

übergang. Die Untersuchung der anderen Umwandlungsproducte des Aethers, welcher bei Gegenwart von Sauerstoff dem Lichte ausgesetzt worden ist, ergab, dass dieselben in Aldehyd und Essigsäure bestehen. Es scheint, dass bei diesen Oxydationen, die unter Mitwirkung des Lichtes stattfinden, das Wasserstoffsperoxyd an Stelle von Wasser, welches ein normales Oxydationsproduct sein würde, auftritt.

Täuber.

Ueber elektrolytische Vorlesungsexperimente, von H. Hofer (*Chem.-Ztg.* 20, 478). Es werden einige Angaben gemacht über Stromquellen, Erzielung einer geeigneten Stromstärke und über Messinstrumente zur Feststellung der letzteren, wie sie für Versuchsexperimente am zweckdienlichsten sind. Gleichzeitig wird die elektrolytische Darstellung des Chlorstickstoffs, wie sie sich für eine Vorlesung am besten eignet, genau beschrieben.

Lenze.

Goldextraction mit Cyankalium, von J. Loevy (*Chem.-Ztg.* 20, 479—480). Gegenüber der Behauptung von Mc. A. Forrest, dass »refractory ores« behufs Goldextraction vortheilhaft mit schwachen Cyankalilösungen (0.2—1 pCt.) zu behandeln sind, weist Verf. an einem kupferhaltigen Goldquarz aus dem Lydenburg-District (Transvaal), der als ein typischer Repräsentant der refractory ores angesehen werden kann, nach, dass die Goldextraction um so höher ausfällt, je stärker die KCN-Lösung ist, dass gleichzeitig aber auch der Gehalt der Lösung an unedlen Metallen steigt. Für die grössere Anzahl der refractory ores ist das Cyanisirungsverfahren indess nicht anwendbar (wegen der erforderlichen starken Cyankalilösungen und der langen Extractionsdauer), dagegen eignet es sich sehr gut für die im Johannesburg-District am Witwatersrand vorkommenden Golderze, und ist hier eine 0.05—0.1 procentige Cyankaliumlösung am zweckdienlichsten.

Lenze.

Organische Chemie.

Ueber die Condensation des Benzaldehyds mit Acetessigester mittels aromatischer Amine, von Br. Lachowicz (*Monatsh. Chem.* 17, 343—360). Acetessigester und Aldehyde condensiren sich bekanntlich unter dem Einfluss von primären oder secundären Aminen zu 1.5-Diketonen, $RCH(CH[CO_2C_2H_5]COCH_3)_2$ (Hantzsch, Knoevenagel), während die beiden Componenten unter dem Einflusse des Ammoniaks stickstoffhaltige (Pyridin)-Derivate liefern (Hantzsch, R. Schiff). Verf. hat versucht, den verschiedenen

Chemismus der Amine und des Ammoniaks gegen Acetessigester und Aldehyde aufzuklären, und zu dem Ende die Reactionen unter verschiedenen Bedingungen studirt, um womöglich Zwischenproducte zu fassen¹⁾.

1. Ammoniak. Während Acetessigester und Benzaldehyd durch alkoholisches Ammoniak in der Wärme zu Hydrophenyllutidindicarbonsäureester, $C_{19}H_{23}NO_4$, zusammentreten (*diese Berichte* 16, 1607), entsteht, wie Verf. findet, durch mehrstündiges Stehenlassen derselben Mischung bei gewöhnlicher Temperatur neben jenem Condensationsproduct eine andere Substanz, $C_{20}H_{22}N_2O_3$, welche sich in Nadeln ausscheidet, bei 129° schmilzt und erst durch Erwärmen mit Acetessigester in obiges Pyridinderivat übergeht. Die neue Substanz ist nach ihrem Verhalten bezeichnet als Hydrobenzacetessigester- $C_6H_5 \cdot CH$

N

imid, $C_6H_5 \cdot CH \text{---} NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 C_2H_5$; sie löst sich in Säuren, wird durch Alkali wieder ausgeschieden, bildet sich auch (neben Ammoniak und Benzaldehyd) beim Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Hydrobenzamid und Acetessigester: $(C_6H_5CH)_3N_2 + 2 C_6H_{10}O_3 = 2 C_6H_5COH + NH_3 + C_{19}H_{23}NO_4$.

2. Anilin. Wird Benzylidenanilin (1 Mol.) mit Acetessigester (2 Mol.) in alkoholischer Lösung 2 Wochen lang stehen gelassen, so scheidet sich — ev. nach Wasserzusatz — in Prismen vom Schmp. $159\text{—}160^{\circ}$ Diphenylhydrolutidindicarbonsäureester, $C_6H_5N \left\langle \begin{array}{l} C(CH_3) : C(CO_2C_2H_5) \\ C(CH_3) : C(CO_2C_2H_5) \end{array} \right\rangle CH C_6H_5$, ab, welcher hellblaue Fluorescenz zeigt, sich auch aus Anilacetessigester durch Erwärmen mit Benzaldehyd und Acetessigester bereiten lässt und durch Kochen mit alkoholischem Kali zur entsprechenden Säure $C_{21}H_{19}O_4N$, gelblichen Säulen vom Schmp. 165° , verseift wird.

3. *p*-Toluidin, Acetessigester und Benzaldehyd liefern, in alkoholischer Lösung erwärmt, in analoger Weise *p*-Tolylphenylhydrolutidindicarbonsäureester, $C_{26}H_{29}NO_4$, farblose Blättchen, welche bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

4. Phenylhydrazin und Acetessigester geben in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher wie erhöhter Temperatur Benzylidenhydrazon; wird aber Acetessigesterhydrazon mit Benzaldehyd vermischt, so tritt Reaction ein, bei welcher jedoch kein Benzylidenhydrazon auf-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit zeigte sich, dass Alkylamine die condensirende Wirkung des Alkalis aufweisen können: so werden Phenanthrenchinon und Acetessigester nicht bloss durch Kali (Japp und Streatfield, *diese Berichte* 16, 275), sondern auch durch einige Tropfen Piperidin zu Phenanthrexylenacetessigester condensirt.

tritt, sondern 4-Benzyliden-di-1,3,5-phenylmethylpyrazolon $C_{27}H_{24}N_4O_2 + \frac{1}{2} C_2H_6O$ (Schmp. 165° unter Zerfall); dasselbe Product wird in analoger Weise aus Phenylmethylpyrazolon, d. i. das Condensationsproduct des Acetessigesterhydrazons, gewonnen, und zwar gewinnt man, wenn die Reaction in Benzollösung erfolgt, natürlich das alkoholfreie $C_{27}H_{24}N_4O_2$ vom Schmp. 154° ; letzteres liefert Verbindungen 1. + $1 CH_3OH$ (Prismen vom Schmp. 148°), 2. + $HCl + C_2H_5OH$ (Krystalle vom Schmp. 232° unter Zerfall), 3. + $NH_3 + \frac{1}{2} H_2O$ (Prismen vom Schmp. 166° unter Zerfall), 4. + $C_3H_{10}NH + \frac{1}{2} C_2H_6O$ in Prismen vom Schmp. 196° unter Zerfall.

Gabriel.

Ueber die Cincholoïponsäure, von Zd. H. Skraup (*Monatsh. Chem.* 17, 365—394). Die Cincholoïponsäure $C_7H_{13}NO_4$, welche nicht nur aus Cinchonin, sondern auch aus den bekannten Chinabasen und deren Umwandlungsproducten, dem Chinicin und Cinchonicin entsteht, wird zweckmässig in der Weise bereitet, dass man Cinchonin mit Chamäleon zunächst zu Cinchotenin und dann mit Chromsäure weiter oxydirt: alsdann ist es nach Entfernung der Cinchoninsäure und Ueberführung der syrupösen Säuren in das Barytsalz hinreichend, letzteres aus wässriger Lösung heiss mit Alkohol auszufällen und die pflasterähnliche Fällung 2—3 mal mit 50proc. Alkohol durchzukneten. Dies rohe Barytsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt, mit Salzsäure angesäuert und die Lösung giebt dann eingeengt ohne weiteres salzsaure Cincholoïponsäure. — Nach den früheren Versuchen war für die genannte Säure die Constitution einer Methylpiperidincarbonensäure sehr wahrscheinlich gemacht, aber nicht direct durch Zurückführung auf Piperidin erwiesen. Verf. hat deshalb die Untersuchung wieder aufgenommen und als er das Chlorhydrat der genannten Säure mit Vitriolöl bei 260 — 270° oxydirt, in der That γ -Methylpyridin erhalten, welches sich zu γ -Pyridincarbonensäure oxydiren liess. (Letztere schmilzt, wie auch ein aus Cinchoninsäure bereitetes Präparat, bei 317° [nicht 304°] und liefert ein himmelblaues Kupfersalz, wenn ihre neutralisirte Lösung gefällt wird, ein blaugrünes, wenn die Lösung der freien Säure benutzt wird.) Ausser dem γ -Methylpyridin und Ammoniak treten bei der Oxydation mit Vitriolöl noch 2 isomere Säuren $C_7H_{13}NO_2$ auf, welche sich als Gold- resp. Platinsalze trennen lassen (s. Einzelheiten im Original): das Salz $C_7H_{13}NO_2 \cdot H Au Cl_4 + \frac{1}{2} H_2O$ der einen bildet Blättchen vom Schmp. 174° , das Platinsalz der anderen Säure $(C_7H_{13}NO_2)_2 H_2 Pt Cl_6$, bildet orangegelbe Krystallkörner, welche unter vorangehender Sinterung bei 200 — 202° unter Zerfall schmelzen und sich in ein Goldsalz vom Schmp. 197 — 198° verwandeln lassen; diese beiden Säuren dürften structurverschiedene Methylpyridincarbonensäuren sein. — Die Acetylierung des Cincholoïponsäurechlorhydrats führte zu einem Acetylcincholoïponsäure-

anhydrid, $C_8H_{10}NO_3 \cdot C_2H_5O$ (Prismen vom unscharfen Schmp. 130 bis 131°), welches durch warmes Wasser in die acetylierte Säure $C_8H_{12}NO_4 \cdot C_2H_5O$ (Schmp. 168°) übergeht, deren Kupfersalz $C_8H_{10}(C_2H_5O)NO_4 \cdot Cu + 2aq$ grüne Kügelchen darstellt. — Durch Phosphorpentachlorid wurde Cincholoïponsäurechlorhydrat in eine gelbe, sehr alkohollösliche Substanz $C_{27}H_{30}P_5Cl_{11}N_3$ (wohl ein Gemenge) verwandelt. — Die Oxydation der salzsauren Cincholoïponsäure mit Chamäleon liefert sehr geringe Mengen Loïponsäure, $C_7H_{11}NO_4$, welche man zweckmässiger aus den bei der Darstellung der salzsauren Cincholoïponsäure (s. oben) entfallenden Mutterlaugen gewinnen kann, wenn man diese durch Baryt von Spuren Schwefelsäure, dann durch Schwefelwasserstoff von Schwermetallen, schliesslich durch die eben nöthige Menge Silberoxyd von Chlor befreit, einengt und zur Krystallisation stellt. Die Loïponsäure krystallisirt in Prismen, schmilzt unter vorherigem Sintern bei 259—260° unter Schäumen, liefert die Salze $C_7H_{11}NO_4 \cdot HCl$ in Prismen vom unscharfen Schmp. 216—220°, $C_7H_{11}NO_4 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$ in Tafeln vom Schmp. 201—202°, giebt ferner mit Essigsäureanhydrid ein acetyliertes Anhydrid, $C_7H_8NO_3 \cdot C_2H_5O$, in Warzen vom unscharfen Schmelzpunkt 161—163° und einen Diäthylester (analysirt als $[C_7H_9NO_4(C_2H_5)_2]_2 H_2PtCl_6$), enthält also 2 Carboxyle, obgleich sie Alkalien gegenüber nur einbasisch fungirt. — Bei der trockenen Destillation mit Kalk liefert Cincholoïponsäure statt des erwarteten Methylpiperidins (oder Dimethylpyrrolidins) viel Ammoniak, kleine Mengen einer Base von der Formel eines Aethyl- oder Dimethylpiperidins (analysirt als $C_7H_{15}N \cdot H_2PtCl_6$, orangegelbe Prismen vom Schmp. 194—196° unter Schäumen) und grössere Mengen von Pyrrolen. — Aus Jodmethyl und Cincholoïponsäureäthylester (dessen Platinsalz in Tafeln vom Schmp. 181° anschiesst) entsteht das Jodmethylat $C_8H_{10}CH_3NO_4(C_2H_5)_2CH_3J$, welches sich in ca. 4 Th. Wasser löst, bei 176° schmilzt, bei stärkerer Hitze sublimirt und fast unzersetzt destillirt; 0.5 g in 100 ccm Wasser zeigten bei 20° im 100 mm-Rohr bei $d_4^{20} = 1.0058$ eine Drehung -0.2155° . Aus dem Jodmethylat erhält man nach Umsetzung mit Chlorsilber u. s. w. das Goldsalz $C_8H_{10}(ClH_3)_2NO_4(C_2H_5)_2AuCl_4$ in Blättern vom Schmp. 80 bis 82°; nimmt man aber die Entjodung selbst mit möglichst wenig Silberoxyd vor, so tritt partielle Verseifung ein, und man erhält alsdann ein Goldsalz $C_8H_{11}(CH_3)_2NO_4C_2H_5 \cdot AuCl_4$ in Täfelchen vom unscharfen Schmp. 90—95°. Wird die kochende heisse Lösung des Jodmethylats mit kochender Potaschelösung versetzt, so scheidet sich als bald erstarrendes Oel ein isomeres Jodid aus, welches von kaltem Wasser nicht das gleiche Gewicht zur Lösung erfordert, bei 120° schmilzt, in Prismen anschiesst, die Drehung -0.4550 (unter den obigen Bedingungen) zeigt und ein Chloroplatinat in sechseckigen

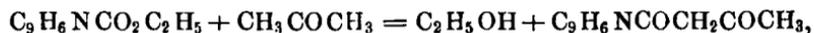
Blättchen vom Schmp. 216° (unter Schäumen) liefert. Fügt man Alkali zur concentrirten Lösung, so fällt ein Oel aus, in welchem u. A. das Hydroxyd des Dimethylcincholoïponsäureesters anscheinend enthalten ist, da es mit Chlorplatin geringe Mengen eines Salzes ergab, das dem aus dem Chlorid bereiteten (s. o.) sehr ähnelte.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Wirkung des Aluminiumchlorids, von Moritz Freund (*Monatsh. Chem.* 17, 395—400). Bei der Darstellung des *o*-Nitrodiphenylmethans aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Benzol und Chloraluminium treten besonders bei stürmischem Verlauf der Reaction zwei basische Nebenproducte auf, welche nach dem Abblasen des Condensationsproductes dem harzigen Rückstande mit Salzsäure entzogen werden können: die eine ist ebenso wie ihr Chlorhydrat farblos und konnte wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden; die andere ist ebenso wie ihr Chlorhydrat gelb, bildet Nadelchen vom Schmp. 169° und hat die Formel $C_{13}H_9NO$. — Condensirt man Nitrobenzol (12 g) und Benzol (23 g) mit Aluminiumchlorid (26 g), so entsteht ebenfalls ein basisches Product und zwar *p*-Amidodiphenyl, dessen Menge unter den innegehaltenen Bedingungen 8.5 pCt. des Nitrobenzols ausmachte.

Gabriel.

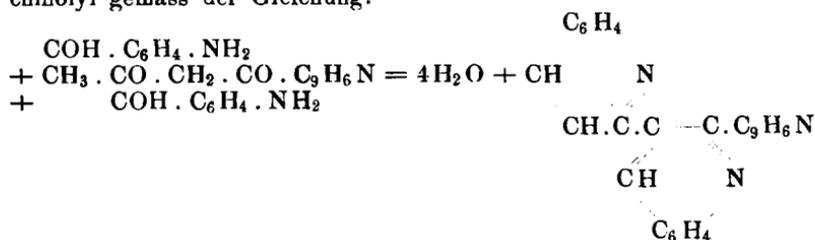
Ueber das γ -Acetacetylchinolyl, von H. Weidel (*Monatsh. Chem.* 17, 401—420). Der genannte Körper bildet sich aus Cinchoninsäureester und Aceton gemäss der Gleichung



wenn man 100 g Ester, 30 g Aceton und 30 g Benzol mit Natriumäthylat, welches aus 11.2 g Natrium und absolutem Alkohol hergestellt und bei 100° im Vacuum anhaltend getrocknet worden ist, unter Kühlung zusammenbringt. Die anfangs klare Lösung erstarrt bald zu einem Brei, wird dann 2—3 Stunden auf 50—60° erwärmt, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 10 g Natron in 300 ccm Wasser geschüttelt, der unveränderte Ester mit Benzol ausgeschüttelt und aus der wässrigen Lösung mit verdünnter Essigsäure das Acetacetylchinolyl $C_{13}H_{11}NO_2$ in gelben, bald erstarrenden Tropfen abgeschieden. Der Körper lässt sich mit Benzol ausschütteln, siedet bei 205—207° (17 mm), krystallisirt aus Petroläther in feinen Nadeln vom Schmp. 64—65°, löst sich kaum in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sowie in verdünnten Säuren, ferner in Alkalien; die alkalische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe, in überschüssigem Chlorid mit blutrother Farbe lösliche Fällung und liefert folgende Derivate: $C_{13}H_{11}NO_2HCl$, licht schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 180—181°; $C_{13}H_{11}NO_2$, $C_9H_2O_4$, gelblich weisse Nadeln vom Schmp. 166—167°; $(C_{13}H_{11}NO_2)_2H_2PtCl_6$, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 192—193° (unter Zerf.); $C_{13}H_{11}NO_2 \cdot CH_3J \cdot H_2O$, in rhombischen

rothgelben Krystallen, welche, im Vacuum entwässert, nach vorangehender Dunkelfärbung bei 189—191° unter Zerfall schmelzen; $C_{13}H_{10}NaNO_2$ scheidet sich beim Verdunsten einer mit Natriumäthylat versetzten Lösung im Vacuum in gelblich-weissen Nadeln ab. Das Acetacetylchinolyl wird durch kochende Kalilauge in Aceton und Cinchoninsäure gespalten, durch Phenylhydrazin verwandelt in 1-Phenyl-3-chinolyl-5-methylpyrazol, $C_9H_9N \cdot C \begin{matrix} CH : C \cdot CH_3 \\ N - \dot{N} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

(aus Ligroin in monoklinen Krystallen vom Schmp. 120°), durch Hydroxylamin in das Oxim $C_{13}H_{12}N_2O_2$ (trikline Krystallkörner vom Schmp. 170—171°) übergeführt und vereinigt sich mit Ammoniak resp. Aminen bei gewöhnlicher Wärme unter Wasseraustritt; so werden z. B. gewonnen Aminoacetacetylchinolyl, $C_{13}H_{12}N_2O$ (aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 184°), und Anilacetacetylchinolyl, $C_{19}H_{16}N_2O$, in citronengelben Krystallen vom Schmp. 129.5°, welches das durch Wasser partiell dissociirbare Salz $C_{19}H_{16}N_2O \cdot 2HCl$ in rothen Nadeln ergibt. *o*-Amidobenzaldehyd condensirt sich unter dem Einfluss von Natronlauge mit Acetacetylchinolyl gemäss der Gleichung:



Das so erhaltene α -Dichinolylchinolin, $C_{27}H_{17}N_3$, wird aus Alkohol, dann Essigester in feinen Nadeln vom Schmp. 150—151° gewonnen, liefert die Salze R_3HCl in gelblichweissen, durch Wasser dissociirbaren Krystallen, $2(R_3HCl) + 3PtCl_4$ in monoklinen hellgelben Nadeln, $R_3HCl + 3AuCl_3$ in hellgelben Nadeln vom Schmp. 255° (unter Schäumen) und mit Jodmethyl bei 160° ein Jodmethylat, $C_{27}H_{17}N_3 \cdot 3CH_3J$, welches aus Wasser mit $2H_2O$ in dunkelrothen, bei 201° unter Zerfall schmelzenden Krystallen anschießt. Neben dem Dichinolylchinolin tritt etwas Chinaldin auf, welches offenbar aus *o*-Amidobenzaldehyd und Aceton, dem Spaltungsproduct des Acetacetylchinolyls, entstanden ist. Vgl. die folg. Abhdlg. Gabriel.

Ueber das α -Acetacetylpyridyl, von K. Micko (*Monatsh. Chem.* 17, 442—461). Im Anschluss an die vorangehende Untersuchung wurden 30 g Picolinsäureester, 13.5 g Aceton und 60 g Benzol unter Kühlung auf völlig alkoholfreies Natriumäthylat (aus 5.25 g Natrium) getropft, die entstandene Lösung eine Stunde lang auf 40—50° erwärmt, der beim Erkalten entstandene Brei mit ca. 250 ccm

Wasser vermischt und so lange mit Kohlensäure behandelt, bis die krystallinische Fällung völlig gelöst war; nun zog man das entstandene α -Acetacetylpyridyl, $C_5H_4N \cdot COCH_2COCH_3$ mit Benzol aus; der Körper destillirt bei $137-143^\circ$ [15 mm], krystallisirt aus Petroläther in Nadeln oder Prismen (monoklin) vom Schmp. $49-50^\circ$, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc., färbt sich in Alkohol durch Eisenchlorid roth, liefert die Salze $C_9H_9NO_2 \cdot HCl$, $(C_9H_9NO_2)_2 H_2 PtCl_6 + 2H_2O$ in gelbrothen Krystalltafeln, $C_9H_9NO_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2 + 2H_2O$ (Pyramiden), $C_9H_9NO_2 \cdot HgCl_2$ (Nadeln), wird durch Alkali in Aceton und Picolinsäure gespalten und durch Phenylhydrazin übergeführt in 1-Phenyl-5-Methyl-3-Pyridylpyrazol, $C_{15}H_{13}N_3$, ein Oel vom Sdp. 215° [15 mm]; letzteres liefert ein Jodmethylat $C_{15}H_{13}N_3 \cdot CH_3J$ in citronengelben Blättern vom Schmp. $181-183^\circ$ (unter Zerfall), aus dem das Salz $(C_{15}H_{13}N_3CH_3Cl)_2PtCl_4$ in dunkel orangerotheu Kryställchen erhalten werden konnte. — Aus α -Acetacetylpyridyl erhält man das Monoxim, $C_9H_{10}N_2O_2$ vom Schmp. 78° , wenn die berechnete Menge Natron auf die Lösung des Chlorhydrates und überschüssigen Hydroxylamins einwirkt; das Monoxim verwandelt sich beim Stehenlassen mit Salzsäure-gesättigter Essigsäure unter Wasseraustritt in das Isoxazol, $C_9H_8N_2O = C_5H_4N \cdot C : CH \cdot C \cdot CH_3$



(aus Petroläther in kleinen

Prismen vom Schmp. 48°) und geht durch Behandlung mit überschüssigem Hydroxylamin bei Anwesenheit freier Salzsäure in das Dioxim, $C_9H_{11}N_3O_2$ (aus heissem Wasser in vierseitigen Prismen vom Schmp. $146-147^\circ$) über, welches durch salzsäurehaltige Essigsäure in ein Isomeres des obigen Isoxazolderivates, $C_9H_9N_2O$ (Prismen vom Schmp. 37.5°) verwandelt wird. — Acetacetylpyridyl wird durch starkes alkoholisches Ammoniak bei $110-120^\circ$ in das Aminoderivat, $C_5H_4NCOCH : C(NH_2)CH_3$, monosymmetrische Tafeln vom Schmp. $149-150^\circ$ (unter Zerfall) übergeführt und durch Zink und Essigsäure reducirt zu dem Ketoalkohol, $C_5H_4N \cdot CH(OH)CH_2COCH_3$; er stellt farblose Nadeln vom Schmp. 74° dar, giebt orangerothe, ziemlich wasserlösliche Krystalle von $(C_9H_{11}NO_2)_2 H_2 PtCl_6$, giebt ein Oxim $C_9H_{12}N_2O_2$ in Prismen vom Schmp. 120° , wird durch Chamäleon zu Picolinsäure und Essigsäure oxydirt und giebt im Sinne obiger Constitutionsformel mit Kali keine Picolinsäure.

Gabriel.

Studien über Quercetin und seine Derivate [XII. Abhandlung], von J. Herzig (*Monatsh. Chem.* 17, 421—428; vergl. auch Herzig, *diese Berichte* 29, 1013, A. G. Perkin, ebend. Ref. 647). Triäthylmonoacetylulateolin, $C_{15}H_6O_6(C_2H_5)_3(C_2H_3O)$ krystallisirt aus Alkohol in irisirenden Blättchen vom Schmp. 183

bis 185°, Triäthyluteolin in gelblichen Nadeln vom Schmp. 140—143° (Perkin l. c. : 131—132°). — Fisetinsulfosäure, $C_{15}H_9O(SO_3H)$, gelbe, noch nicht bei 300° schmelzende Nadeln, bildet sich beim Erwärmen von Tetraalkylfisetin mit Vitriolöl auf 100°.

Gabriel.

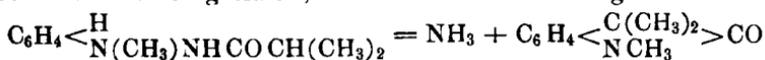
Studien über die Phtaleine [I. Abhandlung], von J. Herzig und H. Meyer (*Monatsh. Chem.* 17, 429—441). Im Anschluss an ihre vorläufige Mittheilung (*diese Berichte* 28, 3258), derzufolge Phenolphtalein beim Alkyliren nur den Lactonäther giebt, was gegen Friedländer's chinoide Formel des Natriumsalzes zu sprechen scheint, berichten Verff. über einige weitere Versuche schon jetzt, weil sich auch andere Forscher mit demselben Gegenstand beschäftigen. Das aus alkoholischem Alkali und Jodmethyl aus Phenolphtalein erhaltliche Dimethylphenolphtalein bildet farblose Blättchen vom Schmp. 97—99° (nach Grande: Schmp. 101—102°), ist unlöslich in verdünntem Alkali, giebt aber mit starkem, alkoholischem Kali eingedampft einen Rückstand, der sich in Wasser löst, und aus dessen Lösung durch Säuren (auch Kohlensäure) der ursprüngliche, alkalilunlösliche Aether wieder ausfällt. Ebenso wird er aus seiner (rothen) Lösung in Vitriolöl durch Wasser wieder abgeschieden. In alkoholischer Lösung wird er durch Zinkstaub zu Dimethoxytriphenylmethancarbonsäure vom Schmp. 144—146° (nach Grande: Schmp. 149—150°) reducirt. — Sowohl beim Alkyliren wie beim Benzoyliren (Bistrzycki und Nencki, *diese Berichte* 29, 131) entstehen aus dem Phenolphtalein Lactonäther, während bekanntlich aus dem Fluorescein beim Benzoyliren in alkalischer Lösung der lactonartige, beim Alkyliren wesentlich der chinoide Diäther entsteht¹⁾. — Der beim Verseifen des acetylierten Hydroxyläthers des Fluoresceins entstehende Hydroxyläther ist nahezu weiss, (Lactonform, labil), zeigt aber grosse Neigung zur Gelbfärbung (Uebergang in die chinoide Form); ähnliche Verhältnisse beobachtet man nach Nietzki an dem durch Verseifen des Baeyer'schen Eosindiäthyläthers erhaltlichen farblosen Monoäther, da auch er sich leicht (roth) färbt. — Der chinoide Carboxylmonoäther des Fluoresceins giebt mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid behandelt gelbe Nadeln $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)(C_2H_3O)$ vom Schmp. 189—190°, geht also bei der Acetyliung nicht in den Lactonäther über. — Die Reduction des Friedländer'schen sog. Phenolphtaleinoxims, $C_{20}H_{15}NO_4$, führt zu einer nichtbasischen Verbindung $C_{20}H_{17}NO_3$ (s. *diese Berichte* 26, 176) vom Schmp. 253—257°, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthält und ein Diacetylproduct (farblose Nadeln vom Schmp. 205—208°) liefert; vielleicht ist das Reductionsproduct um H_2 ärmer, also nicht $C_{20}H_{17}NO_3$.

¹⁾ Dibenzylphenolphtalein bildet nicht blaue Krystalle (*diese Berichte* 26, Ref. 232), sondern ist farblos (Haller, Guyot, *Compt. rend.* 116, 660).

formulirt.) Das Aethylpyrriphloron liefert die Salze $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl$ in Nadeln vom Schmp. 72—78° und $(C_{12}H_{15}NO_3)_2H_2PtCl_6$ in gelben Nadeln. — β -Diäthoxychinonoxim giebt mit Jodäthyl ziemlich glatt einen Triäthyläther, $C_6N_2NO(OC_2H_5)_3$, in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 117—118°. — Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird im α -Diäthoxychinonoxim NOH zu NH_2 reducirt und gleichzeitig ein Aethyl abgespalten.

Gabriel.

Ueber Indolinone [I. Abhdlg.], von K. Brunner (*Monatsh. Chem.* 17, 479—490). Wenn man 5 g Isobutyrylmethylphenylhydrazid (Schmp. 105°) mit 30 g Kalk innig verrieben im Kolben auf 230 bis 260° 4 Stunden lang erhitzt, so ist nach der Gleichung

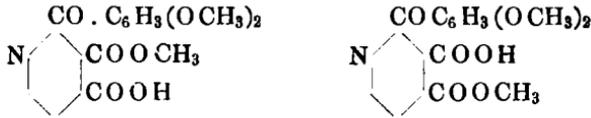


Pr-1n-Methyl-3.3-Dimethyl-2-Indolinon entstanden. Zu seiner Isolirung wird die Schmelze zunächst mit Salzsäure am Rückflusskühler (um unverändertes Hydrazid zu zerstören) gekocht, alsdann das Indolinon mit Dampf abgeblasen und mit Aether dem Destillat entzogen; es ist identisch mit dem früher (dieser Band S. 671) beschriebenen Körper. Bei der Destillation von Propionylmethylphenylhydrazid (Schmp. 86—87°) mit Kalk erhält man Pr1n-Methyl-3-Methyl-2-Indolinon $C_{10}H_{11}NO$ in Krystallkörnern vom Schmp. 23° und Sdp. 273—277° [742 mm], welches die ammoniakalische Silberlösung reducirt, Salze R_2HAuCl_4 und $RHgCl_2$ (Blättchen vom Schmp. 118°) und ein Tribromderivat $C_{10}H_8Br_3NO$ in gelben Krystallnadeln vom Schmp. 160° liefert.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure, von G. Goldschmiedt und A. Kirpal (*Monatsh. Chem.* 17, 491 bis 505). Bei der genannten Reaction entstehen nach Schranzhofer (*diese Berichte* 26, Ref. 930) drei Körper, nämlich: A) $C_{17}H_{15}NO_7$ in gelben Täfelchen vom Schmp. 192—194°, das sogen. Methylbetaïn der Papaverinsäure; B) $C_{17}H_{15}NO_7$ in farblosen Nadeln vom Schmp. 195—197° (unter Schäumen), eine angeblich zweibasische Säure; C) $C_{18}H_{17}NO_7$ vom Schmp. 122—124°, der sogen. Methyläther des Papaverinsäuremethylbetaïns. Nachdem nun Herzog und Meyer (*diese Berichte* 28, Ref. 906) im Körper C lediglich Methoxyle und kein an Stickstoff gebundenes Methyl nachgewiesen haben, haben Verff. die Untersuchung der drei Substanzen wieder aufgenommen, und Folgendes festgestellt. 1) Körper C ist neutraler Papaverinsäuremethylester $(CH_3O)C_6H_3 \cdot (C_5HN) : (CO_2CH_3)_2$, denn er lässt sich aus dem bei 153° schmelzenden Papaverinsäuremonomethylester durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure gewinnen. 2) Körper B enthält 2 Methoxyle und lässt sich durch Veresterung der Papaverinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure bereiten, ist also der zweite Papaverinsäuremonomethylester: die

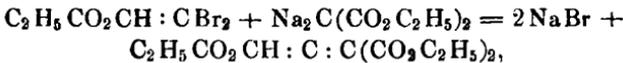
beiden isomeren Ester besitzen im Hinblick auf V. Meyer's Esterificirungsgesetz die Constitution:



β -Ester, Schmp. 153° γ -Ester, Schmp. 196° (unter Schäumen)

Es gelang nicht, aus dem γ -Ester durch Schmelzen unter Abspaltung von CO_2 den Pyropapaverinsäuremethylester zu erhalten; letzterer liess sich aber aus Pyropapaverinsäure bereiten und bildete Nadeln vom Schmp. 108°. Das vermeintliche Baryumsalz $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_7\text{Ba}$, welches Schranzhofer aus dem Körper B erhalten hat, hat sich als papaverinsaures Baryum $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_7\text{Ba}$ erwiesen. 3) Körper A enthält nach der vorliegenden Untersuchung 5 Methoxyle auf 1 an Stickstoff gebundenes Methyl, so dass die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ in $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{14}$ zu verwandeln ist: der Körper ist offenbar durch Zusammentritt gleicher Moleküle des noch unbekanntes Betaïns und des sauren Esters entstanden; auf ein Platinsalz $(\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{14} \cdot 2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ stimmen denn auch die Analysen, welche Verff. sowie Schranzhofer ausgeführt haben; es verliert bei 120° $2\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$. Gabriel.

Ueber Allentricarbonsäureäthylester, von G. Goldschmiedt und G. Knöpfer (*Monatsh. Chem.* 17, 506—514). Der genannte Ester entsteht gemäss der Gleichung



wenn man eine Lösung von 2 Atomen Natrium in Alkohol unter Kühlung allmählich mit einem Gemisch von etwas mehr als 1 Mol. β -Dibromacrylsäureester und etwas mehr als 1 Mol. Malonester versetzt, einige Stunden in Eis belässt und dann über Nacht stehen lässt. Die alkoholische Lösung wird vom Bodensatz abgossen, letzterer mit Wasser behandelt, wobei er bis auf einige Kryställchen in Lösung geht, die wässrige Lösung mit der alkoholischen Flüssigkeit vermischt, und noch mit Wasser verdünnt und das dabei ausfallende Oel mit Aether ausgezogen; beim Verdunsten des Aethers verbleibt ein Oel, in welchem sich bald Kryställchen zeigen, die durch Abwaschen mit Aether gereinigt werden, aus viel siedendem Aether in farblosen monoklinen Prismen vom Schmp. 107° anschliessen und den erwarteten Ester $\text{C}_3\text{H}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ darstellen. Die Ausbeute ist nur sehr gering. Gabriel.

Ueber β -Benzoylpicolinsäure und β -Phenylpyridylketon, von B. Jeiteles (*Monatsh. Chem.* 17, 515—527). β -Phenylpyridylketon (*diese Berichte* 20, 1209) liefert in alkoholischer Lösung beim Kochen mit 5—6 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat nebst der berechneten

anilid $C_{32}H_{50}N_2O$, in amorphen Körnchen vom Schmp. 82° , bei 140° (10 Minuten) α -Anilidoarachinsäure, Krystalle vom Schmp. $138-139^{\circ}$, gewonnen. — α -Cyanarachinsäure, ein weisses krystallinisches Pulver vom Schmp. 88° , giebt mit alkoholischem Kali Octodecylmalonaminsäure $C_{18}H_{37}CH(CO_2H)CONH_2$ (Schmp. 126° , in Aether schwer löslich) und Octodecylmalonsäure in ätherlöslichen krystallinischen Körnchen vom Schmp. $109-110^{\circ}$. Arachinamid schmilzt bei 108° (Fileti und Ponzio), Arachinanilid bildet Nadeln vom Schmp. 96° .

Gabriel.

Der Farbstoff des sicilianischen Sumachs, *Rhus coriaria*, von A. G. Perkin und G. Y. Allen (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1299 bis 1303). Sumach, der aus den getrockneten und pulverisirten Blättern verschiedener Repräsentanten der Gattung *Rhus* besteht, enthält, wie bekannt, einen Gerbstoff und ausserdem einen Farbstoff. Der erstere ist nach Loewe (*Z. anal. Chem.* 12, 127) gewöhnliche Gallusgerbsäure, der letztere, von Chevreul entdeckte, soll nach Loewe Quercetin und Quercitrin enthalten. Der aus *Rhus coriaria* isolirte Farbstoff wurde von den Verff., welchen die Arbeit Loewe's zunächst entgangen war, der Untersuchung unterworfen und dabei auf's Bestimmteste mit dem aus *Myrica nagi* gewonnenen, kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 778) beschriebenen Myricetin identificirt. Es scheint demnach, dass Loewe sich geirrt hat. Sicher ist, dass die Angabe dieses Autors in Beziehung auf den sicilianischen Sumach unzutreffend ist.

Täuber.

Der Farbstoff von Quebracho Colorado, von A. G. Perkin und O. Gunnell (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1303—1307). Das Holz von *Quebracho Colorado* enthält den bekannten Gerbstoff »Quebracho« und ausserdem einen gelben Farbstoff. Der letztere, der von Arnaudon aufgefunden worden ist, wurde von den Verff. mit Fisetin identificirt.

Täuber.

Beiträge zur Chemie der Phenolderivate, von R. Meldola, P. H. Woolcott und Ed. Wray (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1321—1334). Gelegentlich der Ausführung von Versuchen zur Synthese einiger in der Natur vorkommenden Phenolderivate, wurden eine Anzahl neuer Phenolabkömmlinge dargestellt, die in der vorliegenden Abhandlung beschrieben werden: 4-Chlor-3-Nitrophenol, aus 4-Amido-3-Nitrophenol nach der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt, krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp. $126-127^{\circ}$. Diacetyl-o-Amidophenol, durch mehrstündiges Kochen von salzsaurem o-Amidophenol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhalten, bildet, aus Wasser krystallisirt, weisse Nadeln vom Schmp. $123-124^{\circ}$.

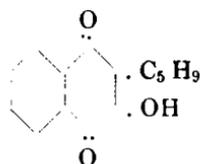
ch Nitriren mit starker Salpetersäure in der Kälte und Verseifung des Nitirungsproducts wird das schon bekannte 5-Nitro-2-Amidophenol erhalten, die Nitrogruppe tritt also in Parastellung zur Acet-

amidogruppe. Bei weitergehender Einwirkung der Salpetersäure entsteht ein *Dinitroamidophenol*. Ersatz der Amidogruppe in dem 5-Nitro-2-Amidophenol durch Chlor führt zu dem bei 127—128° schmelzenden *5-Nitro-2-Chlorphenol*. Nitriert man rohes Monobromphenol, das Ortho- und Paraverbindung enthält, so wird vorwiegend die Orthoverbindung angegriffen und das schon bekannte 2-Brom-4,6-Dinitrophenol erhalten, welches durch Schwefelammon in 2-Brom-4-Nitro-6-Amidophenol (Schmp. 162—163°) umgewandelt wird. Salpetrige Säure verwandelt dieses in ein *Diazoxyd*, das gegen siedendes Wasser und gegen Kupferchlorürlösung beständig ist, und dessen Zersetzungspunkt bei 152—153° liegt. Die bei ca. 200° unter Zersetzung schmelzende *Monacetylverbindung* des Bromnitroamidophenols geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in eine *Anhydroverbindung* (Schmp. 146—147°) über. Hieraus und aus der Bildung des Diazoxyds ergibt sich die Orthostellung der Amidogruppe zur Hydroxylgruppe. 2-Chlor-4-Nitrophenol, welches schon lange bekannt ist, lässt sich in bequemer Weise aus dem entsprechenden Amidonitrophenol darstellen. Salpetrige Säure bildet hieraus eine Diazoxyverbindung, die aber beim Kochen mit Kupferchlorürlösung zersetzt wird unter Bildung des Chlornitrophenols. 4-Brom-2-Nitroanisol lässt sich sehr bequem in der Weise herstellen, dass man *o*-Nitrophenol in Eisessig bromirt und das umkrystallisirte *p*-Brom-*o*-Nitrophenol in Form seines Silbersalzes mit Methyljodid methylirt. Die Reduction zu dem entsprechenden Bromanisidin geschieht am besten mit Zinn und Salzsäure, dabei entsteht als Nebenproduct noch eine zweite Base, die wahrscheinlich ein Diphenyl- oder ein Diphenylaminderivat ist. Sie bildet weisse Nadeln, die sich bei 135° zersetzen. Durch Reduction von 2,4-Dinitranisol mit Schwefelammon entsteht 4-Nitro-2-Amidoanisol. Dasselbe ist von Cahours zuerst dargestellt, aber anscheinend nicht in reinem Zustande erhalten worden. Es bildet orangefarbige Nadeln vom Schmp. 118°; seine Acetylverbindung schmilzt bei 174—175°. Die Umwandlung in Nitroguajakol mit Hilfe der Diazoverbindung ist ebensowenig gelungen, wie die des entsprechenden Bromanisidins in Bromguajakol. Die Darstellungsmethode des Dinitranisols ist von den Verff. modificirt worden. *5-Nitro-2-Amidoanisol*, aus seiner Acetylverbindung durch Verseifung dargestellt, schmilzt bei 139—140°. Durch Nitrirung von Acetylguajakol in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure erhält man Dinitroguajakol, das durch Schwefelammon in *Nitroamidogujacol* (Schmp. 182° unter Zersetzung) übergeführt wird. Salpetrige Säure erzeugt daraus eine *Diazoxyverbindung*, die bei 169—170° explodirt. Die Bildung dieser Verbindung beweist die *o*-Stellung von Amido- und Hydroxylgruppe; hieraus ergibt sich für das Dinitroguajakol mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitution OH, OCH₃, NO₂, NO₂: 1, 2, 4, 6, anstatt 1, 2,

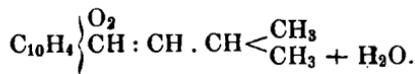
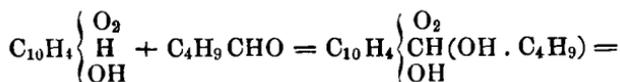
4, 5, wie man bisher annahm. Das von Nietzki und Moll (*diese Berichte* 26, 2183) dargestellte Dinitrobrenzcatechin wird durch Schwefelammon zu *Nitroamidobrenzcatechin* reducirt. Diese Verbindung, deren Zersetzungspunkt bei 220—221° liegt, wird durch salpetrige Säure in eine *Diazoxyverbindung* verwandelt, wodurch die *o*-Stellung der Amidogruppe zu einer der Hydroxylgruppen bewiesen wird.

Täuber.

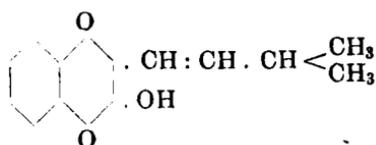
Die Constitution des Lapachols und seiner Derivate. III. Die Structur der Amylenkette, von S. C. Hooker (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1355—1381). Die Constitution des Lapachols wird durch die Formel



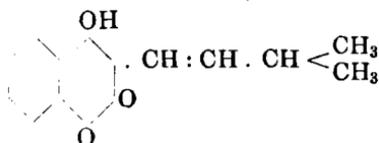
wiedergegeben. Für die Gruppe C_5H_9 nahm Paternò die Structur $-CH:CH \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ an, besonders deshalb, weil er durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Lapachol β -Isoamyl-naphtalin erhalten zu haben glaubte. Die letztere Verbindung ist aber später von Roux synthetisch dargestellt worden und hat sich als verschieden erwiesen von dem Reductionsproducte des Lapachols. Die Frage nach der Gruppe C_5H_9 im Lapachol war somit wiederum eine offene. Verf. hat nun den Beweis erbracht, dass jenem Rest die Constitution $-CH_2 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ zukommt. Wird nämlich β -Oxy- α -Naphtochinon in Eisessiglösung bei Gegenwart von Salzsäure mit Isovaleraldehyd erhitzt, so finden folgende Reactionen statt:



Das Reactionsproduct $C_{15}H_{14}O_3$ ist isomer mit Lapachol. Es enthält noch die Chinon- und die Hydroxylgruppe, die neu eingetretene Seitenkette befindet sich in demselben Kern wie diese Gruppen; denn bei der Oxydation der Verbindung wird Phtalsäure erhalten. Die Verbindung addirt ferner mit Leichtigkeit Brom, wodurch das Vorhandensein einer doppelten Bindung in der Seitenkette bewiesen wird. Die Synthese der Verbindung und ihr soeben angeführtes Verhalten lässt auf folgende Formel schliessen:



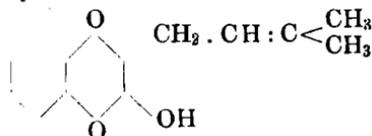
ihre rothe Farbe aber lässt sie als ein Derivat des β -Naphthochinons erscheinen und macht es wahrscheinlich, dass ihr die Formel:



zukommt. Die erste der beiden Formeln ist die bisher für das Lapachol angenommene. Wäre diese Annahme richtig, so müsste das Hydrolapachol mit dem ersten Reducionsproducte des neuen Isomeren identisch sein. Da dies nicht der Fall ist, so muss der Gruppe C_3H_5 im Lapachol eine andere Structur zukommen. Es bleibt nur die Wahl zwischen den beiden Möglichkeiten: — $CH_2 \cdot CH : C \begin{matrix} < CH_3 \\ < CH_3 \end{matrix}$

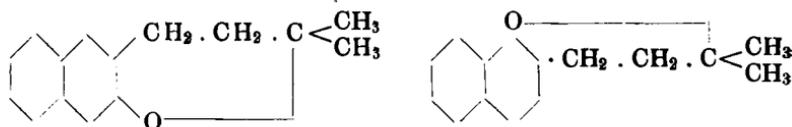
und — $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} < CH_2 \\ < CH_3 \end{matrix}$. Die zweite Möglichkeit steht nicht im

Einklang mit den Reactionen des Lapachols, insbesondere nicht mit dem Uebergang seiner Derivate in diejenigen des Isolapachols. Man muss daher dem Lapachol die Constitutionsformel

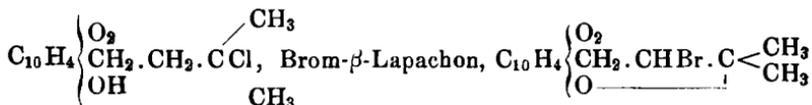
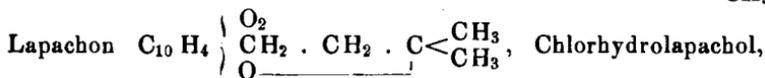
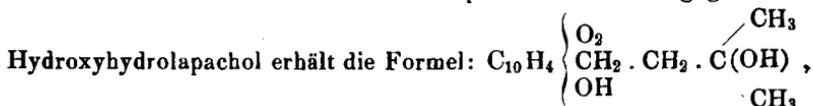


zuschreiben. Sie allein erklärt in befriedigender Weise die Eigenschaften des Lapachols. Im Widerspruch mit dieser Formel würde nur die Beobachtung Paternò's stehen; denn eine durch genügend weitgehende Reducion des Lapachols erhaltene Substanz $C_{10}H_7 \cdot C_5H_{11}$ könnte, falls die oben aufgestellte Formel des Lapachols richtig ist, nur β -Isoamyl-naphthalin sein, während, wie schon erwähnt, das Paternò'sche Reducionsproduct verschieden ist von dem später synthetisirten β -Isoamyl-naphthalin. Um diesen Widerspruch aufzuklären sind die Versuche Paternò's wiederholt worden. Dabei hat sich gezeigt, dass die von Paternò für Isoamyl-naphthalin angesprochene Substanz sauerstoffhaltig ist und zwar aus einem Gemisch zweier Isomeren von der Formel $C_{10}H_6 \begin{matrix} < C_5H_{10} \\ < O \end{matrix}$ besteht. Die Verbindungen

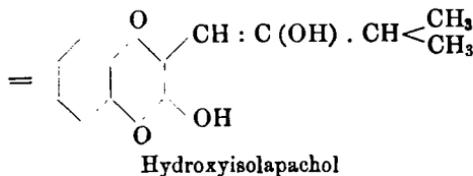
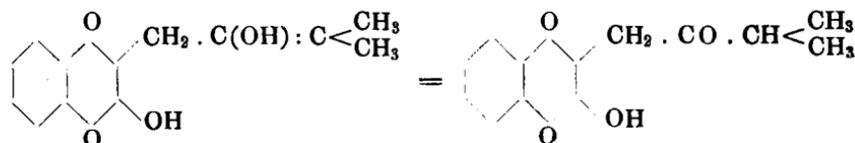
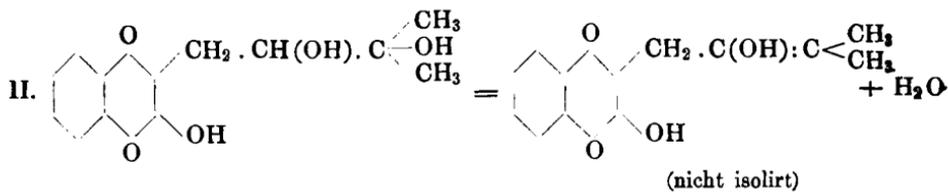
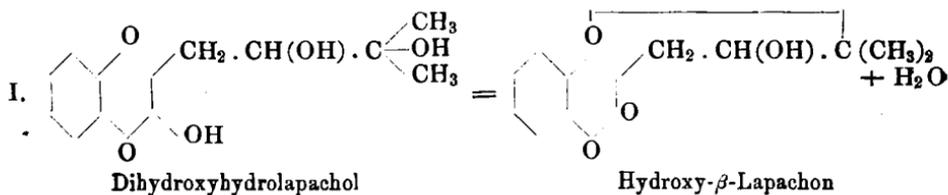
werden als α - und β -Lapachan bezeichnet und ihnen folgende Constitutionsformeln zuertheilt:

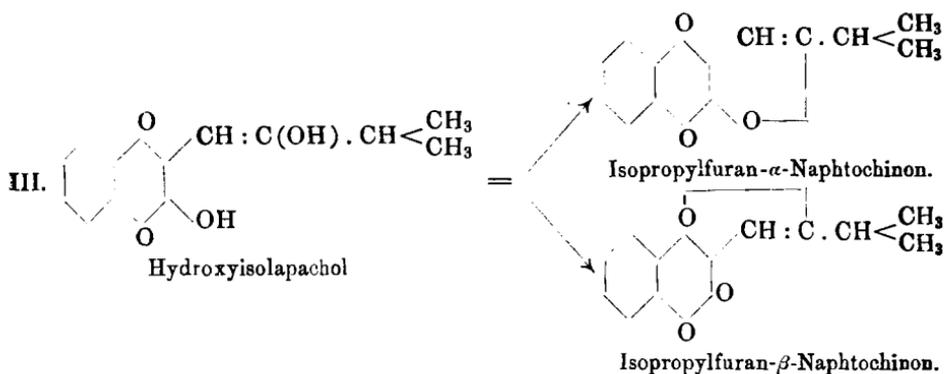


Die α -Verbindung schmilzt bei 113° , die β -Verbindung wurde bisher nur als Oel erhalten. Mit der neuen Lapacholformel werden nun auch die Formeln der Derivate des Lapachols in Einklang gebracht:



Der seitliche Ring der Lapachone besteht also, aus 6 Gliedern statt aus 5, wie bisher angenommen wurde. Löst man Dihydroxyhydrolapachol in conc. Schwefelsäure, so finden dreierlei Reactionen neben einander statt, die durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

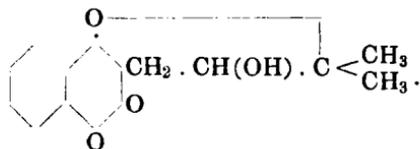




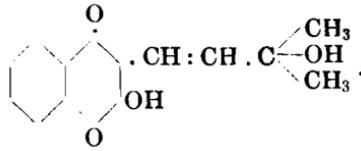
Isopropylfuran- α -Naphtochinon bildet canariengelbe Nadeln vom Schmp. 110° ; durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wird, unter Aufspaltung des Furfuranringes, Hydroxyisalapachol gebildet. Dasselbe krystallisirt in gelben, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. $133.5-134^{\circ}$. Isopropylfuran- β -Naphtochinon, am besten in der Weise dargestellt, dass man Hydroxyisalapachol zu dem Hydrochinon reducirt, dieses sodann anhydrisirt, und das Anhydrid wieder oxydirt, schmilzt bei $94-95^{\circ}$ und giebt mit *o*-Toluylendiamin ein gelbes Azin vom Schmp. 132° . Die Verbindung entsteht auch durch freiwillige Zersetzung des Isolapacholdibromids.

Täuber.

Lomatiol (Hydroxyisalapachol), von S. C. Hooker (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1381—1383). Vor einem Jahre theilte Rennie (*diese Berichte* 25, Ref. 920 f.) die Resultate einer Untersuchung über den gelben Farbstoff von *Lomatia ilicifolia* und *L. longifolia* mit und sprach die Vermuthung aus, dass der Farbstoff Hydroxylapachol sei. Die theoretischen Betrachtungen Rennie's fussten auf den irrthümlichen Anschauungen über Lapachol, die soeben durch den Verf. (siehe vorstehendes Referat) berichtigt worden sind und bedürfen daher der Abänderung. Die Formel des Hydroxy- β -Lapachons ist zweifellos diese:

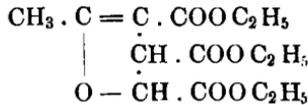


Der Lomatiarbstoff, vom Verf. Lomatiol genannt, wird durch conc. Schwefelsäure in ein Anhydrid, $C_{15}H_{12}O_3$, verwandelt, welches durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in obiges Hydroxy- β -lapachon übergeht. Daraus folgt, dass in dem Lamatiol die Hydroxylgruppe in der Seitenkette an demselben Kohlenstoffatom sitzt wie die beiden Methylgruppen, und dass dem Lomatiol folgende Constitution zukommt:



Das Lomatiol ist mithin ein Derivat des Isolapachols. Durch Einwirkung von siedender Kalilauge auf das Anhydrid des Lomatiols erhielt Rennie nicht dieses zurück, sondern ein Isomeres desselben. Verf. hält diese Isomerie für Raumisomerie. Täuber.

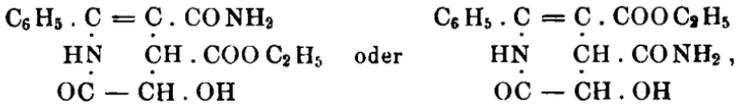
Beiträge zur Kenntniss der β -Ketonsäuren, Theil II, von S. Ruhemann und C. P. L. Wolf (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1383—1394). Ruhemann berichtete kürzlich (*diese Berichte* 26, Ref. 514 f.) in Gemeinschaft mit Tyler über die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Natriumacetessigester. Es war dabei ein Product erhalten worden, dem die Formel



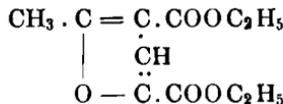
zugeschrieben wurde. Um diese Ansicht näher zu prüfen, ist zunächst die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Natriumbenzoylessigester geprüft und ein analoger Reactionsverlauf festgestellt worden wie in dem obigen Falle. Es wurde Phenyldihydrofurfurantricarbonsäureäthylester, eine im Vacuum bei 242—245° siedende Flüssigkeit erhalten. Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht diese Verbindung, analog der Methylverbindung, in Acetophenyl-

äpfelsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$
 $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, (Schmp. 172°) über.

Auch gegen wässriges Ammoniak zeigt die Phenylverbindung das gleiche Verhalten wie die Methylverbindung. Das Reactionsproduct, dem eine der folgenden Formeln zukommt:

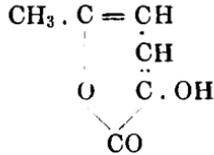


krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 185 bis 186°. Lässt man an Stelle von Acetessigester den Methylacetessigester in Form seines Natriumsalzes auf Chlorfumarsäureester einwirken, so bildet sich Methylfurfurandicarbonsäureäthylester:

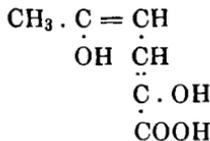


Der Ester ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und schmilzt bei 132°. Die alkoholische Lösung wird durch

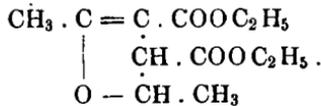
Eisenchlorid rothviolett gefärbt. Durch Kochen des Esters mit Kalilauge oder mit conc. Salzsäure tritt Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd ein, das Reactionsproduct aber ist nicht die erwartete Methylfurfuranmonocarbonsäure, sondern ein Methyloxyeumalin:



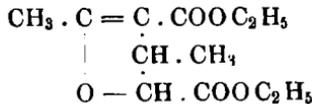
Die neue Verbindung krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen vom Schmp. 244°; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Chloroform. Die Lösung in absolutem Alkohol reagirt nahezu neutral, auf Zusatz von Wasser wird sie dagegen kräftig sauer, weil in Gegenwart von Wasser das Methyloxyeumalin theilweise in die Säure



übergeht. Diese Umwandlung geht so weit, bis die Lösung auf 1 Mol. unverändertes Anhydrid 3 Mol. Säure enthält. α -Chlorcrotonsäureester setzt sich mit Natriumacetessigester um unter Bildung einer Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$, der nach ihrem Verhalten folgende Constitution zugeschrieben werden muss:



Die flüssige Verbindung ist unlöslich in Alkalien und indifferent gegen Phenylhydrazin. Brom erzeugt ein Monosubstitutionsproduct. Wässriges Ammoniak bildet ein Monamid vom Schmp. 169—170°. Dieses Verhalten gegen Ammoniak lässt darauf schliessen, dass der Verbindung nicht die Constitution



sondern die oben niedergeschriebene zukommt, sonst hätte man auch hier die Entstehung von Pyridinderivaten zu erwarten. Täuber.

Bildung von Pyrazolonderivaten aus Chlorfumarsäure, von S. Ruhemann (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1394—1397). Hydrazin reagirt unter starker Wärmeentwicklung mit Chlorfumarsäureester im Sinne folgender Gleichung:

vom Schmp. 195° anschießt. Diese Säure giebt beim Erwärmen mit Acetylchlorid eine sechsseitige Prismen bildende Säure vom Schmp. 250° , welche aller Wahrscheinlichkeit nach gegen die Muttersubstanz um 1 Mol. Wasser ärmer ist und die Formel $C_{10}H_{12}O_5$ besitzt. Die Lactonsäure vom Schmp. 226° ist sehr beständig und wird durch kochende Salpetersäure nicht angegriffen; bei andauernder Behandlung mit Permanganat aber giebt sie sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 100° neben anderen Verbindungen eine Säure $C_{10}H_{14}O_5$, welche aus heissem Wasser in dünnen Nadeln und aus einem Gemisch von feuchtem Aether und Essigäther in durchsichtigen Prismen vom Schmp. 265° krystallisirt; diese Krystalle enthalten 1 Mol. H_2O , welches bei 100° entweicht und vom Verf. deshalb als Krystallwasser angesehen wird.

Foerster.

π -Dibromkamphersäure und ihre Abkömmlinge, von St. Kipping (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 212). Wird trockene π -Bromkamphersäure mit Brom und amorphem Phosphor unter gewöhnlichen Bedingungen behandelt, so entsteht π -Dibromkamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{12}Br_2O_3$, welches in Aether schwer löslich ist und aus Chloroform in grossen, durchsichtigen Tafeln krystallisirt und bei etwa 210° schmilzt. Es geht in die zugehörige π -Dibromkamphersäure über, wenn man es in heisser concentrirter Salpetersäure löst und die Lösung auf dem Wasserbade eindampft. Die Säure ist leicht löslich in Aether, unlöslich in Chloroform; bei 100° ist sie beständig; bei 210 — 211° schmilzt sie und zersetzt sich, indem sich gleichzeitig das Anhydrid und π -Bromkamphersäure bilden. Die letztere entsteht auch, wenn man die Lösung der Säure in verdünnter Sodalösung wenige Minuten kocht, oder wenn man das Anhydrid der π -Dibromkamphersäure mehrere Stunden mit Wasser und etwas Alkohol kocht. Es wird 1 Mol. HBr abgespalten, und man erhält die π -Bromkamphersäure, $C_{10}H_{13}BrO_4$, aus kaltem verdünntem Alkohol in wasserhaltigen, aus heissem Wasser oder aus einem Gemenge von Chloroform und Essigäther in wasserfreien Krystallen vom Schmp. 176 — 177° . Bei lange andauerndem Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit wässrigem Alkali geht sie in die Säure $C_{10}H_{14}O_5$ vom Schmp. 265° über, welche (s. das vorangehende Referat) auch aus der hochschmelzenden Lactonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ durch Permanganat gewonnen wurde.

Foerster.

π -Chlorcamphersäure, von F. St. Kipping und W. J. Pope (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 213). Optisch inactives Kamphersulfonchlorid (*diese Berichte* 26, Ref. 541) giebt bei der Destillation krystallinen inactiven π -Chlorkampher (*diese Berichte* 28, Ref. 643) und ein Oel. Wird das Gemisch dieser beiden Stoffe mit Salpetersäure erwärmt, so wird das Oel schnell oxydirt, der π -Chlorkampher aber nur langsam angegriffen. Kühlt man die erhaltene Lösung ab, so scheiden

sich Krystalle und ein Oel aus, während andere noch nicht näher untersuchte Stoffe in der Lösung verbleiben. Die Krystalle sind die der π -Chlorkamphersäure, während das Oel wahrscheinlich π -Chlor- α -nitrokampher ist (vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 512). Die π -Chlorkamphersäure ähnelt sehr der entsprechenden Bromverbindung (*diese Berichte* 29, Ref. 663); sie ist in heissem Wasser wenig löslich und krystallisirt daraus in glänzenden, kleinen Prismen vom Schmp. 195°; in Chloroform ist sie fast unlöslich, in Aether, Methylalkohol und Aceton leicht löslich; optisch ist sie inactiv, vielleicht eine racemische Verbindung. Das kürzlich (*diese Berichte* 28, Ref. 922) von Aschan beschriebene Chlorkamphersäureanhydrid gehört zu einer von der π -Chlorkamphersäure ganz verschiedenen Säure. Foerster.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dibromanilin: Br, Br, NH₂ = 1, 4, 2, von R. Meldola und E. R. Andrews (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 109). Noch in der Ausarbeitung begriffene Versuche über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dihalogenabkömmlinge des β -Naphthylamins haben gezeigt, dass dabei Diazoxyde unter Abspaltung eines Halogenatoms entstehen. Daher wurde versucht, die gleiche Umwandlung mit 1, 4, 2-Dibromanilin vom Schmp. 51—52° vorzunehmen. Bringt man diese Verbindung unter die in der Naphtalinreihe zur Erreichung des genannten Zweckes als günstig erkannten Bedingungen, d. h. löst man das Dibromanilin in Eisessig, giesst in viel conc. Schwefelsäure, fügt Natriumnitrit in etwas mehr als der berechneten Menge langsam unter Umrühren und unter Kühlung hinzu, verdünnt langsam mit Wasser und erwärmt, so entweicht Stickstoff, und ein braunes Harz scheidet sich ab, in dem aber kein Diazoxyd nachgewiesen werden konnte. Nach vielen Krystallisationen aus Benzol konnte daraus nur die Diazoamidverbindung C₆H₃Br₂N₂.NHC₆H₃Br₂ in bräunlichen Nadeln vom Schmp. 234—235° abgeschieden werden. Sie lässt sich nicht in die Amidoazoverbindung umwandeln, sondern geht, mit Anilin und dessen Chlorhydrat in gewöhnlicher Weise behandelt, in Dibromanilin über. Es ist bemerkenswerth, dass im vorliegenden Falle bei Gegenwart so vieler überschüssigen Schwefelsäure eine Diazoamidverbindung entsteht. Foerster.

Eine neue Form des Benzilosazons, von H. Ingle und H. H. Mann (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 111). Bei der Einwirkung von Jod auf ein in Aether aufgeschwemmtes Gemenge von Benzalphenylhydrazon und Natriumäthylat entstehen zwei Verbindungen, welche sich durch Aether oder Essigester von einander trennen lassen. Der darin unlösliche Körper ist das schon von Minunni und v. Pechmann erhaltene Dibenzaldiphenylhydrazon (vergl. auch *diese Berichte* 29, Ref. 591); vom Aether oder Essigäther gelöst wird eine Verbindung, welche nach Verdampfen des Lösungsmittels auf Zusatz

von Alkohol zum Rückstande in ein gelbes, krystallines Pulver übergeht. Der Körper ist ein Raumisomeres des Benzilosazons, und wird wegen seiner geringeren Beständigkeit als die α -Verbindung bezeichnet. Er krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in gelben Prismen vom Schmp. 208° und geht beim Erhitzen mit dem Aethyläther von Bernsteinsäure, Malonsäure oder Benzoësäure, ebenso mit Alkohol im geschlossenen Rohr, bei 210° in das gewöhnliche β -Benzilosazon (Schmp. 225°) über. Zum Unterschied vom Dibenzaldiphénylhydrotetrazon wird das α -Benzilosazon von alkoholischem Kali auf dem Wasserbade nicht verändert. Beide Osazone lösen sich in Schwefelsäure mit weinrother Farbe; verdünnt man diese Lösungen und destillirt im Dampfstrom, so gehen aus der Lösung der α -Verbindung Benzil, Benzaldehyd und Triphenylosotriazol, aus derjenigen der β -Verbindung jedoch die beiden letztgenannten Körper nicht über. Vergleicht man dies Verhalten mit demjenigen der Benzildioxime (*diese Berichte* 21, 2806), so gelangt man zu der Annahme, dass die α -Verbindung das Synbenzilozon, die β -Verbindung aber das Antibenzilozon ist. Das Synbenzilozon ist von beiden das leichter oxydirbare, und ausserdem bestehen Unterschiede in der Löslichkeit der beiden Raumisomeren in verschiedenen Lösungsmitteln.

Foerster.

Ueber die Thioverbindungen aus Sulfanilsäure, von L. E. Walter (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 141). Diazotirte Sulfanilsäure giebt, nach Leuckart mit xanthogensaurem Kali behandelt, das leicht lösliche, krystallisirte Salz $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Dies geht bei der Verseifung zum Theil in das Thiophenol $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SH}$, zum Theil in dessen Aethyläther über, oder da ersteres sehr leicht oxydirbar ist, entsteht statt seiner sein Disulfid. Bewirkt man die Verseifung mit Säuren, so entsteht nur Disulfid; bei Anwendung von Alkali aber entsteht neben diesem umso mehr von dem Thiophenoläther, je concentrirter das Alkali ist. Bequemer gewinnt man diesen Aether, wenn man das genannte xanthogensaure Salz auf etwa 200° erhitzt; es geht dabei grossentheils in den Thiophenoläther über, während wenig Disulfid entsteht. Dieses letztere $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$ bildet in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Nadeln und giebt ein Sulfonylchlorid vom Schmp. 142° und ein Sulfonylamid vom Schmp. 253° . Der Aether $\text{KSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in sechsseitigen Tafeln; das entsprechende Ba-Salz bildet rhombische Prismen, das Sulfonylchlorid schmilzt bei 33° , das Amid bei 134° . Durch Permanganat geht der Thiophenoläther in einen entsprechenden Sulfonyläther über, dessen Sulfonylchlorid bei 103.5° schmilzt. Das Disulfid und ebenso schon der Xanthogensäureäther wurden durch Permanganat in Salze der *p*-Benzoldisulfosäure verwandelt, von welcher so beliebige

Mengen darstellbar sind; für ihr Disulfochlorid wurde der Schmp. 136.5^o beobachtet.

Foerster.

Neue Bildung von Glycollaldehyd, von H. J. H. Fenton (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 142). Die früher (*diese Berichte* 28, Ref. 186) vom Verf. beschriebene Säure $C_4H_4O_6, 2H_2O$ zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser fast glatt in Glycollaldehyd und Kohlensäure: $C_4H_4O_6 = C_2H_4O_2 + 2CO_2$, und ersterer kann so sehr bequem dargestellt werden. Beim langsamen Eindunsten seiner wässrigen Lösung bleibt der Aldehyd als Syrup zurück und ist bis auf hartnäckig ihm anhaftende Spuren von Aether oder Alkohol rein. Als versucht wurde, diese durch Erhitzen im luftverdünnten Raum zu entfernen, polymerisirte sich der Aldehyd zu einem festen Gummi, welcher eine Hexose zu sein scheint. Diese reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und giebt ein Osazon vom Schmp. 162—163^o.

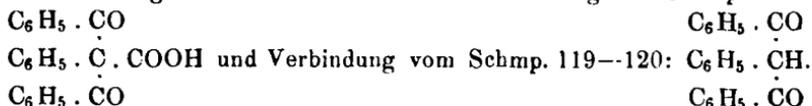
Foerster.

Ester der Aethantetracarbonsäure, von J. Walker und J. R. Appleyard (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 143). Es wurden folgende Ester der Aethantetracarbonsäure dargestellt: Tetramethylester (Schmp. 104^o), sym. Dimethylester (Schmp. unter Zers. 158—160^o), Triäthylmonomethylester (Schmp. 58^o) und Diäthyl dimethylester, bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit.

Foerster.

Condensation von Benzil mit Acetessigäther, von F. R. Japp und G. D. Landor (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 146). Erhitzt man ein Gemenge von Benzil und Acetessigäther mit Alkohol und Natriumäthylat, so findet eine Condensation statt im Sinne der Gleichung: $2C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{34}H_{28}O_6 + H_2O$. Man erhält zunächst die Natriumverbindung des Condensationsproductes, welche mit 1 Mol. Alkohol krystallisirt und durch Essigsäure in dieses selbst verwandelt wird. Diese Verbindung $C_{34}H_{28}O_6$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Prismen vom Schmp. 210—211^o; verseifende Mittel spalten aus ihr leicht wieder Benzil ab, so dass eine Verseifung der Gruppe $CO_2C_2H_5$ und damit Darstellung der freien Säure nicht möglich ist. Kocht man die neue Verbindung mit Alkohol, der etwas Schwefelsäure enthält, so erfolgt Aethylirung, und man erhält die aus Alkohol in dünnen Prismen vom Schmp. 197^o krystallisirende Verbindung $C_{34}H_{27}(C_2H_5)O_6$, in welcher sich nur die Gruppe $CO_2C_2H_5$ leicht verseifen lässt; die so entstehende Säure $C_{32}H_{23}(C_2H_5)O_6$ scheidet sich aus Benzol in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 216^o ab. Aehnlich erhält man die beiden Isobutylabkömmlinge der Verbindung $C_{34}H_{28}O_6$; nämlich den Aether $C_{34}H_{27}(C_4H_9)O_6$, welcher aus einem Gemenge von Essigäther und Ligroin in kleinen Nadeln vom Schmp. 202^o anschießt, und die Säure $C_{32}H_{23}(C_4H_9)O_6$, welche aus Benzol in dünnen Nadeln vom Schmp. 237^o krystallisirt. Durch Chromsäure in essigsaurer Lösung wird das ursprüngliche Condensationsproduct

$C_{34}H_{28}O_6$ in die einbasische Säure $C_{22}H_{15}O_4$ verwandelt, welche aus einem Gemenge von Essigäther und leichtem Petroleumäther in Nadeln krystallisirt und bei 200° unter Kohlensäureabgabe in die Verbindung $C_{21}H_{16}O_2$ übergeht. Letztere krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. $119-120^{\circ}$. Diese beiden Verbindungen sind wahrscheinlich im Sinne folgender Formeln constituirt: Verbindung vom Schmp. 200° :



Bei der Reduction mit Jodwasserstoff giebt die Verbindung $C_{34}H_{28}O_6$ den Körper $C_{31}H_{24}O$ (Schmp. $187-188^{\circ}$), welcher auch aus dem früher von Japp und Miller beschriebenen Anhydroacetondibenzil neben einer isomeren Verbindung vom Schmp. $155-159^{\circ}$ durch kochende Jodwasserstoffsäure erhalten werden kann. Einen Schluss auf die Constitution des Condensationsproductes $C_{34}H_{28}O_6$ lassen diese Beobachtungen noch nicht zu.

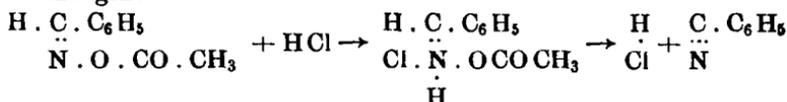
Foerster.

Ein Verfahren zur Herstellung von Cyanursäure, von W. H. Archdeacon und J. B. Cohen (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 148). Wird fein gepulverter Harnstoff mit 1 Mol. Phosgen in Toluollösung im geschlossenen Rohr erhitzt, so macht sich bis 180° keine deutliche Einwirkung bemerkbar; hält man aber die Temperatur 7 Stunden auf 190° und $8\frac{1}{2}$ Stunden dann auf 230° , so entsteht in der Röhre ein sehr hoher Druck von ausgeschiedenem Salzsäuregas, und nach dem Erkalten findet man zu etwa 130 v. H. des angewandten Harnstoffes im Rohr ein krystallines Pulver, welches sich als reine Cyanursäure erwies. Diese ist nach der Gleichung $3CO(NH_2)_2 + 3COCl_2 = 2(COHN)_3 + 6HCl$ entstanden.

Foerster.

Die Oxime des Benzaldehyds und ihre Abkömmlinge, von Ch. M. Luxmoore (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 177—192; *Proc. Chem. Soc.* 1895, 149). Ueber einen Theil der vorliegenden Arbeit ist schon in *diesen Berichten* 27, Ref. 599 Mittheilung gemacht worden. Die Fortsetzung der Versuche hat zur Darstellung des am Stickstoff methylylirten Aethers des Benzantialdoxims geführt, dessen Hydrobromid beim Erhitzen von methylalkoholischem Methylbromid und Benzantialdoxim entsteht und nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Aether bei $67-67.5^{\circ}$ schmilzt. Die freie Base kann aus ihrem Bromhydrat nur unter Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit dargestellt werden; man leitet dazu in die alkoholische Lösung jenes Salzes trockenes Ammoniakgas, filtrirt vom Bromammonium ab, verdampft im luftverdünnten Raum, nimmt mit Alkohol und Aether auf und fällt, wenn kein Bromammonium mehr vorhanden ist, mit Petroleumäther das N-Methylbenzantialdoxim als ein beim Reiben zu einer wachsartigen Masse erstarrendes Oel vom Schmp. $45-49^{\circ}$. Es geht,

während sein Bromhydrat völlig beständig ist, bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe einiger Tage vollkommen in das aus Benzsynaldoxim, Jodmethyl und Natriummethylat entstehende N-Methylbenzsynaldoxim vom Schmp. 81—82° über, von dem es sich besonders durch seine ausserordentlich leichte, schon gegenüber Wasser sich bemerkbar machende Verseifbarkeit unterscheidet. Der neue N-Methylbenzantialdoximäther ist der vierte vom Benzaldoxim sich ableitende Methyläther; zwei dieser Isomeren sind am Stickstoff, zwei am Sauerstoff methylirt und jedes dieser Paare besitzt die gleiche Structur, so dass die Verschiedenheit der Glieder jedes Paares nur auf Raumisomerie beruhen kann. Bei dieser Gelegenheit wendet sich Verf. gegen die von Minunni (*diese Berichte* 29, Ref. 650) gegen die räumliche Auffassung der structurgleichen Oxime angeführten Gründe. Die von Minunni bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf Acetylbenzantialdoxim beobachtete Bildung von Benzonitril erklärt Verf. durch Annahme eines unbeständigen Zwischenproductes im Sinne folgender Gleichungen:



+ HOOC · CH₃. Mit Phosphorpentachlorid geben beide Oxime des Benzaldehyds etwas Formanilid und im Wesentlichen Benzonitril. Phosphortrichlorid verwandelt Benzantialdoxim in eine sehr unbeständige, chlorhaltige Verbindung und führt Benzsynaldoxim augenblicklich in Benzopitril und Chlorwasserstoff über.

Foerster.

Die sechs Dichlortoluole und ihre Sulfonsäuren, von W. P. Wynne und A. Greeves (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 151—152). In Verfolg der früheren Versuche (*diese Berichte* 26, Ref. 611), welche 1, 2, 5- und 1, 3, 4-Dichlortoluol und ihre Sulfonsäuren behandelten, haben Verff. die vier noch fehlenden Dichlortoluole und ihre Sulfonsäuren dargestellt. 1, 2, 3-Dichlortoluol wurde aus 1, 2, 5-Nitro-*o*-toluidin durch Chloriren, ferner aus 1, 2, 3-Nitracet-*o*-toluid (Schmp. 158°) und endlich auch aus *o*-Chlortoluolsulfosäure durch Nitrirung dargestellt; es siedet unter 760 mm Quecksilberdruck bei 207—208° und giebt eine Dichlorbenzoësäure vom Schmp. 164°. Beim Sulfoniren entstehen zwei, mittels ihrer Baryumsalze zu trennende Sulfonsäuren, von denen diejenige mit schwerer löslichem Baryumsalz ein leicht lösliches Chlorid vom Schmp. 45° und ein Amid vom Schmp. 221° giebt, während diejenige mit dem leichter löslichen Baryumsalz ein in Prismen krystallisirendes Chlorid vom Schmp. 85° und ein Amid vom Schmp. 183° giebt und die Constitution CH₃, Cl, Cl, SO₃H = 1, 2, 3, 5 besitzt. 1, 2, 4-Dichlortoluol wurde nach Erdmann (*diese Berichte* 27, 2769) aus *m*-Toluyldiamin, ferner aus 1, 2, 4-Nitro-*o*-toluidin und endlich gleich dem vorigen Isomeren nach er-

folgter Nitrirung aus *o*-Chlortoluolsulfosäure erhalten; es siedet unter Normaldruck bei 199—200° und giebt beim Sulfonyliren 1, 2, 4, 5-Dichlortoluolsulfosäure, deren in langen Stäbchen krystallisirendes Chlorid bei 71° und deren Amid bei 177° schmilzt. 1, 2, 6-Dichlortoluol entsteht aus 1, 2, 6-Nitro-*o*-toluidin (*diese Berichte* 25, Ref. 276), siedet gleich dem vorigen bei 199—200° und giebt eine Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 139°. Beim Sulfonyliren entsteht eine Säure, deren Chlorid prismatische Nadeln vom Schmp. 60° bildet und ein Amid vom Schmp. 204°. 1, 3, 5-Dichlortoluol wurde aus 1, 3, 4, 5-Dichlor-*p*-toluidin und aus 1, 2, 3, 5-Dichlor-*o*-toluidin dargestellt; es siedet unter Normaldruck bei 201—202° und giebt eine Sulfosäure, deren sehr lösliches Chlorid bei 45° und deren Amid bei 168° schmilzt. Wird *o*-Chlortoluol-*p*-sulfosäure nitriert, so entsteht eine Nitrosäure, aus welcher man die aus 1, 2, 5-Dichlortoluol zu erhaltende Sulfosäure gewinnen kann; die Nitroverbindung hat daher die Constitution $\text{CH}_3, \text{Cl}, \text{SO}_3\text{H}, \text{NO}_2 = 1, 2, 4, 5$. Aehnlich liess sich darthun, dass beim Nitriren von 1, 2, 5-*o*-Chlortoluolsulfosäure hauptsächlich die Nitrogruppe in die 4-Stelle tritt, nebenher aber auch eine Säure entsteht, an der sie in der 3-Stellung vorhanden ist. 1, 2, 3-Nitro-*o*-toluidin wird nach dem Sandmeyer'schen Verfahren in 1, 2, 3-Nitro-*o*-Chlortoluol verwandelt, welches unter Normaldruck bei 263° siedet. Es geht bei der Reduction in 1, 2, 3-*o*-Chlor-*m*-toluidin (Sdp. 228—229° unter Normaldruck) über, dessen Acetylverbindung bei 132° schmilzt. Das aus 1, 2, 4-Nitro-*o*-toluidin entstehende 1, 2, 4-Nitro-*o*-chlortoluol bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 65° und giebt ein *o*-Chlor-*p*-toluidin, welches bei Normaldruck bei 245° siedet und eine Acetylverbindung vom Schmp. 86° bildet. 1, 2, 5-Nitro-*o*-toluidin giebt beim Chloriren in Gegenwart von Jod ein Chlornitro-*o*-toluidin vom Schmp. 168°. Dieses geht, wenn die Amidogruppe nach dem Hydrazinverfahren abgespalten wird, in 1, 3, 5-Nitrochlortoluol über; es hat also die Constitution $\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{Cl}, \text{NO}_2 = 1, 2, 3, 5$. Nach Sandmeyer's Verfahren gelangt man von diesem Toluidin zum 1, 2, 3, 5-Nitro-Dichlortoluol, welches in gelben Nadeln vom Schmp. 83° krystallisirt. Das entsprechende 1, 2, 3, 5-Dichlor-*m*-toluidin schmilzt bei 88° und siedet bei 292° unter Normaldruck und giebt eine Acetylverbindung vom Schmp. 187°. 1, 2, 6-Nitro-*o*-toluidin giebt ein 1, 2, 6-*o*-Chlor-*o*-toluidin vom Sdp. 245° (unter Normaldruck), dessen Acetylverbindung bei 154° schmilzt.

Foerster.

Die Disulfosäuren des Toluols und des *o*- und *p*-Chlortoluols, von W. P. Wynne und J. Bruce (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 152—154). Die von Richter (*Lieb. Ann.* 230, 314 und 331) aus 1, 3, 4- bzw. 1, 2, 4-*p*-Toluidinsulfosäure erhaltenen Disulfosäuren haben beide die zweite SO_3H -Gruppe in der 6-Stelle. Die 1,3,4,6-*p*-

Toluidinsulfosäure giebt bei der Abspaltung der NH_2 -Gruppe dieselbe Toluoldisulfosäure, welche man aus 1, 2, 5-*o*-Toluidinsulfosäure nach dem Leuckart'schen Xanthogenverfahren erhält. — 1, 2, 4-*p*-Chlortoluolsulfosäure wurde aus der 1, 2, 4-*p*-Toluidinsulfosäure dargestellt; sie giebt ein schwerlösliches Ba-Salz, ein Chlorid vom Schmp. 23—24° und ein Amid vom Schmp. 142°. Bei Behandlung mit 20 v. H. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure entsteht eine einzige Disulfosäure, welche mit der aus der oben erwähnten 1, 2, 4, 6-*p*-Toluidindisulfosäure erhaltenen 1, 2, 4, 6-*p*-Chlortoluoldisulfosäure übereinstimmt. — 1, 3, 4-*p*-Chlortoluolsulfosäure, aus der entsprechenden Amidosäure gewonnen, ist durch ein leicht lösliches Ba-Salz, ein in Tafeln krystallisirendes Chlorid vom Schmp. 54° und ein Amid vom Schmp. 154° gekennzeichnet; beim Sulfoniren mit 20 v. H. SO_3 enthaltender Schwefelsäure bildet sich als Hauptproduct die 1, 3, 4, 6-*p*-Chlortoluoldisulfosäure, deren Constitution durch Darstellung aus der zugehörigen Amidosäure festgestellt wurde. Diese und die 1, 2, 4, 6- und *p*-Chlortoluoldisulfosäure entstehen auch, wenn *p*-Chlortoluol mit 20 v. H. SO_3 enthaltender Schwefelsäure behandelt wird, und zwar bildet die letztere etwa 3 Th., die erstere 1 Th. des Gemisches. Die 1, 2, 3, 5-*o*-Toluidindisulfosäure ist schon von Hasse dargestellt worden (*Lieb. Ann.* 230, 286); spaltet man aus ihr nach dem Hydrazinverfahren die NH_2 -Gruppe ab, so entsteht eine 1, 3, 5-Toluoldisulfosäure, deren Chlorid bei 95° schmilzt, und welche von der von Hasse beschriebenen Toluoldisulfosäure verschieden ist. Die 1, 2, 5-*o*-Toluolsulfosäure giebt bei weiterem Sulfoniren eine Disulfosäure, welche anscheinend verschieden ist von der aus 1, 2, 3, 5-*o*-Toluidinsulfosäure nach dem Sandmeyer'schen Verfahren zu gewinnenden Säure. Spaltet man aus der 1, 2, 4, 6-*p*-Toluidindisulfosäure die NH_2 -Gruppe heraus, so entsteht die 1, 2, 6-Toluoldisulfosäure, deren K-Salz mit $1\frac{1}{2}$ H_2O in kleinen Prismen krystallisirt, und deren Chlorid Schüppchen vom Schmp. 99° bildet. 1, 3, 4-*p*-Toluidinsulfosäure giebt nach dem Xanthogenverfahren die 1, 3, 4-*p*-Toluoldisulfosäure, deren K-Salz mit $1\text{H}_2\text{O}$ in Nadeln krystallisirt, und deren Chlorid mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallbenzol grosse Prismen vom Schmp. 60° bildet oder aus Petroleumäther in Blättchen vom Schmp. 111° anschießt.

Foerster.

Ueber Abkömmlinge des α -Hydrindons, von C. Revis und F. St. Kipping (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 214). α -Hydrindon (*diese Berichte* 27, Ref. 513) wird beim Durchschütteln mit einer alkalischen Bromlösung bei gewöhnlicher Temperatur in Dibromhydrindon (Schmp. 132°) verwandelt. Erhitzt man aber auf dem Wasserbade, so entsteht ein schweres, weisses Pulver von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8$, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, aus siedender Essigsäure aber in langen Nadeln krystallisirt und sich

zwischen 250 und 260° zersetzt. Die Constitution dieses Körpers ist bisher unbekannt. Monobromhydrindon giebt, bei gewöhnlicher Temperatur mit alkoholischem Kali behandelt, ein aus Chloroform in grossen, wohlausgebildeten Prismen krystallisirendes Condensationsproduct von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}BrO_2$.

Foerster.

Untersuchungen über tertiäre aromatische Amine. I. Abkömmlinge des Dimethylanilins, von Cl. de Brereton Evans (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 235). Da vielfach in primären und secundären Aminen Substituenten erst in die Amido-Gruppe eintreten und alsdann von da in den Kern wandern, scheint die Annahme erlaubt, dass überhaupt bei Aminen Substitution im Kern nur auf diesem Wege erfolgt. Verf. hat darum die Substitutionsfähigkeit tertiärer aromatischer Amine geprüft und gefunden, dass diese bei der Substitution ähnliche Schwierigkeiten bieten wie Pyridin oder Chinolin. Dimethylanilin wird durch Chlorsulfonsäure nur in die *p*-Sulfosäure übergeführt. Das gleiche geschieht durch gewöhnliche Schwefelsäure, doch erfolgt hier die Einwirkung bei Anwendung der berechneten molekularen Menge viel leichter und vollständiger, als wenn man einen Ueberschuss von Schwefelsäure nimmt. Rauchende Schwefelsäure führt Dimethylanilin in die *m*-Sulfosäure über, und Diäthylanilin verhält sich beim Sulfoniren ganz wie Dimethylanilin. *p*-Dimethylanilinsulfosäure giebt beim Bromiren zuerst eine Monobromverbindung. Löst man diese in Salzsäure und fügt Brom hinzu, so entsteht ein orangerotes, krystallines, schon an der Luft leicht zersetzliches Perbromid $C_6H_3Br(SO_3H)[C(CH_3)_2].Br_2$. Mit Salzsäure im geschlossenen Gefäss auf dem Wasserbade erwärmt, giebt dieses wenig Tribrommethylanilin und Tetrabromdimethylanilin, durch einen Ueberschuss von Brom wird es vollkommen, wenn auch nicht leicht, in Tetrabromdimethylanilin verwandelt. Unter keiner Bedingung konnte Tribromdimethylanilin oder eine Dibromsulfosäure erhalten werden, während ja Sulfanilsäure so leicht in Tribromanilin übergeht. *m*-Dimethylanilinsulfosäure giebt mit Brom *p*-Brom-*m*-Dimethylanilinsulfosäure, und diese geht unter der weiteren Einwirkung von Brom in eine Dibromsäure über; alle Versuche aber, eine der Tribromsulfosäure, welche aus *m*-Anilinsulfosäure so leicht entsteht, entsprechende Verbindung zu erhalten, waren erfolglos. Beim Nitriren giebt Dimethylanilin-*p*-sulfosäure hauptsächlich eine *o*-Nitro-*p*-sulfosäure neben *o*-*p*-Dinitrodimehtylanilin; eine Lösung der ersteren in verdünnter Essigsäure giebt beim Erwärmen mit Brom ein in rothen Prismen krystallisirendes Bromnitromethylanilin vom Schmp. 102°. Dimethylanilin-*m*-sulfosäure giebt beim Nitriren eine Dinitrosulfosäure. Diesem Verhalten der Dimethylanilinsulfosäuren entspricht ganz das der Diäthylanilinsulfosäuren.

Foerster.

Ueber Condensation aromatischer Amine mit Formaldehyd in saurer Lösung, (Vorl. Mitthlg.) von P. N. Raikow (*Chem.-Ztg.* 20, 306—307). Tollens erhielt durch Einwirkung von 1 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Anilin Anhydroformaldehydanilin, während Eberhard und Welter aus 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Formaldehyd in alkalisch-alkoholischer Lösung Methylendiphenyldiimid darstellten. Lässt man die Reaction in saurer Lösung vor sich gehen, indem man überschüssigen Formaldehyd (40 procentige Lösung) zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin giebt, welche bis zum Aufkochen erwärmt wurde, so erhält man als Hauptproduct eine sauerstoffhaltige Base neben 2 anderen Verbindungen, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt worden ist. Die neue Base ist ein gelblich-weisser, amorpher, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, der oberhalb 290° anfängt zu verkohlen, ohne zu schmelzen. Chlorid, Nitrat und Sulfat der Base sind in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien verändert sich dieselbe nicht. Ihre Bildung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $2C_6H_5NH_2 + 3H.COH = C_{15}H_{16}N_2O + 2H_2O$.

Lenze.

Ueber geruchloses Terpentinöl, von H. Schiff (*Chem.-Ztg.* 20, 357). Das Terpentinöl ist in reinem Zustand geruchlos. Der charakteristische, dem Oel anhaftende Geruch ist wahrscheinlich auf die Gegenwart eines aldehydartigen Productes zurückzuführen, welches vermuthlich die Zusammensetzung des Camphersäurealdehyds $C_{10}H_{16}O_3$ (*diese Berichte* 16, 2010) hat. Dasselbe entsteht durch Oxydation des Terpentinöls in Berührung mit Luft und wird demselben durch Natriumbisulfid entzogen. Wäscht man das Oel danach mit Sodalösung, trocknet über Potasche und rectificirt im Kohlensäurestrom, so erhält man ein fast geruchloses Terpentinöl, das indess in Berührung mit der Luft bald wieder den bekannten Geruch annimmt. Die aldehydartige Substanz bildet mit Ammoniak, Hydroxylamin, Benzidin und Rosanilinsulfid feste Verbindungen. Das Rosanilinderivat bildet kupferglänzende Schuppen, welche 7.5 pCt. Schwefel (wahrscheinlich in Form von Sulfoxyl) enthalten. Der Aldehyd entsteht am reichlichsten in einem Terpentinöl, das in schlecht verschlossenen Gefässen an schwach beleuchtetem Ort aufbewahrt wird. Auf einem Uhrglas der Luft ausgesetzt, verharzt er schnell und verliert den betäubenden Geruch, so dass er als Zwischenproduct bei der Verharzung des Terpentinöls betrachtet werden muss.

Lenze.

Ueber Allylmethylnitramin, einen isomeren Körper und ihre Bromderivate, von H. Umgrove und A. P. N. Franchimont (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 195—210). Die Darstellung des Allylmethylnitramins wurde in der Absicht unternommen, zu erforschen, wie sich ein gemischtes neutrales Nitramin mit einem ungesättigten Radical (z. B. Allyl) beim Behandeln mit Alkali verhalten würde. Es

wurde gewonnen durch Kochen einer methylalkoholischen Lösung von Allyljodid und Methylnitraminkalium (Schmp. 220°). Das durch Kochen äquimolekularer Mengen Allylbromid und Methylnitramin in methylalkoholischer Kalilauge gewonnene Allylmethylnitramin stellt eine farblose, lichtbrechende, schwach riechende Flüssigkeit dar; es ist löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser und hat $d_{15} = 1.1015$ und den Sdp. 95—96° (18 mm). Beim Behandeln mit Alkali scheint es sich analog dem Benzylmethylnitramin zu verhalten, indem salpetrige Säure, Methylamin und Acrolein gebildet wird, welches letzteres durch das überschüssige Alkali zum grössten Theil verseift wird. Als Zwischenproduct würde Methylallylenimin $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{N}:\text{CH}_3$ neben N_2O_3 entstanden sein. Mit überschüssigem Silberhydroxyd und Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, zerfällt das Allylmethylnitramin unter Bildung eines Silberspiegels in salpetrige Säure, Methylamin und Acrylsäure (letztere nicht isolirt). Durch vorsichtige Behandlung mit einer 1-procentigen Permanganatlösung in der Kälte entsteht das Dioxypropylmethylnitramin, welches in Form seines Dibenzoates (vom Schmp. 102°) isolirt und analysirt wurde. Letzteres gab mit kochendem Alkali salpetrige Säure, Methylamin und Benzoësäure. Brom reagirt in Chloroformlösung mit dem Allylmethylnitramin unter Bildung von 2,3-Dibrompropylmethylnitramin. Dasselbe bildet klinorhombische Krystalle vom Schmp. 23°, welche in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Mittels Kaliumacetat hieraus das entsprechende Acetat und mit frisch bereitetem Silberhydroxyd oder alkoholischer Kalilauge das Nitroaminoglycol zu erhalten, ist nicht gelungen; dasselbe entstand indess in geringer Menge bei wochenlangem Kochen des Dibromids auf dem Wasserbade mit gefälltem $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ und Wasser und wurde in Form des Dibenzoates isolirt. — Das Isomere des Allylmethylnitramins wurde bei der Darstellung des Letzteren in ziemlich beträchtlicher Menge gewonnen. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, stark riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit vom Sdp. 51—52° (18—20 mm) und $d_{15} = 1.047$. Im Gegensatz zum Allylmethylnitramin reagirt es heftig mit Schwefelsäure unter Gasentwicklung und giebt beim Erhitzen mit Alkali im Rohr Allylalkohol (und wahrscheinlich Stickstoff). Mit Brom in Chloroformlösung bildet es ein Dibromid; dasselbe ist ein schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Product von stechendem Geruch und hat $d_{20} = 1.934$; beim Stehen an der Luft scheidet es geruchlose, weisse Nadeln vom Schmp. 65° ab, welche denselben Bromgehalt wie die Flüssigkeit zeigten.

Lenze.