung unterworfen und hat seine früher vertretene Ansicht vollkommen bestätigt gefunden. Eine schwache Bromwasserstoffentwicklung ist dabei allerdings zu beobachten, doch rührt diese von einer untergeordneten Nebenreaction her. Verf. schlägt für das Pinen die Constitutionsformel



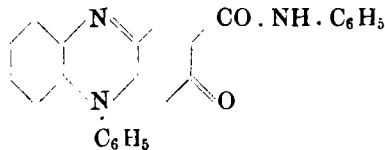
vor, die er als den besten Ausdruck für das Verhalten des Pinens betrachtet. Täuber.

**Die drei Chlorphenylazosalicylsäuren**, von J. T. Hewitt und H. E. Stevenson (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1257–1265). Die aus *o*-Chloranilin in der üblichen Weise bereitete *o*-Chlorphenylazosalicylsäure ist gelb, krystallinisch und schmilzt bei 194°. Der Methylester schmilzt bei 109°, der Aethylester bei 90–96°. Versuche, durch Erhitzen mit anorganischen Basen HCl abzuspalten, um zu einer Oxydiphenylazoncarbonsäure zu gelangen, waren ohne Erfolg. Durch Kochen mit Anilin am Rückflusskühler wird eine Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$  entspricht. Zu ihrer Isolirung treibt man das überschüssige Anilin mit Wasserdämpfen ab, behandelt den Rückstand mit Soda, wobei ein Theil in Lösung geht, und reinigt

den unlöslichen Theil durch Aufnehmen mit Chloroform und Fällen mit Ligroïn. Die Substanz wird als das Anilid einer Benzindulon-carbonsäure betrachtet, ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



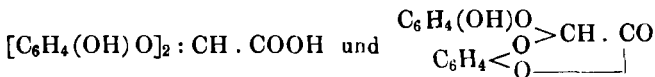
Die Constitution wird wahrscheinlich durch folgendes Formelbild wiedergegeben:



Die daneben entstehende, in Soda lösliche Substanz dürfte die entsprechende Carbonsäure sein. Von der schon früher beschriebenen *m*-Chlorphenylazosalicylsäure werden einige Salze und Derivate beschrieben. Der Methylester bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 114°, der Aethylester schmilzt bei 102–103°. Die *p*-Chlorphenylazosalicylsäure schmilzt bei 237°, der Methylester bei 152°, der Aethyl-ester bei 113°.

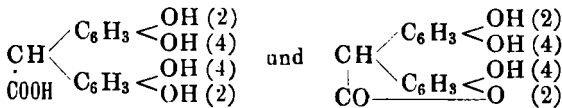
Täuber.

**Condensation des Chlorals mit Resorcin**, von J. T. Hewitt und F. G. Pope (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1265–1269). Die Condensation von Resorcin mit Chloral in verdünnter, wässriger Lösung unter dem Einfluss von Natriumbisulfat ist von Causse (*diese Berichte* 24, Ref. 10) studirt worden. Bei gewöhnlicher Temperatur werden farblose Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$  entspricht, und die beim Erhitzen 1 Mol. Wasser verlieren und in eine gelbe Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$  übergehen. Den beiden Verbindungen wurden von Causse die Constitutionsformeln:



zugeschrieben. Verf. haben das Studium der beiden Substanzen wieder aufgenommen. Es zeigte sich, dass, wenn man die Condensation von Chloral mit Resorcin bei Gegenwart von Natriumbisulfat in der Wärme ausführt, direct die gelbe Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$  erhalten wird. Diese geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine bei 152° schmelzende Triacetylverbindung über, wodurch die Anwesenheit dreier Hydroxylgruppen bewiesen wird. In kalter Alkalilauge löst sich die Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$  mit intensiv purpurrother Farbe, die beim Erwärmen verschwindet, indem Salze der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{MeO}_6$  entstehen. Die rothe Lösung giebt beim Ansäuern direct, die farblose erst bei längerem Kochen einen Niederschlag. Aus dem Verhalten wird der Schluss gezogen, dass die Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$  das Lacton einer in Wasser leicht löslichen Säure  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , einer

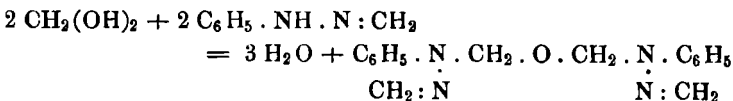
Tetraoxydiphenylessigsäure, ist, und dass daher den beiden Verbindungen die Constitutionsformeln:



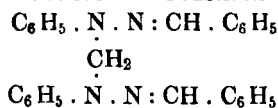
zukommen.

Täuber.

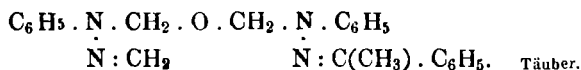
**Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin und auf einige Hydrazone**, von J. W. Walker. (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1280—1287). Die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin, die je nach den Versuchsbedingungen verschieden verläuft, ist einem genauen Studium unterworfen worden. Lässt man einen grossen Ueberschuss von Formaldehyd auf Phenylhydrazin bei Abwesenheit von Mineralsäure einwirken, so erhält man nur die von Wellington und Tollens (*diese Berichte* 18, 3300) entdeckte Substanz  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$ . Bei Gegenwart von Salzsäure entsteht neben dieser eine isomere vom Schmp. 111—113°. Letztere entsteht als Hauptproduct, wenn Formaldehyd auf überschüssiges salzsaures Phenylhydrazin einwirkt. Fügt man eine Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin zu der 1 Mol. entsprechenden Menge Formaldehyd, so erhält man das einfache Hydrazon,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$ , dessen Schmp. bei circa 150° liegt, aber wegen der Neigung der Substanz, sich zu polymerisiren, sehr variirt. Diese Polymerisirung erreicht man sehr leicht, wenn man die Substanz in wenig heissem Anilin löst und sie durch Alkohol wieder fällt. Durch Kochen des so gewonnenen Rohproducts mit einer Lösung von Natriumalkoholat befreit man das Product von Verunreinigungen und erhält es dann durch Umkrystallisiren in Blättchen vom Schmp. 210—212°, deren Molekulargewicht der Formel  $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2)_2$  annähernd entspricht. Wird das einfache Hydrazon,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$ , längere Zeit in der Kälte oder wenige Minuten in der Wärme mit überschüssigem Formaldehyd behandelt, so wird eine neue, in Aether lösliche, schön krystallisirende Substanz vom Schmp. 139—140° erhalten. Derselben kommt die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$  zu. Durch Lösen in heissem Phenylhydrazin wird die Verbindung nicht verändert. Ihre Bildung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:



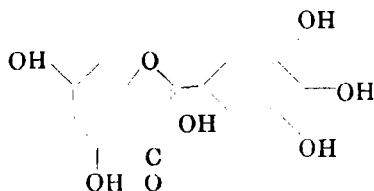
Auf Benzylidenhydraton wirkt überschüssiger Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung einer sauerstofffreien Verbindung,  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4$ , der zweifellos die Constitution



zukommt. Bei der Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd auf Acetophenonhydrazone bildet sich die oben beschriebene, bei 139—140° schmelzende Verbindung und andererseits eine bei 185° schmelzende Substanz, die nach der Formel  $C_{23}H_{24}N_4O$  zusammengesetzt und wahrscheinlich so constituirt ist:



Ueber den in der Rinde von *Myrica nagi* enthaltenen Farbstoff, von A. G. Perkin und J. J. Hummel (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1287—1294). *Myrica nagi* ist ein zu den Myricaceen gehörender immergrüner Baum, der im südlichen Himalaya, in China und Japan vorkommt. Die Rinde desselben enthält, ausser beträchtlichen Mengen Gerbsäure, einen gelben Farbstoff, der dem Quercetin sehr ähnlich ist und als Myricetin bezeichnet wird. Derselbe bildet gelbe Nadeln, die über 200° unter Zersetzung schmelzen, und ist nach der Formel  $C_{15}H_{10}O_8$  zusammengesetzt. Von den Farbstoffen der Quercetingruppe unterscheidet er sich deutlich durch die Färbungen, die er in Alkalilauge hervorruft. Mit verdünnter Kalilauge entsteht zunächst eine Grünfärbung, beim Stehen der Lösung an der Luft geht die Farbe allmählich durch Blau in Violet über. Myricetin liefert mit Schwefelsäure, Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure krystallinische Additionsproducte, die durch Wasser wieder in die Componenten zerlegt werden. Mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhitzt geht der Farbstoff in eine Hexacetylverbindung, mit Benzoesäureanhydrid in eine Hexabenzoylverbindung über; erstere bildet farblose Nadeln vom Schmp. 203—204°. In der Alkalischmelze wird Myricetin in Phloroglucin und Gallussäure gespalten, mit Brom entsteht eine Verbindung, deren Analyse auf die Formel  $C_{15}H_6Br_4O_8$  stimmende Zahlen liefert, und die in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 235—240° krystallisirt. Ihre Eigenschaften lassen es zweifelhaft erscheinen, dass sie ein einfaches Tetrabromsubstitutionsproduct ist. Die angeführten Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass das Myricetin ein Oxyquercetin ist von der Constitution:

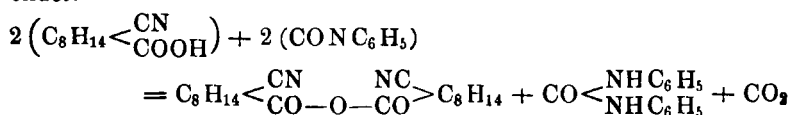


Das Studium der Alkyläther, welches in Aussicht genommen ist, dürfte die Frage zur sicheren Entscheidung bringen. Täuber.

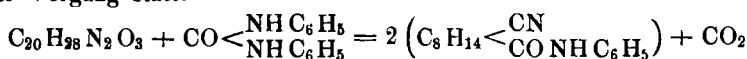
**Ueber das Vorkommen von Quercetin in den Zwiebelshalen,** von A. G. Perkin und J. J. Hummel (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1295—1298). Der Farbstoff der Zwiebelshalen ist isolirt und untersucht worden. Die Untersuchung hat seine Identität mit Quercetin ergeben.

Täuber.

**Ueber Camphermononitril, dessen Anhydrid und Anilid,** von A. Haller und Minguin (*Compt. rend.* 123, 216—220). Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Isonitrosocampher haben Verff. früher zwei Verbindungen dargestellt, denen sie die Formeln  $C_{20}H_{28}N_2O_3$  und  $C_{10}H_{15}NO_2$  beilegte; erstere ist in Aether unlöslich, letztere ist darin löslich und besitzt saure Eigenschaften. Durch conc. Kalilauge wird die Verbindung  $C_{10}H_{15}NO_2$  unter Entwicklung von Ammoniak in Camphersäure umgewandelt und erweist sich hierdurch als Camphersäuremononitril. Es ist dieselbe Verbindung, die von Hoogewerff und van Dorp als Cyanlauronsäure bezeichnet worden ist. Die Verbindung  $C_{20}H_{28}N_2O_3$  ist das Anhydrid der anderen, und kann durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in diese umgewandelt werden. Durch Erwärmen des Camphersäuremononitrils mit Phenylisocyanat auf Temperaturen unter  $100^\circ$  wird unter Entwicklung von  $CO_2$  das obige Anhydrid und Diphenylharnstoff gebildet:



Steigert man die Temperatur bis gegen  $160^\circ$ , so findet weiter folgender Vorgang statt:



d. h. es wird das Anilid des Camphersäuremononitrils gebildet.

Täuber.

**Ueber die Darstellung der Selensäure,** von R. Metzner (*Compt. rend.* 123, 236—238). Selenige Säure wird durch Permanganate leicht und vollständig zu Selensäure oxydirt unter Reduction der Uebermangansäure zu Manganesquioxid:  $2 KMnO_4 + 4 SeO_2 = 3 SeO_3 + K_2SeO_4 + Mn_2O_3$ . Arbeitet man in stark verdünnter, wässriger Lösung, so bleibt das Manganesquioxid ungelöst, und man kann durch Fällung des Kaliums mittels Kieselfluorwasserstoffsäure aus der Oxydationsmischung eine Lösung von reiner Selensäure erhalten. Bequemer ist es noch, statt des Permanganats Uebermangansäure selbst anzuwenden. Man gewinnt die letztere aus dem Baryumsalze durch Fällung des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure.

Täuber.

**Ueber das Vinyltrimethylen und das Aethylidentrimethylen,** von G. Gustavson (*Compt. rend.* 123, 242—245). Erwärmt man das



Tetrabromhydrin des Pentaerythrits  $C:(CH_2Br)_4$  in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub auf  $60-70^\circ$ , so erhält man Vinyltrimethylen  $C_5H_8$ . Das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits wurde nach der Methode von Tollens und Wigand (*diese Berichte* 24, Ref. 858) dargestellt, doch wurde es vortheilhaft befunden, die Menge des Phosphortribromids wesentlich zu verringern. Vinyltrimethylen bildet eine bei  $40^\circ$  siedende Flüssigkeit, die ungefähr das spec. Gew. 0.73 besitzt. Mit Brom vereinigt es sich in heftiger Reaction zu dem Dibromid  $C_5H_8Br_2$ . Letzteres siedet bei  $185-190^\circ$ . Durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd im zugeschmolzenen Rohr wird ein Aldehyd erhalten, der durch Oxydation mit Silberoxyd ein krystallisirtes Silbersalz von der Formel  $C_5H_7AgO_2$  liefert. Hieraus wird gefolgert, dass das Bromid die Gruppe  $CHBr.CH_2Br$  enthält. Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Kaliumpermanganat entsteht das Glycol  $C_5H_8(OH)_2$ , wodurch bewiesen wird, dass nur eine doppelte Bindung vorhanden ist. Bei weiterer Oxydation des Glycols mit verdünnter Salpetersäure bildet sich  $\alpha$ -Oxyglutarsäure, indem neben der Oxydation Wasseraddition stattfindet. Die Constitution des Glycols ist daher:

$\begin{array}{l} CH_2 \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH_2 \end{array} . CH(OH) . CH_2(OH)$ . Das Vinyltrimethylen addirt Jod-

wasserstoff; das dabei entstehende Jodid giebt, mit alkoholischem Kali behandelt, ein Isomeres des Vinyltrimethylens vom Sdp.  $37.5^\circ$ . Das Verhalten gegen Brom beweist, dass auch dieser Kohlenwasserstoff nur eine doppelte Bindung enthält. Seine Bildungsweise führt zu der Formel  $\begin{array}{l} CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ CH_2 \end{array} : CH . CH_3$ , d. h. zu derjenigen des Aethyliden-trimethylens. Dasselbe addirt Jodwasserstoff und liefert dabei ein Additionsproduct, welches mit dem aus Vinyltrimethylen erhaltenen isomer ist und durch Wasser in einen bei  $114-116^\circ$  siedenden Alkohol umgewandelt wird.

Täuber.

Ueber die Constitution des Pinakolins, von M. Delacre (*Compt. rend.* 123, 245—248). Verf. führt neue Argumente zu Gunsten der von ihm jüngst (*diese Berichte* 29, Ref. 545) schon vertheidigten, symmetrischen Formel des Pinakolins an, deren wichtigstes folgendes ist: Verf. zeigt, dass das von Butlerow durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chlorid der Trimethyleessigsäure erhaltene Product nicht mit Pinakolin identisch ist. Die Verschiedenheit beider Producte ist durch das verschiedene Verhalten beider gegen concentrirte Bromwasserstoffsäure festgestellt worden. Mit der Constaturirung dieser Thatsache ist der wichtigste Beweis für die unsymmetrische Pinakolinformel gefallen.

Täuber.

Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf thiophenhaltiges Benzol, von E. Boedtker (*Compt. rend.* 123, 310—311). Lässt man wasserfreies Aluminiumchlorid auf thiophenhaltiges Benzol

einwirken, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Bei der Destillation des mit Aluminiumchlorid erwärmten Benzols erhält man eine gewisse Quantität einer über 300° siedenden Flüssigkeit, die nur Spuren von Schwefel enthält. Es erscheint daher nicht zweifelhaft, dass das Aluminiumchlorid eine Condensation von Thiophen mit Benzol unter Eliminirung von Schwefelwasserstoff herbeiführt.

Täuber.

**Ueber neue gemischte Trimethylenverbindungen**, von L. Henry (*Compt. rend.* 123, 311—313). Durch Umsetzung von Trimethylenchlorbromid mit Jodkalium in methylalkoholischer Lösung entsteht Trimethylenchlorjodid. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, die am Lichte braun wird, und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1.904. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es und schmilzt dann bei —69.5°. Der Sdp. liegt bei 170—172°, also genau in der Mitte zwischen demjenigen des Trimethylenchlorids und des Trimethylenjodids. Mit Silbernitrit setzt sich das Chlorjodid um zu dem Trimethylennitrochlorid  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ , einer farblosen Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.267 bei 20°. Dasselbe ist nicht zum Erstarren zu bringen und siedet unter geringer Zersetzung bei 197°.

Täuber.

**p-Nitrochinolin und p-Amidochinolin**, von Ad. Claus und L. Schnell (*Journ. prakt. Chem.* 53, 106—126). p-Nitrochinolin wurde nach dem Verfahren von La Coste (*diese Berichte* 16, 670) dargestellt und aus der vorher neutralisirten Reactionsflüssigkeit durch Destillation mittels Wasserdampf gewonnen. Dasselbe liess sich selbst mit den stärksten Nitrirungsmitteln nicht weiter nitriren; seine Ueberführung in  $\beta$ -Brom-p-nitrochinolin vom Schmp. 165° gelang durch Darstellung des bromwasserstoffsäuren Salzes und Umwandlung desselben in p-Nitrochinolinhydrobromatdibromid, welches beim Erhitzen auf 170—180° in die Bromverbindung übergeht. Das Jodmethylat dieser Verbindung schmilzt bei 235°. Auch das  $\beta$ -Brom-p-nitrochinolin liess sich nicht höher nitriren. Die  $\beta$ -Stellung des Bromatoms wurde vor Allem durch Ueberführung der fraglichen Verbindung in p- $\beta$ -Dibromchinolin vom Schmp. 130° bewiesen. p-Amido- $\beta$ -bromchinolin vom Schmp. 106° wurde aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduction mittels Eisenpulver, Wasser und etwas Eisessig gewonnen. Dasselbe geht durch Brom in Eisessig- oder Chloroformlösung quantitativ in das bromwasserstoffsäure Salz eines Dibromamidochinolins vom Schmp. 210° über, welches durch Alkali in ana-Brom-p-amido- $\beta$ -bromchinolin vom Schmp. 146° umgewandelt wird, was durch Ueberführung desselben in das bekannte p-ana- $\beta$ -Tribromchinolin vom Schmp. 149° resp. in das bei 85—86° schmelzende ana- $\beta$ -Dibromchinolin (Eliminiren der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Diazotiren und Kochen mit Alkohol) bewiesen wurde. p-Amidochinolin wurde durch Reduction der entsprechenden Nitrover-

bindung mittels Eisenpulver und etwas Essigsäure und Destillation der getrockneten und gepulverten Reaktionsmasse mittels Wasserdampf gewonnen. Es schmilzt bei 114°. Von Derivaten werden das Jodmethylat vom Schmp. 199°, *p*-Acetamidochinolin vom Schmp. 75° und *p*-Benzoylamidochinolin vom Schmp. 130° beschrieben. Mit 1 Mol. Brom in Eisessiglösung giebt es ein bei 230° schmelzendes Bromhydrat, welches mit Alkali behandelt *m*-Brom-*p*-amidochinolin vom Schmp. 67° liefert, dessen Constitution durch Ueberführung in das *m-p*-Dibromchinolin vom Schmp. 68° festgestellt wurde. Beim Nitriren entstanden aus letzterem das bei 165° schmelzende *ana*-Nitroderivat und das bei 191° schmelzende *o*-Nitroderivat (*p-ana*-Dibromchinolin giebt nur ein Nitroderivat). Wie *p*-Amidochinolin liefert auch *p*-Acetamidochinolin trotz seines Acetylrestes mit 1 Mol. Brom in Eisessiglösung ein *m*-Bromderivat mit dem Schmp. 165°; durch Entacetylierung giebt dies das vorher beschriebene *m*-Brom-*p*-Amidochinolin. Bei Versuchen, durch Einwirkung von 2 oder mehr Mol. Brom auf das *p*-Amidochinolin, dessen Acetyl- und Benzoylderivat, zu höher bromirten Verbindungen zu gelangen, wurden das Dibrom-*p*-amidochinolin vom Schmp. 170° und das Dibrom-*p*-benzoylamidochinolin vom Schmp. 159° erhalten.

Lenze.

**Erwiderung auf die Abhandlung<sup>1)</sup> von R. von Rothenburg: »Isomeriefälle in der Pyrazolreihe«** (Hrn. L. Knorr zur Antwort), von L. Knorr (*Journ. prakt. Chem.* 53, 127—132). Verf. betont nochmals auf Grund neuer experimenteller Untersuchungen, dass das Phenylpyrazol vom Schmp. 228° 4-Phenylpyrazol ist, demnach also nicht aus Benzoylaldehyd und Hydrazinhydrat entstehen kann (s. v. Rothenburg, *diese Berichte* 27, 789) und vertheidigt in scharfer Kritik der polemischen Bemerkungen v. R.'s. seine früheren Behauptungen. Er schliesst mit dem Hinweis auf eine spätere Mittheilung, worin klargelegt werden soll, »dass der vermeintliche Entdecker des Pyrazolons diese Substanz, von der er 5 Bildungsweisen in einem Cyclus von 13 Abhandlungen beschreibt, überhaupt nicht in Händen gehabt hat«.

Lenze.

**Ueber  $\gamma$ -Carbodiphenylimid**, von C. Schall (*Journ. prakt. Chem.* 53, 139—143). Siehe *diese Berichte* 29, 270.

Lenze.

**Zur Kenntniss der Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile** (vorl. Mitthlg.), von A. Lottermoser (*Journ. prakt. Chem.* 53, 143—144). Bei weiterer Ausarbeitung der Reaction von R. Walther (*diese Berichte* 27, Ref. 578) wurden vom Verf. folgende Amidine dargestellt und untersucht: Benzenyl-*o*-tolylamidin, Benzenyl-*p*-tolylamidin, Phenacetphenylamidin, *o*-Toluphenylamidin, *p*-Toluphenylamidin,  $\alpha$ -Naphtophenylamidin und  $\beta$ -Naphtophenylamidin.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 51, 574.

Benzenyl-*p*-tolylamidin entstand nur in trockener Aetherlösung, während in Benzollösung ein anderer Körper gebildet wurde, dessen Natur noch genauer studirt werden soll. Weiter wurden vom Verf. Versuche angestellt, die Constitution der einfach substituirten Amidine zu ermitteln und eine Substanz eingehend untersucht, welche bei Einwirkung von Natrium auf Benzotrinitril in Benzollösung entsteht und wahrscheinlich ein Dihydratotetraphenyltriazin darstellt.

Lenze.

Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n-2}$ , von W. Ipatjew (*Journ. prakt. Chem.* 53, 145—168).

Ueber die Constitution der aromatischen Diazokörper und ihrer Isomeren, von C. W. Blomstrand (*Journ. prakt. Chem.* 53, 169—197). Das Wesentlichste der vorstehenden Abhandlungen ist bereits in *diesen Berichten* 29, Ref. 91 und Ref. 93 mitgetheilt worden. Bezüglich der Einzelheiten der umfangreichen Arbeiten muss auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

Lenze.

*o*-*ana*-, *o*-*p*- und *m*-*ana*-Dinitrochinolin, von Ad. Claus und G. Hartmann (*Journ. prakt. Chem.* 53, 198—210). Von den 6 möglichen Dinitroderivaten des Chinolins, welche die Nitrogruppen im stickstofffreien Ring enthalten, sind bisher 3 dargestellt worden, von denen nur eins betreffs der Stellung der beiden Nitrogruppen vollständig definiert ist und zwar das aus *o*-*p*-Dinitroanilin von La Coste (*diese Berichte* 15, 561) erhaltene. Von den beiden anderen von Claus und Kramer (*diese Berichte* 18, 1243) durch directe Nitrirung des Chinolins dargestellten Dinitrochinolinen weiss man, dass sie die Nitrogruppen an dem stickstofffreien Ring haben und dass das eine dieser beiden, das bei 182° schmelzende  $\alpha$ -Derivat auch aus dem *o*-Nitrochinolin entsteht, demnach eine Nitrogruppe in Ortho-Stellung hat. — *o*-*ana*-Dinitrochinolin, aus *ana*-Nitrochinolin und Salpeter-Schwefelsäure (3 g Nitroproduct, 50 g rauch.  $NO_3H$  (1.5) und 50 g Schwefelsäurehydrat); Schmp. 182°. Die von Claus und Kramer früher gemachten Angaben (l. c.) bezüglich der Diamidoverbindung des bei 182° schmelzenden Dinitrochinolins konnten von den Verff. bestätigt werden. Dieselbe wurde über die Diazoverbindung in das *o*-*ana*-Dibromchinolin vom Schmp. 127—128° umgewandelt. Von Derivaten wurden weiter dargestellt: das *o*-*ana*-Dinitro- $\beta$ -Bromchinolin vom Schmp. 152°, das *o*-Amido-*ana*-Nitrochinolin vom Schmp. 148° (mittels conc. Schwefelammoniums) und von letzterer Verbindung das Jodmethylat vom Schmp. 170° (unter Zersetzung), das Chlorplatinat und die Acetylverbindung vom Schmp. 220°. — *o*-*p*-Dinitrochinolin ist identisch mit dem  $\beta$ -Derivat von Claus und Kramer (l. c.), indess liegt sein Schmelzpunkt bei 144° statt nach La Coste bei 149° und nach Claus und Kramer bei 133—134°.

Es giebt ein  $\beta$ -Brom-*o-p*-dinitrochinolin vom Schmp. 194°. Beide Derivate wurden sowohl aus dem synthetisch dargestellten (nach La Coste), als auch aus dem durch Nitriren des Chinolins erhaltenen Dinitroproduct bereit. Das *o*-Amido-*p*-nitrochinolin liefert ein *o*-Brom-*p*-nitrochinolin vom Schmp. 164°, ein Jodmethylat vom Schmp. 176°, ein Chloroplatinat vom Zersetzungspunkt 180° und *o*-Acetamido-*p*-nitrochinolin vom Schmp. 224°. — *m-ana*-Dinitrochinolin wurde dargestellt aus dem 3.5-Dinitroanilin; Schmp. 179°. Das salzsaure Salz (Schmp. gegen 86°), Chloroplatinat und  $\beta$ -Brom-*m-ana*-dinitrochinolin vom Schmp. 161° werden beschrieben.

Lenze.

Ueber Derivate des *m*-Nitro-*o*-amidobenzamids und *m*-Nitro-*o*-amidobenzhydrazids, von K. Kratz (*Journ. prakt. Chem.* 53, 210 bis 225). In gleicher Weise wie Finger (*diese Berichte* 21, Ref. 571 u. Finger, *Habilitationsschrift*, Giessen 1894) salpetrige Säure auf *o*-Amidobenzamid und *o*-Amidobenzhydrazid liess Verf. salpetrige Säure auf *m*-Nitro-*o*-amidobenzamid und *m*-Nitro-*o*-amidobenzhydrazid einwirken. — *m*-Nitrobenzazimid und Derivate. *m*-Nitrobenzazimid,

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{N} = \text{N} \end{array} \right.$ , aus *m*-Nitro-*o*-Amidobenzamid, Kaliumnitrit

und verd. Essigsäure leicht erhältlich, schmilzt bei 185° unter Zers., röthet blaues Lakmuspapier und wird leicht von Alkalilauge und Ammoniak aufgenommen. Natrium- und Silbersalz wurden dargestellt. *m*-Nitromethylbenzazimid (Schmp. 199°) wurde sowohl aus *m*-Nitrobenzazimidnatrium und Jodmethyl, als auch aus *m*-Nitro-*o*-amidobenzmethylamid (erhalten durch Einwirkung von Methylamin auf Nitroisatosäure) und salpetriger Säure bereit; *m*-Nitroäthylbenzazimid (Schmp. 105°) aus *m*-Nitro-*o*-amidobenzäthylamid vom Schmp. 156° und  $\text{N}_2\text{O}_3$ . *m*-Nitroäthylbenzazimid,  $\left( \text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} = \text{N} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right. \right)_2$ , Schmp. oberhalb 290°, entsteht aus

*m*-Nitroamidobenzäthylensamid  $\left( \text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CONHCH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right. \right)_2$  (gewonnen aus Nitroisatosäure und Aethylendiamin) in salpetersaurer Lösung und Kaliumnitrit; *m*-Nitrophenylbenzazimid,  $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CON} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \end{array} \right.$ ,

vom Schmp. 190° aus *m*-Nitroamidobenzphenylamid vom Schmp. 203° (letzteres aus Anilin und Nitroisatosäure). — *Spaltungen des m-Nitrobenzazimids und seiner Abkömmlinge durch Säuren und Alkalien*. Alkalilauge spaltet die Nitrobenzazimide in *m*-Nitro-*o*-Amidobenzoesäure vom Schmp. 261–263° (Nitrophenylbenzazimid ausserdem Phenol). Conc. Salzsäure (im Rohr bei 120–130°) giebt Stickstoff, Ammoniak (Nitromethylbenzazimid statt dessen Methylamin) und *m*-Nitro-*o*-chlorbenzoesäure vom Schmp. 156°; verd. Schwefel-

säure giebt Stickstoff, *m*-Nitrosalicylsäure vom Schmp. 228° und Ammoniak (resp. Methylamin beim Nitromethylbenzazimid). — *m*-Nitro-*o*-amidobenzhydrazid und Derivate. *m*-Nitro-*o*-amidobenzhydrazid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{N} \end{matrix}$ , aus Hydrazinsulfat, Nitroisatosäure und Aetzkali in wässriger Lösung, zersetzt sich bei 214—218°, ohne vorher zu schmelzen; es reducirt alkal. Kupferoxydullösung und ammoniakal. Silberlösung und lässt sich condensiren mit Aldehyden, Ameisensäure und Säureanhydriden. Mit 2 Mol. Benzaldehyd entsteht die Verbindung  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{CONHN} : \text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  vom Schmp. 224—225°; mit wasserfreier Ameisensäure wird Anhydroformyl-*m*-nitro-*o*-amidobenzhydrazid vom Schmp. 170—171°,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{N} = \text{CH} \end{matrix}$  erhalten.

Lenze.

Ueber Geraniol und Rhodinol, von J. Bertram und E. Gilde-meister (*Journ. prakt. Chem.* 53, 225—237). Bevor Verff. auf die Arbeit von Erdmann und Huth (*diese Berichte* 29, Ref. 386), deren Literaturnachweise über den fraglichen Gegenstand sie als unvollständig und unklar bezeichnen, näher eingehen, geben sie selbst eine möglichst vollständige Uebersicht über die in der Literatur vorliegenden Arbeiten betr. Rhodinol, Geraniol etc. und fassen die Ergebnisse derselben kurz dahin zusammen, dass 1) die bei 230° siedenden alkoholischen Bestandtheile des indischen Geraniumöls, des Citronellöls und des Rosenöls ausschliesslich oder fast ausschliesslich aus Geraniol bestehen; das Gleiche gilt von Barbier's Licarhodol; 2) dass die ätherischen Oele der Pelargoniumarten, das französische, afrikanische und Réunion-Geraniumöl in dem zwischen 225—230° siedenden alkoholischen Antheilen neben Geraniol einen zweiten Alkohol enthalten, der sich vom Geraniol durch niedrigeren Sdp., geringeres spec. Gew., sein Verhalten gegen gasförmige Salzsäure und Chlorcalcium, mit welchem er eine feste Verbindung giebt, unterscheidet. — Es folgt nun eine eingehende Kritik der Arbeit von Erdmann und Huth. Letztere erhielten aus Rhodinol de Pelargonium, aus Réuniol, aus Geraniol und aus Rosenöl dasselbe Diphenylurethan vom Schmp. 83—84° und schlossen daraus, dass die betr. Alkohole identisch seien. Verff. bezeichnen diesen Schluss als unzutreffend und weisen nach, dass zwischen Rhodinol-Réuniol einerseits, dem Geraniol und dem Rosenöl andererseits grosse Unterschiede bestehen (Verhalten gegen Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur, gegen Chlorcalcium und Chromsäuregemisch). Nach ihrer Ansicht enthält das Rhodinol-Réuniol 20—30 pCt. Geraniol und 70—80 pCt. eines anderen Alkohols. Den Vorschlag von E. und H., für Geraniol den Namen Rhodinol einzuführen, weisen Verff. als unberechtigt zurück, da der Begriff

»Geraniol« ein durchaus feststehender ist und die Angaben Jacobsen's hierüber (*Lieb. Ann.* 157, 232) allseitig als richtig anerkannt sind, während der Begriff »Rhodinol« vor der Hand noch völlig unklar ist. Am Schluss der Abhandlung theilen Verf. mit, dass es ihnen mit Hilfe der von Bayer (*diese Berichte* 27, 815) zur Beseitigung von Terpinen aus Terpengemischen angewandten Chromsäuremischung gelungen ist, in den Spaltungsproducten des Geraniols mit conc. Ameisensäure neben Terpinen auch Dipenten nachzuweisen.

Lenze.

Ueber die vermeintliche Identität von Réuniol, Rhodinol und Geraniol, von A. Hesse (*Journ. prakt. Chem.* 53, 238—241). Gegenüber der Behauptung von Erdmann und Huth (siehe vorstehendes Ref.), dass Réuniol, Rhodinol und Geraniol identisch seien, somit der Name Réuniol aus der Literatur zu streichen ist, hält Verf. an seiner früher geäußerten Ansicht fest, dass in den Pelargoniumölen ein neuer Terpenalkohol von der Formel  $C_{10}H_{20}O$ , das Réuniol, enthalten ist, was durch die Untersuchungen von Wallach und Naschold (*Nachrichten d. Kgl. Ges. d. Wissensch., Göttingen, Febr. 1896*) sicher bestätigt wird. Das Réuniol ist hiernach nicht allein in seinen Eigenschaften, sondern auch in seiner Zusammensetzung ein von dem Geraniol verschiedener Terpenalkohol. Weiter wendet sich Verf. gegen die Beweisführung von E. u. H., dass Réuniol unreines Rhodinol sei, während doch nur das Umgekehrte der Fall sein kann, d. h. Rhodinol (aus Réuniolöl) kann wohl als unreines Réuniol bezeichnet werden, wogegen Rhodinol aus französ. Pelargoniumöl viel Geraniol neben wenig Réuniol enthält. Ebenso ist auch die Angabe von E. u. H., dass Bertram und Gildemeister (*diese Berichte* 27, Ref. 270) Rhodinol im Palmarosaöl aufgefunden hätten, umgekehrt richtig: Geraniol, der Hauptbestandtheil des Palmarosaöls, wurde im Rhodinol aus französ. Geraniumöl in grosser Menge nachgewiesen. Falsch ist ferner die Schlussfolgerung bezüglich der Identität von Geraniol, Rhodinol und Réuniol, welche E. u. H. aus der Gewinnung eines Diphenylurethans aus den Handelsproducten ziehen. Betreffs der von E. u. H. vorgeschlagenen Umwandlung des Namens Geraniol in Rhodinol vertritt Verf. die Ansicht von Bertram und Gildemeister (s. vorig. Ref.).

Lenze.

Der Benzolkern. VI., von W. Vaubel (*Journ. prakt. Chem.* 53, 241—245). Verf. zeigt, dass a) das Auftreten von *m*- statt *o*- und *p*-Verbindungen bei verschiedenen Substitutionen (wie Nitrierung von Anilin mit verd. Salpetersäure und bei Gegenwart von viel conc. Schwefelsäure, etc.), b) das auffallende Verhalten verschiedener *m*-Verbindungen (*m*-Nitrodimethylanilin, *m*-Sulfo- und Disulfosäure des Dimethylanilins geben mit Diazolösung keine Farbstoffe etc.) und c) einige Erscheinungen bei der erschöpfenden Chlorirung des Benzols

und seiner Homologen (Benzol, Xylol) durch seine Benzolconfiguration eine einfache Erklärung finden.

Lenze.

**Zur Kenntniss der Kyanalkine, insbesondere des Kyanbenzylins**, von G. Herfeldt (*Journ. prakt. Chem.* 53, 246—250.) Kyanbenzylin,  $C_{24}H_{21}N_3$ , vom Schmp.  $106^{\circ}$  (s. Wache, *diese Berichte* 22, Ref. 327) wurde gewonnen, indem trockenes Natriumalkoholat mit Benzylcyanid zu einem steifen Brei verrührt und die Masse 6—8 Stunden im Autoclaven auf  $160—170^{\circ}$  erhitzt wurde. Von Derivaten wurden dargestellt: Monobromkyanbenzylin, welches mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei  $140^{\circ}$  Bromoxyphenyldibenzylmiazin,  $C_{24}H_{18}BrN_2(OH)$ , vom Schmp.  $120^{\circ}$  liefert, Chlorkyanbenzylin vom Schmp.  $65^{\circ}$ , das Jodmethylat des Kyanbenzylins, das Chloroplatinat des Methylkyanbenzylins und das Methylderivat der vorher erwähnten Oxyverbindung  $C_{24}C_{18}(CH_3)N_2(OH)$  vom Schmp.  $135^{\circ}$ . — Am Schluss wird die Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid auf Kyanbenzylin, Kyanäthin und Kyanpropin, sowie die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyanbenzylin besprochen.

Lenze.

**Ueber Derivate des Veratrols**, von F. Brüggemann (*Journ. prakt. Chem.* 53, 250—254.) In der Abhandlung werden die Untersuchungsergebnisse bei Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure auf Veratrol, sowie von Benzoyl- und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid mitgetheilt. Tetrachlorveratrol vom Schmp.  $88^{\circ}$ , Dibromveratrol (isomer mit dem von Merck dargestellten vom Schmp.  $92—93^{\circ}$ ) Tetrabromveratrol vom Schmp.  $118^{\circ}$ , Dijodveratrol vom Schmp.  $125^{\circ}$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitroveratrol vom Schmp.  $127—128^{\circ}$  und  $127^{\circ}$ , Benzoylveratrol vom Schmp.  $99^{\circ}$  (sein Phenylhydrazon vom Schmp.  $174^{\circ}$ ) und das Thioanilid des Veratrols,  $C_6H_5(OCH_3)_2CSNHC_6H_5$ , vom Schmp.  $159^{\circ}$ , welches durch Jod in das Anilid der Veratrumssäure vom Schmp.  $154^{\circ}$  übergeführt wird und mit Sodalösung im Rohr bei  $230^{\circ}$  Anilin, Schwefelwasserstoff und Veratrumssäure bildet, werden beschrieben. Acetylveratrol konnte nicht erhalten werden. Guajacol gab mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid den Benzylester vom Schmp.  $57^{\circ}$ .

Lenze.

**Ueber die Einwirkung von Brom auf tertiäre Alkohole der Reihe  $C_nH_{2n+2}O$** , von W. Ipatjew (*Journ. prakt. Chem.* 53, 257 bis 287). Das Wesentlichste der Arbeit ist bereits in *diesen Berichten* 29, Ref. 90, mitgetheilt worden.

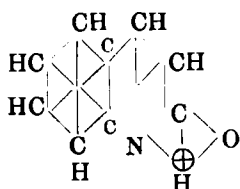
Lenze.

**Ueber zwei isomere Ketodicarbonsäuren**, von W. O. Emery (*Journ. prakt. Chem.* 53, 304—307). Durch Einwirkung von Salzsäure (spec. Gew. 1.11) auf  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Acettricarballylsäureester (*diese Berichte* 23, 3756 und 3755) gewinnt Verf. Acetonylbern-

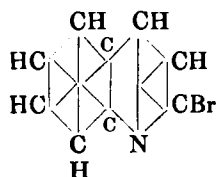




( $\alpha$ -Oxychinolin) beim Bromiren nicht, wie erwartet wurde, eine  $\beta$ -Brom-, sondern eine  $\gamma$ -Bromverbindung liefert, dass also im Carbostryl weder dem N-Atom die charakteristische Bindung des Chinolinstickstoffs zukommt, welche die Bromirung in die  $\beta$ -Stellung orientirt, noch das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom sich in einer Bindung befindet, welcher eine Begünstigung der Bromirung in  $\beta$ -Stellung zuzuschreiben wäre, hat Verf. veranlasst, die Auffassung des Carbostryls als  $\alpha$ -Oxychinolin aufzugeben und für dasselbe die bereits früher (*diese Berichte* 28, Ref. 388) entwickelte Tautomerieformel mit viervalentiger Centralbindung (Schema I) anzunehmen, welche sowohl für die Bromirung des Carbostryls, als auch für die Bildung von  $\alpha$ -Bromchinolin bei der Behandlung von Carbostryl mit Bromphosphor, wobei unter Zerstörung der Centralbindung wieder ein einfaches Chinolinderivat (Schema II) entsteht, eine einfache und ungezwungene Erklärung gestattet.



I.



II.

$\gamma$ -Bromcarbostryl vom Schmp. 266° wurde in relativ guter Ausbeute erhalten, als Carbostryl mit etwas überschüssigem Brom 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt wurde. Beim Erhitzen mit  $P_2Br_5$  gab es das bei 89° schmelzende  $\alpha$ - $\gamma$ -Dibromchinolin. Nach der Methode von Claus-Collischonn liess sich das Carbostryl nicht bromiren. Das  $\alpha$ -Bromchinolin (aus Carbostryl und Bromphosphor) lieferte auf diese Weise bromirt neben höher bromirten Producten nur das  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromchinolin vom Schmp. 97°. Letztere Verbindung gab mit Salzsäure im Rohr bei 150°  $\beta$ -Bromcarbostryl, Schmp. 253°, das  $\alpha$ - $\gamma$ -Dibromchinolin  $\gamma$ -Bromcarbostryl vom Schmp. 266°. Durch Steigerung der Temperatur auf 250° konnte im ersteren Fall kein Dioxychinolin erhalten werden, wohl aber im letzteren, wo schon bei 220—230° Bildung des  $\alpha$ - $\gamma$ -Dioxychinolins vom Schmp. 320—327° erfolgte. Als das aus  $\beta$ -Bromcarbostryl durch die Kalischmelze erhaltene Dioxychinolin mit Phosphorpentabromid behandelt wurde, erhielt Verf. nicht  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-, sondern  $\alpha$ - $\gamma$ -Dibromchinolin vom Schmp. 89°; er schliesst daraus, dass in der Kalischmelze statt des aus der  $\beta$ -Stellung austretenden Halogenatoms die Hydroxylgruppe in die  $\gamma$ -Stellung getreten ist. — Die Ansicht, dass in dem tautomeren Carbostryl zwei isomere Formen —  $\alpha$ -Oxychinolin und Wasserstoffchinolon — neben einander vorhanden seien — ist nach Verf. aus dem Grund zu verwerfen, weil es dann

nicht verständlich wird, weshalb nicht aus dem Carbostyryl beim Bromiren neben dem  $\gamma$ -Bromcarbostyryl auch das  $\beta$ -Bromderivat (wenn auch nur in geringer Quantität) entsteht.

Lenze.

Zur Kenntniss des *ana*-Oxychinolins (vorl. Mitthlg.), von A. d. Claus (*Journ. prakt. Chem.* 53, 335—339). Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (*Journ. prakt. Chem.* 48, 433, 52, 532) über die Einwirkung von Brom auf *p*- und *o*-Oxychinolin hat Verf. in Gemeinschaft mit R. Hartwig die Substitutionsvorgänge beim *ana*-Oxychinolin studirt, wobei sich letzteres als vollkommenes Analogon der *o*-Oxyverbindung erwiesen hat. — 1 Mol. Brom und 1 Mol. *ana*-Oxychinolin (in Eisessiglösung) reagiren unter Bildung der bromwasserstoffsäuren Salze von nicht bromirtem, mono- und dibromirtem *ana*-Oxychinolin. Die Monobromverbindung beginnt bei 165—170° sich zu zersetzen und schmilzt bei 190°; das Bromatom befindet sich wahrscheinlich in *o*-Stellung. Die Dibromverbindung färbt sich unter Zersetzung bei 130—140°, ohne bis 300° zu schmelzen; sie ist nach Verf. als *o-p*-Dibrom-*ana*-oxychinolin anzusprechen. — Die Ortsbestimmung der Bromatome in beiden Verbindungen soll durch Ueberführung des *o*-Brom-*ana*-amidochinolins einerseits und des *o-p*-Dibrom-*ana*-amidochinolins andererseits in die entsprechenden Oxychinoline (Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe) und durch Vergleich dieser Verbindungen mit den obigen ausgeführt werden. Bereits nachgewiesen vom Verf. ist, dass sein Monobromderivat nicht identisch ist mit dem von Caesar dargestellten *p*-Brom-*ana*-oxychinolin vom Schmp. 162°. — Analog wie beim *o*-Oxychinolin werden durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure eine Mono- und Disulfonsäure erhalten, je nachdem man in der Kälte oder Wärme sulfonirt. *ana*-Oxychinolin-*o*-sulfonsäure bildet goldgelbe, glänzende Schüppchen (beim Uebersättigen einer heissen verdünnten Alkalisalzlösung mit Salzsäure und Erkaltenlassen derselben), welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Dasselbe verlieren sie bei 100° und schmelzen dann gegen 300°. Natriumsalz: *ana*-OH. C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N. *o*-SO<sub>3</sub>Na + H<sub>2</sub>O, dunkel granatrothe, harte Prismen.

Lenze.

Ueber *o*-Dinitrosoverbindungen der Benzolreihe (vorläufige Mitthlg.), von Th. Zincke (*Journ. prakt. Chem.* 53, 340—343). Schwarz hat auf Veranlassung des Verf. die s. Z. von diesem ausgeführten Versuche (*diese Berichte* 19, 1452) mit *o*-Amidoazoverbindungen auf Diazoverbindungen der Orthoreihe übertragen, eine Reihe der in Betracht kommenden Verbindungen dargestellt und ihr Verhalten geprüft. Hierbei konnte das *o*-Amidohydrazin nicht erhalten werden, dagegen hat sich bei den diesbezüglichen Versuchen das interessante Verhalten der *o*-Nitrohydrazine ergeben, beim Behandeln mit Alkali Wasser abzuspalten und Verbindungen zu

bilden, denen wahrscheinlich die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N : N \\ \diagdown N . OH \end{matrix}$  zukommt und

welche eigenartige Oxyazimide darstellen. Nietzki (*diese Berichte* 27, 3381) machte früher bereits die gleiche Beobachtung und bezeichnet diese Verbindungen als Azimidole, welche Bezeichnung vom Verf. beibehalten wird. Jodwasserstoff führt das Benzolazimidol in Azimidobenzol, Kaliumpermanganat in eine dreibasische

Säure  $N \begin{matrix} \diagup N . C . COOH \\ \diagdown N . C . COOH \\ | \\ OH \end{matrix}$ , salpetrige Säure in *o*-Nitrodiazoimide

über. Letztere spalten beim Erhitzen 2 Atome Stickstoff ab unter Bildung von *o*-Dinitrosoverbindungen. Von diesen wurden dargestellt:

*o*-Dinitrosobenzol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown NO \end{matrix}$ , vom Schmp. 71°.

*o*-Dinitrosotoluol ( $CH_3 : NO : NO = 1 : 3 : 4$ ) vom Schmp. 96—97°.

*o*- " ( $CH_3 : NO : NO = 1 : 2 : 3$ ) " " 60°.

*o*-Dinitrosoxytol ( $CH_3 : CH_3 : NO : NO = 1 : 3 : 4 : 5$ ) vom Schmp. 108—109°.

Die Substanzen sind unzersetzt flüchtig und lassen sich mit Wasserdampf destilliren. Ausser in Wasser sind sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Reductionsmittel (Zinnchlorür, Schwefelammonium) bilden daraus Diamine und als Zwischenproduct wahrscheinlich Dioxime. Letztere entstehen glatt bei der Einwirkung

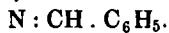
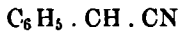
von Hydroxylamin. Benzol-*o*-dioxim,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N . OH \\ \diagdown N . OH \end{matrix}$ , gelbliche,

bei 142° schmelzende Nadeln. Beim Kochen mit Alkali spaltet es Wasser ab unter Bildung eines Anhydrides, analog wie das Naphthalindioxim. — Die *o*-Nitrodiazoimide zu Amidodiazoimiden zu reduciren, ist bisher nicht gelungen.

Lenze.

Zur Kenntniss des Mandelsäurenitrils, von E. v. Meyer (*Journ. prakt. Chem.* 53, 344). Die kurze Notiz ist veranlasst durch E. Fischer's Abhandlung »Ueber eine neue Bildungsweise der Oxazole« in *diesen Berichten* 29, 205. Behufs Darstellung von Amidobenzylcyanid liess Verf. Mandelsäurenitril und alkohol. Ammoniak auf einander einwirken, wobei sich unter anderem eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}N_2$  abgeschieden hat. Verf. vermuthet, dass dieselbe unter dem Einfluss von Benzaldehyd entstanden sei, welches im Mandelsäurenitril enthalten war, und findet diese Annahme durch in dieser Richtung ausgeführte Versuche bestätigt. Da die Verbindung mit Salzsäure auf 180° erhitzt Benzaldehyd ab-

spaltet, glaubt Verf., dass sie mit dem Fischer'schen Diphenyl-oxazol nicht identisch ist; vermuthlich hat sie die Formel



Lenze.

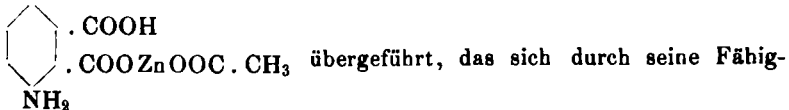
Zur Kenntniss eines neuen Kohlenwasserstoffes,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ , von P. Schickler (*Journ. prakt. Chem.* 53, 369—374). Lässt man Benzyläthyläther zu überschüssigem Phosphorsäureanhydrid, welches in Benzol eingetragen und mit diesem zusammen auf dem Wasserbade mit Kühler erwärmt wird, langsam zutropfen, so bildet sich unter stürmischer Reaction Aethylen und in der Hauptmenge eine bei  $250-270^\circ$  siedende Flüssigkeit. Nach mehrmaligem Fractioniren derselben wurde eine klare, farblose, stark aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten, die bei genügender Reinheit in der Kälte zu einer Krystallmasse erstarrt. Zwischen Filtrirpapier abgepresst, ergab dieselbe harte Prismen vom Schmp.  $27-28^\circ$  und den Sdp.  $253-254^\circ$ . Versuche, an Stelle von Benzol andere Verdünnungsmittel, wie Aether, Xylol, Petroläther, Ligroin, bei der Darstellung dieses Körpers zu verwenden, führten zu keinem günstigen Resultat. — Cannizzaro (*Lieb. Ann.* 92, 114) stellte durch Einwirkung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf Benzylalkohol eine Substanz (nicht krystallinisch) dar, welche sich in ihrer Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$  näherte. Verf. wiederholte diesen Versuch unter Zuhilfenahme von Benzol und erhielt ca. 50 pCt. des obigen fest werdenden Kohlenwasserstoffes. Das gleiche Resultat (wenn auch in geringerer Ausbeute) ergab auch Benzyläther. Die gefundenen Analysenzahlen und die Molekulargewichtsbestimmung stimmen auf den Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ . Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit starker Salpetersäure entstehen 3 Nitrokörper. Conc. Schwefelsäure löst denselben unter Bildung einer Sulfonsäure.

Verf. vermuthet, dass der Kohlenwasserstoff die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$  habe, welche sich auch mit der Entstehungsweise desselben in Einklang bringen liesse.

Lenze.

Zur Kenntniss des Jodisochinolins und der beiden isomeren Jod-*o*-Phtalsäuren, von A. Edinger (*Journ. prakt. Chem.* 53, 375—389). Das von Claus und Seelemann (Freiburger Dissert. »Beiträge zur Kenntniss des Isochinolins« 1893 S. 41; *diese Berichte* 26, Ref. 275) dargestellte, im Benzolkern substituirte Nitroisochinolin vom Schmp.  $110^\circ$  wurde über die Amido- und Diazo-Verbindung in das entsprechende Jodisochinolin vom Schmp.  $97^\circ$  verwandelt. Letzteres gab bei der Oxydation mit Permanganat zwei Producte: Das bei  $237-238^\circ$  schmelzende, in weissen Nadeln krystallisirende Imid der  $\alpha$ -Jod-*o*-Phtalsäure und das bei  $153^\circ$  schmelzende Anhydrid dieser Säure. (Die Säure selbst schmilzt

bei 206°.) Dieselben wurden mit den synthetisch aus der  $\alpha$ -Nitro-*o*-Phtalsäure und aus dem  $\alpha$ -Amido-*o*-Phtalsäureester hergestellten Verbindungen identificirt.  $\beta$ -Jod-*o*-Phtalsäure wurde vom Verf. dargestellt aus dem  $\beta$ -Nitrophtalsäureester und durch Oxydation der Jodnaphtalinsulfonsäuren (2.5 oder 2.8).  $\beta$ -Jod-*o*-Phtalsäure schmilzt bei 182°, ihr Anhydrid bei 123° und ihr Imid bei 222—224°. —  $\alpha$ -Jodisochinolin sublimirt bei 100° in glänzenden, weissen Nadelchen, ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (ausser in heissem Wasser) und zeigt die Eigenschaften einer starken, tertiären Base. Platindoppelsalz, Jodmethylat, Pikrat und Bichromat wurden dargestellt. — Um die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jod-*o*-Phtalsäuren synthetisch zu gewinnen, stellte Verf. zuerst  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrophtalsäureester dar. —  $\alpha$ -Jod-*o*-Phtalsäure. 1.  $\alpha$ -Nitrophtalsäure wurde nach der Methode von Bernthsen (*diese Berichte* 19, 166) in jenes eigenartige Zinksalz



keit, sich direct diazotiren zu lassen, auszeichnet. In die schwefelsaure Diazolösung wurde die berechnete Menge JH (spec. Gew. 1.5) eingetragen und nach beendigter Stickstoffentwicklung schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct schmolz nach dem Reinigen bei 153° und war identisch mit dem bei der Oxydation des  $\alpha$ -Jodisochinolins erhaltenen. Beim Erhitzen und Ueberleiten von Ammoniakgas wurde es in das bei 238° schmelzende  $\alpha$ -Jod-*o*-Phtalimid verwandelt, das gleichfalls mit jenem aus dem  $\alpha$ -Jodisochinolin erhaltenen identisch war. 2. Der saure  $\alpha$ -Nitrophtalsäureester wurde in den Diäthylester verwandelt, dieser reducirt (Miller und v. Bayer, *diese Berichte* 10, 1079 und 129; *Lieb. Ann.* 208, 246) und diazotirt und alsdann in den  $\alpha$ -Jod-*o*-Phtalsäurediäthylester vom Schmp. 70° übergeführt, welcher beim Verseifen die entsprechende Säure vom Schmp. 206° gab. Aus letzterer wurde ein Anhydrid vom Schmp. 153° und ein Imid vom Schmp. 238° erhalten. Die Identität dieser Verbindungen mit den aus dem Bernthsen'schen Zinksalz, sowie aus  $\alpha$ -Jodisochinolin erhaltenen sind ausser Zweifel. Von Salzen wurden dargestellt: das K-Salz (+ 3H<sub>2</sub>O), Ba-Salz (zum Unterschied vom  $\beta$ -jodphtalsäuren Baryum leicht löslich in Wasser), Ag-Salz (bläht sich bei 260° auf, ähnlich wie Quecksilberrhodanid) und Cu-Salz (+ 2½ H<sub>2</sub>O). —  $\beta$ -Jod-*o*-Phtalsäure wurde erhalten: 1. aus dem Amidoester vom Schmp. 95° durch Diazotiren in jodwasserstoffsaurer Lösung und Verseifen des hierbei erhaltenen, bei 310° siedenden Oeles mit alkoholischem Kali; sie krystallisirt mit 1½ H<sub>2</sub>O, giebt beim Erhitzen in Ammoniakgas das Imid vom Schmp. 222—224° und beim Sublimiren das bei 123° schmelzende Anhydrid; 2. aus den vorher er-

wähnten Sulfonsäuren, welche durch Sulfonyliren von  $\beta$ -Jodnaphtalin (erhalten aus  $\beta$ -Amidonaphtalin über die Diazoverbindungen) gewonnen wurden, durch Oxydation mittels Permanganat. Von Salzen wurden dargestellt: das neutrale Cu-Salz (+ 3 H<sub>2</sub>O), Ag-Salz (quillt ebenfalls oberhalb 250° explosionsartig auf), K-Salz (sehr zerfließlich im Gegensatz zum Salz der  $\alpha$ -Jod-*o*-Phtalsäure) und Ba-Salz (schwer löslich in Wasser).

Lenze.

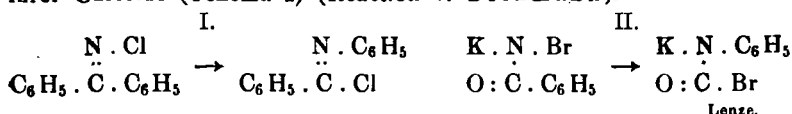
**Ueber die Einwirkung der Alkalihypobromite auf Succindiamid**, von W. van Dam (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 101—106). Vergl. hierzu Weidel und Roithner, *diese Berichte* 29, Ref. 509. Das Succindibromdiamid von Linge wurde vom Verf. durch Einwirkung der berechneten Menge Kaliumhypobromit auf feingepulvertes Succinamid, Abkühlen und Schütteln der entstandenen Lösung und Behandlung der abgeschiedenen teigartigen Masse mit 10 procentiger Essigsäure dargestellt. Beim Lösen desselben in 3 procentigem, auf 0° abgekühltem Barytwasser (1 Mol. Dibromdiamid auf 4 Mol. Ba(OH)<sub>2</sub>), 24-stündigem Stehenlassen und darauf folgendem, kurzen Erwärmen dieser Lösung auf 30—40° bildet sich Baryumcarbonat und  $\beta$ -Lactylharnstoff vom Schmp. 274° (Lengfeld und Stieglitz, *Amer. Chem. Journ.* 15, 516, geben 272° an). Die Bildung des letzteren hat sich nach Verf. folgendermaßen vollzogen:  $\text{NH}_2 \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CONBr} + 2\text{KOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{KOB}r + \text{NH}_2\text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CONBrK}$ ; letztere Verbindung lagert sich um in  $\text{NH}_2\text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NKCOBr}$ , welches mit Wasser Kaliumhydrat und  $\text{NH}_2\text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NHCOBr}$  bildet, aus dem dann durch HBr-Abspaltung der  $\beta$ -Lactylharnstoff hervorgeht. Derselbe wird auch erhalten bei directer Behandlung von Succindiamid mit einer Lösung von Kalium- resp. Baryumhypobromit (auf 1 Mol. Diamid 1 Mol. KOBr und 4 Mol. KOH).

Lenze.

**Einige Beobachtungen über die Einwirkung der Alkalihypochlorite und -hypobromite auf Amide, mit Rücksicht auf die Abhandlung von Weidel und Roithner<sup>1)</sup>**, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 107—115). Die Abhandlung ist im Wesentlichen eine Zusammenstellung der Resultate, welche v. Hofmann, Lengfeld und Stieglitz und Hoogewerff und van Dorp bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung resp. von Alkalihypobromiten auf Amide gewonnen haben. Verf. erheben gegen Weidel und Roithner (l. c.) den Vorwurf, dass sie die den fraglichen Gegenstand betreffenden Literaturangaben nicht genügend gekannt resp. bei ihren Arbeiten nicht genügend berücksichtigt haben und weisen im Besonderen darauf hin, wie sich nach ihrer Auffassung die Umwandlung der

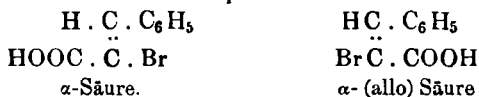
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, Ref. 509.

Bromamide in Isocyansäureäther vollzieht. Bezüglich dieser Umwandlung der Bromamide in Isocyansäureäther (Schema II) sei kurz bemerkt, dass Verff. dieselbe auf eine intramolekulare Umlagerung zurückführen, welche bedingt ist durch die Neigung des Stickstoffs, sich mit positiveren Gruppen, als es das Halogen ist, zu vereinigen. Ein Analogon hierfür sei die Umwandlung der Oxime resp. ihrer Chloride (Schema I) (Reaction v. Beckmann).



**Ueber das Phenylpropionsäureamid**, von H. Baucke (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 123—127). Uebergiesst man Phenylpropionsäureäthyl- oder -methyläther in einer Bombe mit wässrigem Ammoniak, sättigt letzteres bei  $-3^\circ$  mit Ammoniakgas und lässt ca. 30 Stunden bei  $8^\circ$  unter häufigem Schütteln des Gefässes die Einwirkung sich vollziehen, so erhält man das bei  $102^\circ$  schmelzende Amid (Gattermann, *diese Berichte* 25, 3537). Durch Behandlung mit Alkalihypobromit geht dasselbe in das Kaliumsalz des Bromamids  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C} \cdot \text{CONKBr}$  über, welches vom Verf. in das Silbersalz umgewandelt und als solches analysirt wurde. Aus dem Bromamid das Amin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C} \cdot \text{NH}_2$  darzustellen, ist ihm nicht gelungen. Lenze.

**Einwirkung von Ammoniak auf die Phenyldibrompropionsäureäther**, von H. Baucke (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 128—134). Wird Phenyldibrompropionsäureäthylester mit einem grossen Ueberschuss von bei  $0^\circ$  gesättigtem, wässrigem Ammoniak ca. 2 Stunden in einer geschlossenen Bombe bei  $45^\circ$  erwärmt, so entstehen das bei  $118^\circ$  schmelzende Monobromzimmtsäureamid (Anschütz und Selden, *diese Berichte* 20, 1387) und eine ölige Substanz vom Sdp.  $179-180^\circ$  (28 mm), welche die Zusammensetzung des Monobromzimmtsäureesters besitzt. Dieselbe ist ein Gemisch zweier Stereoisomeren. Verf. konnte daraus sowohl die  $\alpha$ -Bromzimmtsäure, als auch die  $\alpha$ -Bromallozimmtsäure abscheiden. Für beide Säuren bestimmte er die Schmelzpunkte  $131^\circ$  und  $120^\circ$ .



Bei längerer (3 tägiger) Einwirkung des Ammoniaks auf Phenyldibrompropionsäureäthylester entstand als einziges Reactionsproduct das bei  $172^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Aminozimmtsäureamid, welches beim Verseifen eine krystallinische Säure vom Schmp.  $160^\circ$  ergab. Dass dieses Amid der gewöhnlichen  $\alpha$ -Säure entspricht, wird vom Verf. dadurch bewiesen, dass er dasselbe auch aus dem  $\alpha$ -Monobromzimmtsäureester bei zweitägiger Einwirkung von conc. Ammoniak bei  $60^\circ$  darstellte.



Wirkte Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Monate in der Bombe auf die Aether der Phenylidibrompropionsäure ein, so entstanden zwei verschiedene Sorten von Krystallen, welche indess das gleiche Monobromzimmtsäureamid vom Schmp. 118° darstellten. — Verf. schliesst, dass es so gut wie erwiesen, dass der Aether der  $\alpha$ -Monobromallozimmtsäure unter dem Einfluss von Ammoniak in das Amid der gewöhnlichen  $\alpha$ -Bromzimmtsäure umgewandelt wird.

Lenze.

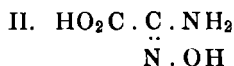
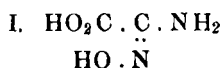
Ueber Oxalenmonoamidoxim und Hydroxyloxamid, von A. F. Holleman (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 148—156). Bei Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften des Hydroxyloxamids  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOH}$  sprechen Schiff und Monsacchi (*diese Berichte* 29, Ref. 81) die Vermuthung aus, dass dasselbe mit dem von Fischer entdeckten (*diese Berichte* 22, 1932) und vom Verf. näher beschriebenen (*diese Berichte* 27, Ref. 736) Oxalenmonoamidoxim,

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ , identisch sei. Verf. stellt beide Verbindungen neben

einander her und vergleicht ihre äussere Beschaffenheit, Schmelzpunkte, Verhalten gegen Eisenchlorid und alkalische Kupferlösung, sowie ihre Acetylrungs- und Benzoylirungsproducte. Hierbei hat sich ergeben, dass beide Substanzen nicht identisch sind. — Die von Sch. und M. für ihre Verbindung aufgestellte Formel ist Verf. aus dem Grunde nicht wahrscheinlich, weil dasselbe als substituirtes Hydroxylamin verhältnissmässig schwer von oxydirenden Mitteln angegriffen wird, und weil seine Acetyl- und Benzoylderivate stark sauren Charakter zeigen. Viel besser sind diese Eigenschaften, wie auch das Verhalten der Verbindung, beim Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade Oxalsäure, Ammoniak und Hydroxylamin zu bilden, und die That- sache, dass bei der Darstellung aus Oxamäthan ein Ueberschuss von

Hydroxylamin erforderlich ist, mit der Structurformel  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$

in Einklang zu bringen. Dass beide Verbindungen polymer sind, scheint Verf. auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen ausgeschlossen; er nimmt deshalb an, dass Stereoisomerie vorliegt, trotzdem es ihm bisher noch nicht gelungen ist, beide Substanzen in einander überzuführen. Seine Verbindung bezeichnet er als Syn- (I), die von Sch. und M. als Antioxalenamidoxim (II) und giebt ihnen die Structurformeln



welche eine ungezwungene Erklärung für die Zersetzungserscheinungen bei beiden Verbindungen gestatten (Entstehung von Kohlensäure und

Cyanamid aus Verb. I unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid, von Kohlensäure und Harnstoff aus Verb. II beim Erhitzen derselben auf 105—110° und von Cyanursäure beim Erhitzen des Acetylderivates von Verb. II auf 110°.

Lenze.

**Ueber die Darstellung des Phenylacetylen**, von A. F. Holleman (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 157—158). Zur Herstellung des Phenylacetylen aus Phenylpropionsäure (*diese Berichte* 20, 3080) bedient sich Verf. an Stelle von Phenol des Anilins und erhält hiermit nahezu die theoretische Ausbeute. Aus 3.5 g Phenylpropionsäure, welche in 15 ccm Anilin gelöst und damit der Destillation unterworfen wurden, konnten 2 g Phenylacetylen gewonnen werden.

Lenze.

**Einige Notizen über die Fulminate**, von A. F. Holleman (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 159—160). 1 L Wasser löst bei 12° ca. 0.7 g, bei 49° ca. 1.75 g feingepulvertes Quecksilberfulminat (erhalten aus einer Cyankalilösung durch Fällen mittels Salzsäure), bei 13° 0.075 g und bei 30° 0.18 g Silberfulminat. — Beim Verdunsten einer Natriumfulminatlösung (s. Ehrenberg, *Journ. prakt. Chem.* [2] 32, 230) in einer Silberschale im Exsiccator wurden Krystalle eines Doppelsalzes, NaCNO . AgCNO erhalten, ein Beweis, dass Natriumfulminat Silber löst und hierin sich analog dem Cyanalkali verhält (s. Nef, *diese Berichte* 28, Ref. 759).

Lenze.

**Ueber die Condensationsmethode von Claisen**, von J. Boëseken (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 161—164). Die Condensation mit Hilfe von Natriumäthylat, wie sie von Claisen vorge-

schlagen ist:  $R \cdot C \begin{cases} O C_2 H_5 \\ O C_2 H_5 \\ O Na \end{cases} + \begin{matrix} H \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot COR'$  sucht Verf. zwischen

substituirten Essigestern und Essigester herbeizuführen. Methyl-, Phenyl-, Dimethyl-, und Trimethylessigester, ausserdem Propionsäure- und Isobuttersäureester wurden mit Natriumalkoholat und Essigester unter den verschiedensten Bedingungen in Reaction gebracht. Nur bei Anwendung von Phenylessigester und Propionsäureester konnten geringe Quantitäten des gewünschten Condensationsproductes erhalten werden. Das mittels Phenylessigester erhaltene Product siedet oberhalb 160° (25 mm), das aus Propionsäureester und Essigester erhaltene siedet bei 192° und stellt wahrscheinlich ein Gemenge von Propionylessigester und Methylacetessigester dar.

Lenze.

**Ueber die Einwirkung von Alkalien auf neutrale aliphatische Nitramine**, von A. P. N. Franchimont und H. van Erp (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 165—173). Wird Nitrohydantoin in der Kälte mit Barytwasser behandelt, so wird salpetrige Säure abgespalten, dieselbe liess sich auch beim Nitromethylhydantoin.

und Nitrolactylharnstoff unter analogen Bedingungen nachweisen, nicht aber beim Acetonylharnstoff, sodass es zur Entstehung von salpetriger Säure nothwendig scheint, dass das an das Stickstoffatom der Nitramingruppe gebundene Kohlenstoffatom ein freies Wasserstoffatom besitzt. Da nun aber auch Aethylendinitroharnstoff und Dinitroglycoluril keine salpetrige Säure abspalten, wohl aber das Nitraminoacetamid, so scheint andererseits die Bildung von Salpetrigsäure von dem Vorhandensein der CO-Gruppe abhängig zu sein, welche an dem bezeichneten Kohlenstoffatom haftet. — Verläuft bei den aliphatischen neutralen Nitraminen die Reaction beim Kochen mit kaustischem Alkali analog, so müsste sich neben der salpetrigen Säure ein Imin bilden und dieses, da man die Bildung eines primärenamins und eines Aldehyds (resp. der entsprechenden Säure) nachweisen kann, unter dem Einfluss des Alkalis in die obengenannten Producte zerfallen. Dass Imine ein derartiges Verhalten zeigen, wird vom Verf. am Butylmethylenimin,  $\text{H}_2\text{C}:\text{N}.\text{C}_4\text{H}_9$ , bewiesen. Dasselbe wurde dargestellt aus norm. Butylamin und Formaldehyd, welche ein öliges, beim Destilliren sich zersetzendes Product geben, das wahrscheinlich Butylaminomethylalkohol,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , ist. Lässt man dies mehrere Stunden in Berührung mit festem Alkali und destillirt alsdann, so bildet sich Butylmethylenimin von Sdp. 146—149° (10—12 mm); farblose, dickflüssige Substanz von schwach aminartigem Geruch, wenig oder nicht löslich in Wasser, flüchtig mit Wasserdämpfen. Es löst sich in der Kälte in conc. Schwefelsäure, mit Nitrosylschwefelsäure entwickelt es keine Spur eines Gases; mit Sublimat bildet es einen weissen Niederschlag und etwas Quecksilber, mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, der sich sofort bräunt und alsdann einen Silberspiegel absetzt. Bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung entsteht daraus primäres Butylamin und ein secundäres Amin, das wahrscheinlich Butylmethylamin ist; mit Alkali im Rohr auf 150° erhitzt ergab es, wie erwartet, Ameisensäure (entstanden aus dem entsprechenden Aldehyd) und Butylamin. — Aus diesem Verhalten des Butylmethylenimins und den sonstigen Erfahrungen betr. Zersetzung von Nitraminen durch Alkali schliessen Verf., dass die neutralen aliphatischen Nitramine durch kochende Alkalien wahrscheinlich in salpetrige Säure und Imin gespalten werden, welches dann weiter in Aldehyd (resp. die entsprechende Säure) und Amin zerfällt. Ausgeschlossen scheint ihnen auch nicht, dass neben dem Alkalinitrit Dialkylhydroxylamine gebildet werden, welche in Wasser und Imin zerlegt werden, oder in Folge intramolekularer Umlagerung einen Aldehyd und ein primäres Amin geben.

Lenze.