

verhindert. Antimonoxyd wirkt erst auf Zusatz von etwas Säure auf eine neutrale Thiosulfatlösung ein, dagegen reagieren Antimonoxychlorid und Natriumthiosulfat ohne die Gegenwart von Säure, wahrscheinlich infolge der aus dem Oxychlorid durch Wasser abgespaltenen Salzsäure.

Lenze

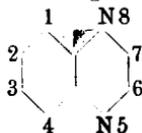
Organische Chemie.

Ueber einige Chinoxalinabkömmlinge, von O. Hinsberg [II. Abhandlung], (*Lieb. Ann.* 292, 245—258; I. Abhandlung s. diese Berichte 20, Ref. 170). Chinoxalinjodmethylat, $C_9H_9N_2J$, krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Blättchen vom Schmp. 175° (unter Zerfall) das entsprechende Jodäthylat ebenso in rothen Nadeln vom Schmp. 146° (unter Zerfall). Mono-6-phenylchinoxalin¹⁾,

$C_6H_4 \begin{matrix} N:CH \\ N:CC_6H_5 \end{matrix}$, aus *o*-Phenylendiamin und Bromacetophenon durch 1—2tägiges Erwärmen in alkoholischer Lösung entstehend, krystallisirt aus Alkohol in Nadelbüscheln vom Schmp. 78° . — Ureid der 6-Carbonsäure des 7-Oxychinoxalins,

$C_6H_4 \begin{matrix} N:C.OH \\ N:C.CONHCONH_2 \end{matrix}$, aus wässriger Lösung von Alloxan und *o*-Phenylendiamin entstehend, krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadelchen vom Schmp. 250° (unter Dunkelfärbung) und wird durch kochende Alkalilauge zur entsprechenden Säure, $C_9H_8N_2O_3$ verseift, welche aus Alkohol in gelben Nadelchen anschießt und bei 265° schmilzt, wobei sie in Kohlensäure und 6-Oxychinoxalin zerfällt, welches gelbe, sublimirbare Nadeln vom Schmp. 265° darstellt. — 6-Oxy-7-methylchinoxalin, $C_9H_8N_2O$, aus Brenztraubensäure und *o*-Phenylendiamin, schmilzt bei 245° . — 2-(oder 3-)Methoxy-6-methyl-7-oxychinoxalin, $C_{10}H_{10}N_2O_2$, wird aus Nitro-*p*-anisidin, ($OCH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$; tiefrothe Nadeln vom Schmp. 129°) bereitet, indem man letzteres mit Zinkstaub und Natronlauge reducirt und

¹⁾ Stellungenbezeichnung nach Maassgabe des Schemas:



mit Brenztraubensäure zusammenbringt; es krystallisirt aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 197°. — 6-Dimethyl-7-ketotetrahydrochinoxalin, $C_{10}H_{12}N_2O$, aus α -Bromisobuttersäureester und *o*-Phenylendiamin, bildet farblose Blättchen vom Schmp. 177°. — Aus Chlor-essigester und demselben Diamin entsteht ein Körper, $C_{19}H_{14}N_2O_3$

$\left\{ = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot CH_2 \\ N - CO \\ CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \end{array} \right. \right\}$ in farblosen Prismen vom Schmp. 163°,

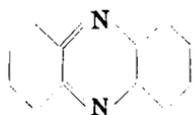
welcher 1) durch alkoholische Natronlauge zu einer gleichzeitig basischen und sauren Substanz $C_{10}H_{10}N_2O_3$ (Nadeln vom Schmp. ca. 212°) verseift, 2) durch Natriumnitrit und Eisessig in farblose, bei 155° schmelzende Prismen der Formel $C_{10}H_{10}N_2O_3$ (?) verwandelt und 3) mit Kaliumbichromat und Eisessig zu einer Säure vom Schmp. 275° oxydirt wird. — 3-Nitrochinoxalin, $C_8H_5N_3O_2$, aus 1.3.4-Nitro-*o*-phenylendiamin und Glyoxalnatriumbisulfit in wässriger Lösung entstehend, bildet schwach bräunliche Nadeln vom Schmp. 177°. — 3.6.7-Nitrodiphenylchinoxalin, $C_{20}H_{13}N_3O_2$, aus Benzil und 1.3.4-Nitrophenylendiamin, farblose Blätter vom Schmp. 188°. — 3.6.7-Aminodiphenylchinoxalin, $C_{20}H_{15}N_3$, aus salzsaurem 1.3.4-Triaminobenzol und Benzil, gelbe Krystalle vom Schmp. 175°, liefert das Salz, $C_{20}H_{15}N_3HCl$, in tiefrothen Blättchen vom Schmp. circa 250°, ferner $C_{20}H_{14}N_3 \cdot COCH_3$ in Schuppen vom Schmp. 252°. — Das Ureid der 2- (oder 3-)Amino-7-oxychinoxalin-6-carbonsäure, $C_{10}H_9N_3O_3$, aus 1.3.4-Triaminobenzol und Alloxan, ist gelb, krystallinisch und schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — 6-Oxy-7-keto-8(*n*)-benzylchinoxalin, $C_{15}H_{12}N_2O_2$, aus Benzyl-*o*-phenylendiamin und Oxalsäure bei 160° entstehend, krystallisirt aus Eisessig in Blättchen vom Schmp. 265°.

Gabriel.

Ueber hydrirte Azine, von O. Hinsberg und H. Garfunkel (*Lieb. Ann.* 292, 258–271). Das nach Claus durch Reduction des Phenazins mit Schwefelammon erhaltliche Dihydrophenazin, $C_6H_4(NH)_2C_6H_4$, liefert ein Diacetylderivat, $C_{16}H_{14}N_2O_2$ (aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 180°). Das bei der Reduction des Phenazins in saurer Lösung mit Natriumamalgam erhaltliche grüne Doppelsalz des Hydrophenazinchlorhydrats hat, wie auch Claus fand, die Formel $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl + C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl$; (die Bestimmung des bei der Reduction aufgenommenen Wasserstoffs geschah in der Weise, dass man die Substanz mit ammoniakalischer Silberlösung zusammenbrachte und die dabei ausgeschiedene Silbermenge bestimmte)¹⁾. — Naphtophenazin wird durch Schwefelammonium selbst bei 160° nicht

¹⁾ Ebenso lassen sich die beiden Imidwasserstoffe des Dihydrophenazins bestimmen.

in Dihydranaphtophenazin verwandelt, dagegen in saurer Lösung leicht reducirt: So erhält man durch Behandlung in Eisessig mit Natriumamalgam ein violette krystallinisches Salz, welches sich schwer in Salzsäure, leichter in Eisessig löst und durch Behandlung mit kochendem Wasser unter Entfärbung die freie, schwach bräunlich-gelbe Base abscheidet, welche sich an der Luft zu Naphtophenazin reoxydirt; das violette Salz erwies sich, nach obiger Methode auf sein Reductionsvermögen geprüft, als wahrscheinlich nach der Formel $C_{16}H_{10}N_2HCl + C_{16}H_{12}N_2 \cdot HCl$ zusammengesetzt. Phenanthrophenazin, dessen Chlorhydrat, $C_{20}H_{12}N_2 \cdot HCl$, aus Salzsäure in ziegelrothen Nadelchen anschiesst, liefert bei der Reduction in saurer Lösung ein violette, schwer lösliches Salz $C_{20}H_{12}N_2HCl + C_{20}H_{14}N_2 \cdot HCl$. — Monacetyldihydranphenanthrophenazin, $C_{20}H_{13}N_2 \cdot COCH_3$, wird in schwach gelben Blättchen vom Schmp. 252° erhalten, wenn man Phenanthrophenazin in viel Essigsäureanhydrid mit Natriumamalgam solange versetzt, bis die Mischung durch abgeschiedenes Natriumacetat ein schwer beweglicher Brei geworden ist; dann giesst man das Ganze in Wasser und krystallisirt die Fällung aus Alkohol oder Essigsäure um. — Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd, $C_{26}H_{18}N_2O$, fällt durch Ammoniak in gelben Flocken aus der Lösung des Acetates aus, welches sich aus salzsaurem *o*-Amidodiphenylamin-Lösung beim Erwärmen mit Phenanthrenchinon (in Eisessig) bildet; es liefert das Salz, $C_{26}H_{17}N_2Br$, in gelbbraunen Krystallen. — *n*-Phenyldihydranphenanthrophenazin, $C_{26}H_{18}N_2$, bildet sich aus dem Chlorhydrat der vorigen Base durch Behandlung mit Zinnchlorür, wobei ein blauer Niederschlag entsteht, den man wäscht, mit Natronlauge und etwas Weinsäure behandelt und dann mit Aether auszieht, welcher beim Verdunsten die Base zurücklässt; sie krystallisirt aus Chloroform in Blättchen vom Schmp. 320° . — Für die chinoide Formel des Phenazins



spricht einerseits die Bildung des grünen Doppelsalzes, welches den gefärbten Chinhydronen an die Seite zu stellen ist, andererseits das Verhalten gegen Benzolsulfinsäure, welche zur Bildung von $C_6H_5SO_2 \cdot C_6H_3(NH)_2C_6H_4$ resp. $C_6H_5SO_2C_6H_3 : N_2 : C_6H_4$ führt (*diese Berichte* 29, 2019), endlich die auch bei manchen anderen Chinonen beobachtete Reducirbarkeit durch Chlor- oder Bromwasserstoff.

Gabriel.

Ueber einige Derivate der Dimethacrylsäure, von B. Prentice (*Lieb. Ann.* 292, 272—295). Dimethacrylsäureester (*diese Berichte* 27, Ref. 743) addirt Brom unter Bildung von α - β -Dibromisovaleriansäureester $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5$, welcher pfefferminzähnlich riecht, bei 127 — 128° unter 30 mm Druck siedet und $d_4^{17} = 1.1652$

zeigt. Lagert man Unterchlorigsäure an Dimethacrylsäure an, so entsteht Chloroxyisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ in farblosen undeutlichen Tafeln, welche sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform lösen, die Salze A_2Ca , $2\text{H}_2\text{O}$ (Nadeln), A_2Ba , $2\text{H}_2\text{O}$ (Pulver), A_2Cd (Nädelchen), A_2Zn (Nädelchen) und A_2Cu (grünlich-blaue Tafeln) liefert und durch Erwärmen mit Schwefelsäure unter Wasserverlust in Monochlordimethacrylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, übergeht. Diese krystallisirt aus heissem Wasser in Nädelchen vom Schmp. $85-86^\circ$ und giebt die Salze A_2Ca , $4\text{H}_2\text{O}$ (rhomboëdrische Prismen), A_2Sr , $4\text{H}_2\text{O}$ (Nädelchen oder Tafeln), A_2Mg $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Nädelchen), A Ag (Nadeln) und $\text{A}_2\text{Pb}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Nädelchen). Durch alkoholisches Kali wird Chloroxyisovaleriansäure in β - β -Dimethylglycidsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CHCO}_2\text{H}$, einen leicht



löslichen Syrup verwandelt, der die Salze A K , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Tafeln) und A Ag (Täfelchen) ergibt. Phenylhydrazin und Dimethacrylsäure setzen sich um beim Erhitzen (schliesslich bis $165-175^\circ$) zu 1-Phenyl-

3-dimethyl-5-pyrazolidon, $(\text{CH}_3)_2\begin{array}{c} \text{C}-\text{NH} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \quad \text{N C}_6\text{H}_5 \end{array}$, welches

aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. $74.5-75^\circ$ anschießt, das Salz $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ in Nädelchen liefert und durch kochendes Barytwasser verwandelt wird in Phenylazoisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}\cdot\text{N}:\text{N C}_6\text{H}_5$

$\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Letztere bildet gelbe, tafelförmige Prismen vom Schmp. $57.5-58^\circ$ und ist wahrscheinlich aus einer intermediär entstandenen Phenylhydrazoisovaleriansäure durch Oxydation entstanden; als Nebenproduct tritt bei der Darstellung der Azosäure ein aus der Barytlösung durch Kohlensäure abscheidbares Oel auf, welches durch Essigsäure in Phenylazoisovaleriansäure und Phenyldimethylpyrazolidon zerfällt und eine salzartige Verbindung dieser beiden Körper zu sein scheint. Aus dem genannten Pyrazolidon liessen sich gewinnen: 1) ein 2-Acetylderivat, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (aus Eisessig in Prismen vom Schmp. $104.5-105^\circ$), 2) ein 2-Nitrosoprodukt, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (gelbe Fällung) und 3) ein 2-Methylderivat (Oel), welches als Chlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ (rosettenartige Nadeln) analysirt wurde.

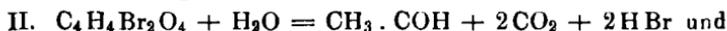
Gabriel.

Zur Kenntniss der zweifach gebromten Bernsteinsäuren.
II. Ueber die Zersetzung der zweifach gebromten Bernsteinsäuren durch Wasser, von W. Lossen u. W. Riebensahm; (*Lieb. Ann.* 292, 295—317). (I. Abhandl.: s. *diese Berichte* 26, Ref. 39.) Nach Petri (*Ann.* 195, 62) zerfallen die beiden dibro-

mirten Bernsteinsäuren beim Kochen mit 20 Th. Wasser glatt nach der Gleichung:



diese Angabe ist von J. Wislicenus (ebenda 246, 66) bezüglich der Isodibrombernsteinsäure bestätigt worden. Dagegen hat Schwarzenberger in Lossen's Laboratorium festgestellt, dass unter den angegebenen Bedingungen ein kleiner Theil der 1 dibromirten Säuren nach den Gleichungen:

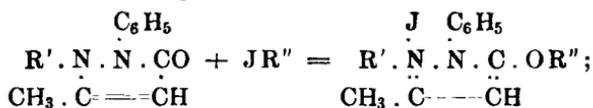


sich zersetzt. Die Menge dieser Nebenproducte wird nun, wie Verff. finden, erheblich gesteigert, wenn man die dibromirten Säuren mit 200 Theilen Wasser kocht. Das wichtigste Ergebniss der ausführlich mitgetheilten einzelnen Versuche besteht darin, dass aus Dibrombernsteinsäure vorwiegend Mesoweinsäure und wenig Traubensäure entsteht, aus Isodibrombernsteinsäure dagegen vorwiegend Traubensäure neben wenig Mesoweinsäure. Aus dem Ergebniss der Oxydation mit Chamäleon haben Kekulé und Anschütz geschlossen, dass die Traubensäure der Fumarsäure, die Mesoweinsäure der Maleinsäure entspricht: nach den vorliegenden Beobachtungen über die indirecte Oxydation (d. h. Addition von Br_2 an $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ und darauffolgender Ersatz des Broms durch Hydroxyl) entspricht die Traubensäure der Isodibrombernsteinsäure resp. Maleinsäure, die Mesoweinsäure dagegen der Dibrombernsteinsäure bezw. Fumarsäure. — Aus den Einzelheiten sei noch Folgendes angeführt: Beim Kochen der dibromirten Bernsteinsäuren mit 200 Th. Wasser zersetzen sich nach Gleichung I über 50 pCt. der Dibrombernsteinsäure und nur ca. 20 pCt. der Isodibrombernsteinsäure, dagegen finden die durch die Gleichungen II und III angedeuteten Reactionen bei der Dibrombernsteinsäure in geringerem Maasse als bei der Isosäure statt. — Traubensaures Baryum krystallisirt mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser (Fresenius) und zwar bei Zimmertemperatur im Sommer; dies Salz wird erst gegen 200° völlig wasserfrei; bei 0° krystallisirt das Baryumsalz dagegen mit $5\text{H}_2\text{O}$, welche schon bei 160° entweichen; bei Zimmertemperatur (im Winter) wurde scheinbar ein Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$ erhalten, welches sich aber als ein Gemisch der beiden anderen erwies. — Mesoweinsaures Baryum: entgegen den üblichen Angaben hält dies Salz, bei 100° getrocknet, sein Molekül Krystallwasser zurück, wird erst gegen 170° wasserfrei und ist in kochendem Wasser nicht leicht, sondern schwerlöslich (ca. 1 : 1600).

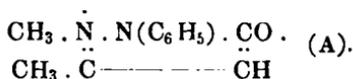
Gabriel.

Untersuchungen in der Pyrazolreihe, von L. Knorr [II. Abhandlung]. Beiträge zur Kenntniss des Antipyrins (*Lieb. Ann.* 293, 1—120).

I. Ueber das Verhalten des Antipyrins gegen Halogenalkyle, von L. Knorr (S. 1—41). Antipyrin vereinigt sich bei mässiger Wärme (ca. 60°) mit Jodalkylen zu quaternären Jodiden nach folgender Gleichung:

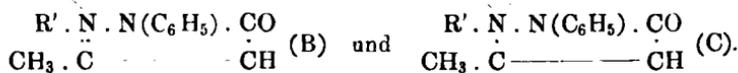


es reagirt demnach im Sinne einer ungesättigten Verbindung:



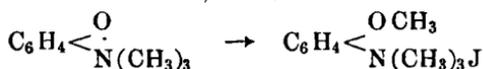
Die Producte sind also nicht wahre Antipyrinjodalkylate, sondern Jodalkylate der Phenoläther des technischen Pyrazolons und werden daher im Folgenden meist Antipyrinpseudojodalkylate genannt. Diese Pseudoverbindungen zerfallen beim Schmelzen (Antipyrinpseudojodmethylat sogar allmählich schon bei 80°) in Jodalkyle JR'' und Antipyrine; das Pseudojodmethylat giebt bei höherem Erhitzen im Rohre 4-Methylantipyrin und 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylpyrazolon, d. h. dieselben Körper, welche früher beim Erhitzen von Antipyrin mit Jodmethyl direct erhalten worden sind. Die Pseudojodalkylate werden ferner durch Alkali langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen in die Antipyrine zurückverwandelt.

1. Verhalten des Antipyrins gegen Jodmethyl bei Temperaturen zwischen 80 und 100°. Bei dieser Reaction treten, wie eben erwähnt, 4-Methylantipyrin (I) und 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethyl-5-pyrazolon (II) auf; ihr Mengenverhältniss wechselt mit der Temperatur (s. Tabelle im Orig.); I ist das primäre Reactionsproduct und geht nachweislich nicht durch Umlagerung, sondern durch weitere Einwirkung des Jodmethyls in das isomere II über. Nach den Ausführungen des Verf. reagiren bei diesen Umsetzungen die Antipyrine als ungesättigte Verbindungen im Sinne der beiden folgenden Formeln:

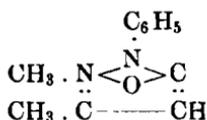


2. Ueber die Pseudojodalkylate der Antipyrine. 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazoljodmethylat (Antipyrinpseudojodmethylat) aus Antipyrin oder 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol (diese Berichte 28, 713), bildet monokline Krystalle vom unscharfen Schmp. 130° unter Zerfall und giebt $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{PtCl}_6$ in orangefarbenen Nadeln vom Zersetzungspunkt ca. 210°. — 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazoljodmethylat (Antipyrinpseudojodäthylat), analog dem vorigen bereitet, bildet monokline Krystalle,

hat $d^{1750} = 1.583$ und schmilzt bei $113-116^{\circ}$, dabei in Antipyrin und Jodäthyl zerfallend. — 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol-jodäthylat (Homoantipyrin-pseudojodmethylat), aus Homoantipyrin, zersetzt sich bei ca. $114-115^{\circ}$ ziemlich glatt in Jodmethyl und Homoantipyrin. — 1-Phenyl-3-methyl-5-oxäthoxy-pyrazol-jodmethylat, aus der entsprechenden Oxäthoxybase (*diese Berichte* 28, 713), schmilzt langsam erhitzt bei $129-130^{\circ}$. — Da der eigenartige Verlauf der Addition von Halogenalkyl unter Bildung quaternärer Jodide von Phenoläthern, z. B.



(Griess, *diese Berichte* 13, 246), eine für Phenolbetaïne charakteristische Reaction ist, so lag der Gedanke nahe, auch das Antipyrin als ein »Phenolbetaïn«

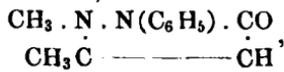


aufzufassen; ein Vergleich mit dem Betaïn des *o*-Oxyphenyltrimethylammoniumhydroxyds führte jedoch zur

3. *Widerlegung der Phenolbetaïnformel für Antipyrin:* während nämlich ersteres durch Destillation sich in *o*-Dimethylamidoanisol umlagert, in wässriger Lösung alkalisch reagiert und durch Alkali aus seiner Lösung nicht abgeschieden wird, ist Antipyrin unzersetzt destillierbar, reagiert neutral und ist durch Alkali abscheidbar. Analoge Unterschiede zeigen die Jodalkylate (Pseudojodalkylate) der fraglichen Körper gegen Alkali und gegen Hitze (s. Orig.).

4. *Schlussbemerkungen über intramolekulare Atombewegung und die Constitution des Antipyrins.* Unter Hinweis auf die vorläufigen Bemerkungen des Verf. in *diesen Berichten* 28, 708 Anm. sei hier nur Folgendes angeführt: Die vom Verf. aufgestellte unterscheidet sich von der Lahr'schen Tautomeriehypothese dadurch, »dass bei der letzteren ein periodischer Platzwechsel eines labilen Wasserstoffatoms zwischen zwei Valenzstellen eines und desselben Moleküls und dadurch bedingt ein gleichzeitiger Wechsel der Valenzverhältnisse angenommen wird.« Während Verf. annimmt, »dass sich lediglich in den Anionen der gelösten oder flüssigen Substanz, also ganz unabhängig von dem labilen Wasserstoffatom, ein periodischer Wechsel der Valenzverhältnisse als Ausfluss der intramolekularen Atombewegung abspielt, während das Wasserstoffatom als Kation von Anion zu Anion wandert, da und dort sich anlagert und wieder ablöst und so zur Bildung bald der einen, bald der anderen desmotropen Form Veranlassung giebt.« Im Antipyrin zeigt sich ein eigenartiger Fall intramolekularer Atombewegung: »dadurch, dass das Stickstoffatom (2) abwechselnd 3- und

5-werthig auftritt, werden auch im Antipyrinmolekül Valenzverschiebungen möglich, ähnlich wie in den tautomeren Substanzen. So erklärt es sich, dass Antipyrin in den folgenden ungesättigten Formen« (s. oben Formeln A, B und C, ferner als vierte



welche sich auf das Verhalten des Körpers gegen Brom, *diese Berichte* 20, Ref. 263, stützt) »zu reagiren vermag.«

II. Ueber ein Additionsproduct des Antipyrins mit Benzoylchlorid, von L. Knorr und P. Rabe (S. 42—48). Die beiden Körper vereinigen sich in Benzol zu Antipyrinchlorbenzoylat, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$, vom Schmp. 129—130°, welches sich leicht in Wasser löst, durch Natronlauge in Antipyrin u. s. w. gespalten wird, sich durch Hitze hauptsächlich in seine Componenten, zum kleineren Theil in Chlormethyl und Phenylmethylbenzoylpyrazolon (A) zersetzt, während umgekehrt das entsprechende Jodbenzoylat (aus A und Jodmethyl bereitet) durch Schmelzen hauptsächlich in diese Componenten zerfällt. Das Jodbenzoylat geht durch Chlorsilber in obiges Chlorbenzoylat über; beide Präparate liefern dasselbe Pikrat vom Schmp. 119—120° und $d^{12^\circ} = 1.421$. Ob das Benzoyl am Stickstoff oder am Sauerstoff haftet, bleibt noch unentschieden.

III. Ueber das 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-oxy-5-pyrazolon (4-Oxyantipyrin), von R. Pschorr (S. 49—55). Der genannte Körper lässt sich sowohl aus dem 4-Oxyphenylmethylpyrazolon und Jodmethyl, wie aus 4-Bromantipyrin und Kali gewinnen, krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 182°, zeigt Phenolcharakter, liefert ein Dibromid $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ in Nadeln vom Schmp. 218—220°, ein Benzoylderivat $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ vom Schmp. 139° und giebt mit Natriummethylat und Jodmethyl 4-Methoxyantipyrin (1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-methoxy-5-pyrazolon) in Täfelchen vom Schmp. 75°; das analog erhältliche 4-Aethoxyantipyrin bildet Nadelchen vom Schmp. 60°.

IV. Ueber die Reduction des Nitrosoantipyrins, von L. Knorr und Th. Genther (S. 55—57). Diese Reduction (mit Zinn und Salzsäure) führt zum salzsauren Amidoantipyrin $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$, welches fast farblose, bei 231° unter Zerfall schmelzende Krystalle darstellt und durch Diazotirung und darauf folgende Kupplung mit β -Naphтол Antipyrinazo- β -naphтол in braunrothen Nadeln ergiebt.

V. Ueber das 4-Amidoantipyrin, von L. Knorr und Fr. Stoiz (S. 58—69). Zur Gewinnung grösserer Mengen dieser Base eignet sich das im vorigen Referat beschriebene Verfahren nicht, man behandelt vielmehr eine alkoholisch-essigsäure Lösung von Nitroso-

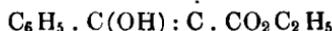
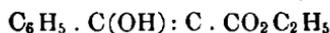
antipyridin mit Zinkstaub, bis ihre rothviolette Färbung in Schwachgelb übergegangen ist; dann wird die Lösung in eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd einfiltrirt, der entstandene Krystallbrei von Benzyliden-amidoantipyridin abgesogen, mit 50procentigem Alkohol und heissem Wasser gewaschen, aus heissem Alkohol umkrystallisirt und durch Salzsäure in Benzaldehyd und salzsaures Amidoantipyridin gespalten. Das freie 4-A midoantipyridin, $C_{11}H_{13}N_3O$, krystallisirt aus Benzol in hellgelben Spiessen vom Schmp. 109° , liefert die Salze RH_2SO_4 (Tafeln, Zersetzungspunkt ca. 215°), $R \cdot C_6H_3N_3O_7$ (Blättchen vom Schmp. 144°), das Benzylidenderivat $C_{18}H_{17}N_3O$ (gelbe Blättchen vom Schmp. 173°), das *o*-Oxybenzyliden- resp. *m*-Nitrobenzyliden- resp. Cinnamenylderivat vom Schmp. 194° resp. 213° resp. 160° , und ein Condensationsproduct mit Acetessigester, $C_{17}H_{21}N_3O_3$, resp. mit Brenztraubensäure, $C_{17}H_{17}N_3O_3$ (?), vom Schmp. $158-160^{\circ}$ resp. 170° . Das Acetyl- resp. Formyl- resp. Dibenzoylamidoantipyridin schmelzen bei 197° resp. 189° resp. 188° , Antipyrylharnstoff, $C_{13}H_{14}N_4O_2$, bildet Blättchen vom Schmp. 245° , sym. Diantipyrylthioharnstoff, $C_{23}H_{24}N_6O_2S$, Blättchen vom Schmp. 248° unter Zerf., Antipyrylurethan schmilzt bei 206° und Dimethylamidoantipyridin bei 108° , dessen Jodmethylat, $C_{14}H_{20}N_3OJ$, sich bei etwa 220° zersetzt; Diazoantipyridinchloridlösung wird beim Kochen nicht zersetzt, giebt mit Anilinacetat und Natriumacetat Diazoantipyridinamidobenzol (gelb, Zersetzungspunkt $136-137^{\circ}$), kuppelt mit Phenolen zu Azofarbstoffen und mit 1.3.5-Phenylmethylpyrazolon zum Antipyrylhydrazon des 1.3.4.5-Phenylmethylketopyrazolons, $C_{21}H_{20}N_6O_2$ (rothe Nadeln vom Zersetzungspunkt $200-205^{\circ}$).

Gabriel.

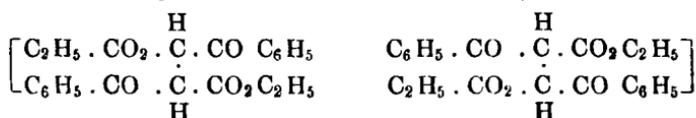
Studium über Tautomerie [I. Abhdlg.], von L. Knorr (*Lieb. Ann.* 293, 70—120). Isomerieerscheinungen bei den Diacylbernsteinsäureestern (Vgl. diese Berichte 27, 1151).

I. Ueber isomere Dibenzoylbernsteinsäureester. Der genannte Ester ist bis jetzt in 3 Formen erhalten worden, nämlich:

1) α -Ester, eine Enolform, also ein Bisphenyloxyacrylester:

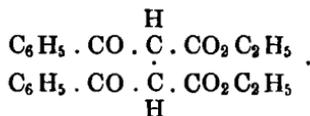


2) β -Ester, eine inactive hochschmelzende Ketoform, die der Traubensäure entspricht:



= Paraester; Schmp. $128-130^{\circ}$.

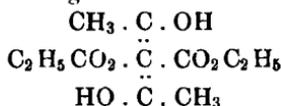
3) γ -Ester, eine niedriger schmelzende, inactive Ketoform, = Meso- oder Antiester; Schmp. 75°:



Die Eigenschaften der 3 Isomeren harmoniren mit den Forderungen der Theorie. Der β -Ester ist in den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich als der γ -Ester; im chemischen Verhalten sind beide völlig gleich: beide liefern bei 270—290° dasselbe chinonartige Doppelanhydrid $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (s. weiter unten und *diese Berichte* 27, 1167), geben mit Phenylhydrazin Bisdiphenylpyrazolon (Schmp. 316—317°) oder auch 1-Phenylamido-2.5-diphenylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester (Schmp. 184—185°) und gehen durch Natriumäthylat in α -Ester über. Im Gegensatz zum β - und γ -Ester ist der α -Ester flüssig, reagirt er sauer, löst er sich in Sodalösung und färbt er sich mit Eisenchlorid (schmutzig-braun); beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen und unter anderen gewissen Umständen, geht er in ein Gemisch von β - und γ -Ester über. Die Beziehungen zwischen α einerseits, β und γ andererseits finden ihre Analoga bei den von Claisen und W. Wislicenus (*diese Berichte* 29, Ref. 499, 503) beschriebenen Isomeren-Paaren. — Darstellung. β - und γ -Ester entstehen bei der Einwirkung von Jod auf Natriumbenzoylbernsteinester und werden durch fractionirte Krystallisation von einander geschieden. — Beide liefern mit alkoholischem Natriumäthylat das Natriumsalz des α -Esters als feines, hellgelbes Krystallmehl $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{O}$; aus der eiskalten wässrigen Lösung desselben fällt verdünnte überschüssige Schwefelsäure den α -Ester als gelbes Oel; dieser ist in ätherischer und benzolischer Lösung recht beständig, während sich in Alkohol Ketisirung bald bemerkbar macht. Unter gewissen Umständen geht der α -Ester durch partielle Verseifung mit Natriumäthylat in das Lacton der α -Dibenzoylbernstein-säure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{O} < \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, gelbe rhombische Prismen vom Schmp. 64—68° über.

II. Ueber isomere Diacetbernsteinsäureester. Diese Untersuchung ergab analoge Resultate wie die vorangehende des Dibenzoylbernsteinesters: der β -Ester (Para-Ester, Ketoform) schmilzt unter vorangehendem Erweichen bei 88—89°, zeigt ebenso wie der γ -Ester einen nur scheinbaren Schmelzpunkt: Die Verflüssigung ist durch theilweise Enolisirung verursacht, giebt also die Temperatur (\rightarrow Stabilitätsgrenze) an, bei der der Körper aufhört, stabil zu sein. Sofort und völlig wird der β -Ester durch alkoholisches Alkali enolisirt. α -Ester (Bisoxycrotonester), die Enolform, ist ölig, in Soda löslich, färbt sich mit

Eisenchlorid bordeauxroth, ist in Aether und Benzol beständig, ketisirt sich partiell in alkoholischer Lösung, hat die Stabilitätsgrenze ca. 60°, und geht über 60° in ein Gemisch zweier Ketoester über; dem α -Ester wird auf Grund seiner Uebergänge in ein Lacton (α -Diacetbernsteinsäurelacton), ein Furfuranderivat (Carbopyrotritorsäureester) und einen Pyrrolabkömmling die Configuration



zugeschrieben. γ -Ester (Antiform), schmilzt bei 68° (= Stabilitätsgrenze, s. oben) entsteht beim Ketisiren des α -Esters neben β -Ester und wird von diesem durch Umkrystallisiren getrennt. — Von den

III. *Schlussfolgerungen aus dem experimentellen Material*, sei hier nur angeführt, dass nach Ansicht des Verf. unter »tautomeren Substanzen« solche Gemische isomerer Verbindungen zu verstehen sind, deren Temperatur oberhalb der »Stabilitätsgrenzen« der einzelnen Bestandtheile liegt.

IV. *Ueber isomere Diacetbernsteinsäuren*, von L. Knorr und J. Schmidt. Die γ -Säure, welche bei der Verseifung des Diacetbernsteinsäureesters mit starker Natronlauge entsteht (*diese Berichte* 22, 170), ist früher (ebenda 27, 1164) als α -Säure bezeichnet worden, schmilzt bei 160°, und liefert ein Salz mit 2 Mol. Phenylhydrazin, ein Silbersalz $\text{C}_8\text{H}_8 \text{Ag}_2 \text{O}_6$; ihr saurer Ester $\text{C}_{10}\text{H}_{14} \text{O}_6$ wurde aus Zufall bei einem Versuche, die γ -Säure zu bereiten, erhalten und krystallisirt aus Aetheralkohol in Blättchen vom Schmp. 150—152° (unter Zerf.). Die β -Säure entsteht aus der γ -Säure oder deren saurem Ester durch Erhitzen mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure und krystallisirt aus Wasser in Würfeln vom Schmp. 185—186° (unter Zerf.). Die α -Säure (früher β -Säure, *diese Berichte* 27, 1164) liegt als

Lacton in der Isocarbopyrotritorsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{O} < \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH})\text{CH}_3 \end{array}$ vor.

V. *Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Phenylhydrazin auf β - und γ -Dibenzoylbernsteinsäureester und über das Verhalten dieser Ester in der Wärme*, von J. Schmidt.

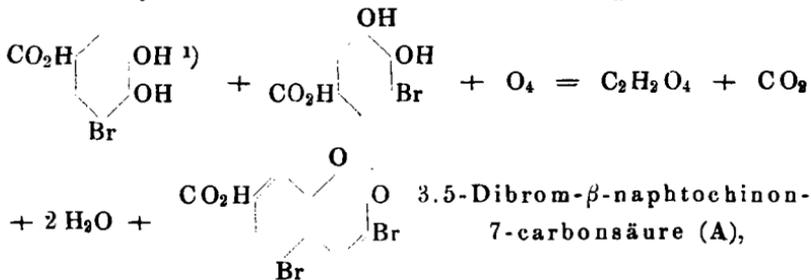
1) Mit Ammoniumacetat in Eisessig erwärmt, geben beide Ester den 2.5-Diphenylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, in Prismen vom Schmp. 151—152°.

2) Phenylhydrazin setzt sich mit den beiden Estern um, a) in Alkohol zu Bisdiphenylpyrazolon (*diese Berichte* 27, 1167), während b) in Eisessig sich daneben noch 1-Phenylamido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester (Blättchen vom Schmp. 184 bis 185°) bildet; die zugehörige freie Säure, $\text{C}_{22}\text{H}_{18} \text{N}_2 \text{O}_4$, H_2O bildet Krystalle vom Schmp. ca. 154° (unter Zerfall).

3) Durch Erhitzen geben die beiden Ester das Doppelanhydrid (Chinon) $C_{18}H_{10}O_4$ vom Schmp. 288—289° (*diese Berichte* 27, 1167); als Zwischenproduct tritt dabei in kleinen Mengen Dibenzoylbernsteinstersäureanhydrid, $C_{20}H_{16}O_5$ auf, das aus Amylalkohol in gelblich-weissen Rhomboëdern anschiesst, bei 190° dunkel wird und bei 198—200° unter Zerfall schmilzt. Das Chinon, $C_{18}H_{10}O_4$, giebt mit Ammoniak bei 100° eine Verbindung, $C_{18}H_{13}NO_4$ [= $C_{18}H_9(NH_2)O_2(OH)_2$?], in gelben rhombischen Säulen vom Schmp. 202—203° (unter Zerfall), mit Zinkstaub und Essigsäure eine aus Chloroform durch Ligroïn amorph ausfallende, bei 138—150° schmelzende Substanz (C=75.89—75.42, H=5.65—5.77 pCt.), und mit Salpetersäure, a) in Essigsäure Prismen von $C_{18}H_{10}O_4 + 2 HNO_2 + 1\frac{1}{2} C_2H_4O_2$, welche durch Wärme in die Componenten zerfallen, b) in ätherischer Lösung, Nadeln von $C_{18}H_{10}O_4 + 2 HNO_2$, welche bei 115° zu zerfallen beginnen, bei 130° völlig zersetzt sind und durch weitere Einwirkung von Salpetersäure in Benzoylbrenztraubensäure übergehen.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Bromprotocatechusäure. Ueberführung in 3.5-Dibrom- β -naphthochinon-7-carbonsäure, von Th. Zincke und Br. Francke (*Lieb. Ann.* 293, 120—175). Bei der Oxydation der Bromprotocatechusäure mit verdünnter Salpetersäure erhält man nach der Gleichung:

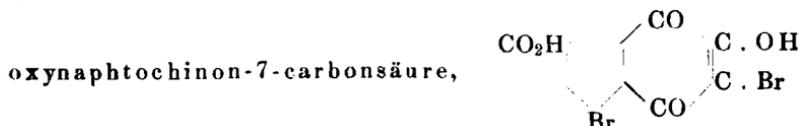


deren Constitution aus ihren Umsetzungen folgt; ihre Bildung erfolgt nicht glatt; die Ausbeute beträgt, wenn in Mengen von 2 g²⁾ gearbeitet wird, nur 35—36 pCt. der nach obiger Gleichung berechneten, indem ein öliges Nebenproduct gebildet und ein Theil der Säure wahrscheinlich völlig verbrannt wird. Die genannte Säure, $C_{11}H_4Br_2O_4$, (A) krystallisirt mit 1 Mol. Krystalleisessig in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 253—254°; sie wird 1) in Eisessig durch Zinnchlorür reducirt zu 3.5-Dibrom- β -hydro-naphthochinon-7-carbonsäure, $C_{11}H_6Br_2O_4$, (B) (strohgelb, körnig-krystallinisch; ihr Diacetylproduct, $C_{15}H_{10}Br_2O_6$, schiesst in

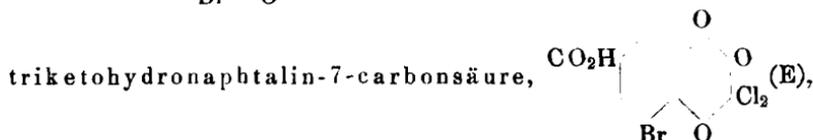
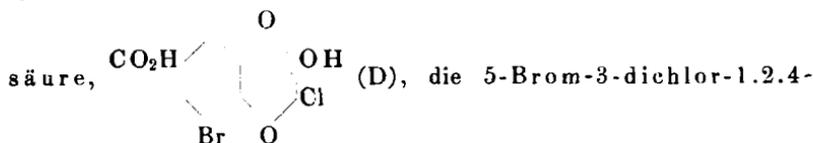
¹⁾ Nachweis der Constitution s. im folg. Ref.

²⁾ Bei Anwendung kleinerer Mengen steigert sich die Ausbeute.

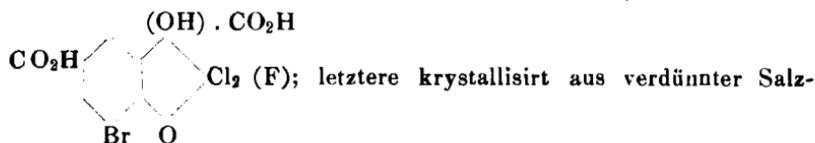
farblosen Schuppen vom Schmp. 239° an, 2) durch *o*-Phenylendiamin in Dibromnaphthazincarbonsäure, $C_{17}H_8Br_2O_2N_2$, (schmutziggelbe Nadelchen) verwandelt, 3) durch Natronlauge in 3.5-Dibrom-



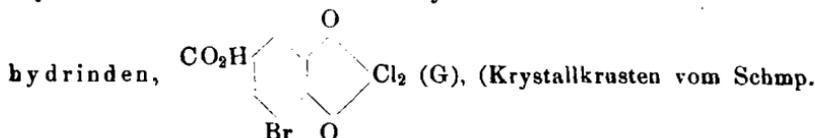
(C) verwandelt, welche mit einem Mol. Krystalleisessig in Nadelchen krystallisirt, gegen 281° unter Zerfall schmilzt, in besserer Ausbeute durch Oxydation von (B) erhältlich ist, und mit *o*-Phenylendiamin Dibromnaphthaurhodolcarbonsäure, $C_6H_4:N_2:C_{10}H_2Br_2(OH)CO_2H$, in dunkelrothen körnigen Aggregaten giebt. — Durch Chlor erhält man aus (C) neben anderen Körpern, dagegen glatt aus der später zu beschreibenden Bromchloroxynaphthochinoncarbonsäure,



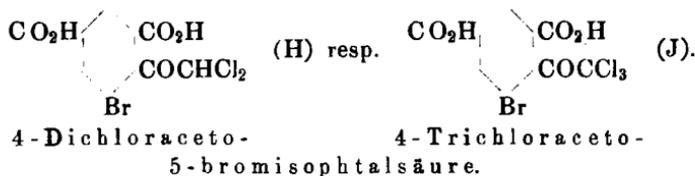
welche aus Benzin in Nadeln anschießt, gegen 160° sintert, bei höherer Temperatur unter Schäumen schmilzt, ein Mol. Krystallwasser enthält und durch Wasser oder wasserhaltige Mittel z. B. verdünnte Salzsäure oder Sodalösung übergeführt wird in 4-Brom-6-carboxyl-2-dichlor-3-ketohydrinden-1-oxycarbonsäure,



säure mit 3 H_2O in Tafeln, und aus Salpetersäure ($d = 1.4$) mit 1 Mol. H_2O , wird über 100° wasserfrei, verkohlt bei 215° unter Schäumen, giebt einen Dimethylester, $C_{13}H_3Cl_2BrO_6$, in Krystallen vom Schmp. 168—169° und wird in salzsaurer Lösung durch Chromsäure oxydirt zu 4-Brom-6-carboxyl-2-dichlor-1.3-diketo-



circa 280° unter Zerfall), welches durch Alkali resp. durch Chlorkalk gespalten wird zu



(H) krystallisiert aus Salpetersäure in spitzen Krystallen und schmilzt bei 226—227° unter Gasentwicklung; (J) krystallisiert aus Salpetersäure in oktaederähnlichen Krystallen, sintert oberhalb 200° und schmilzt bei 235°, giebt bei der Veresterung mit Salzsäure einen neutralen Methyl ester, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{BrO}_5$, (Krystallrosetten vom Schmp. 169°) und wird durch Alkali in 5-Bromtrimellitische Säure,

$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \diagdown \quad \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{H} \text{ (K)} \\ \quad \quad \quad \text{Br} \end{array}$ übergeführt. Letztere bildet Spiesse vom Schmp.

ca. 237°, bildet mit Holzgeist und Salzsäure einen sauren Dimethylester in Nadeln vom Schmp. 130—131° und nach Verwandlung in ihr Silbersalz mit Jodmethyl den Trimethylester in Nadelchen vom Schmp. 110°. — Bei der Chlorirung von (C) in Chloroformlösung wird 3,5-Dibrom-3-chlor-1,2,4-triketo-hydro-naphthalin-

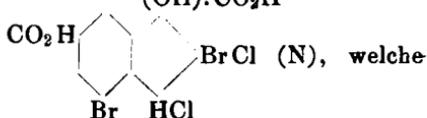
7-carbonsäure, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \text{BrCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{O} \end{array}$, H_2O (L), der jedoch stets

etwas (E) beigemischt ist, in weissen Krusten erhalten, welche bei ca. 160° sintern und gegen 235° schmelzen. — Leitet man durch Eisessig oder Chloroform, in welchem (A) oder (B) suspendirt ist, Chlor, lässt das Lösungsmittel verdunsten und fügt dann Salzsäure hinzu, so scheidet sich 3,5-Dibrom-3,4-dichlor-1,2-diketo-hydro-

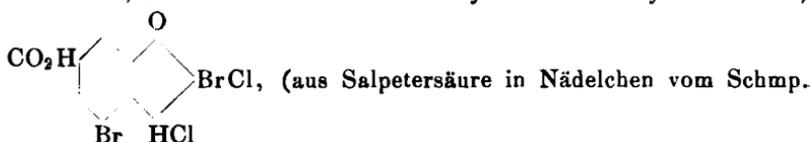
naphthalin-7-carbonsäure, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \text{BrCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{HCl} \end{array}$, H_2O (M) aus,

welche aus salzsäurehaltigem Eisessig in Nadelrosetten anschießt, über 100° wasserfrei wird, gegen 150° unter langsamem Zerfall schmilzt und durch viel verdünnte Natronlauge in (D) verwandelt wird; (D) kann ferner durch Reduction mit Zinnchlorür aus (E) sowie aus (L) bereitet werden, schmilzt jenseits 290°, krystallisiert mit einem Molekül Eisessig und verhält sich chemisch analog dem Körper (C). (M) geht

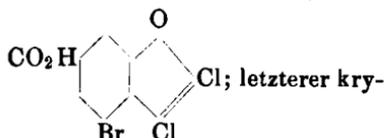
durch Soda über in 2,4-Dibrom-2,3-dichlor-6-carboxylhydroindinen-1-oxycarbonsäure,



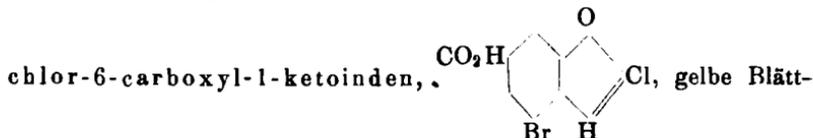
aus Eisessig-Salzsäure in Tafeln vom Schmp. 242° (unter Zersetzung) anschießt, in Eisessig durch Chromsäure sich oxydirt zu 2,4-Dibrom-2,3-dichlor-6-carboxyl-1-ketohydroinden,



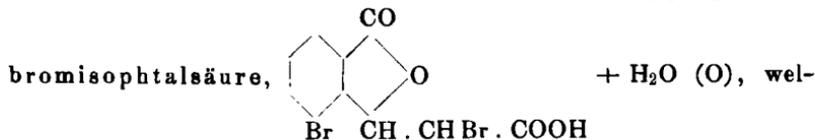
(aus Salpetersäure in Nadelchen vom Schmp. 205—206°) und durch Soda übergeführt wird in 4-Brom-2,3-dichlor-6-carboxyl-1-ketoiden,



stallisirt aus Eisessig und addirt anscheinend, aber nur schwierig Cl₂. Durch Einwirkung von Wasser verwandelt sich (N) in 4-Brom-2-

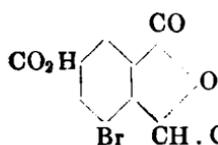


chlor-6-carboxyl-1-ketoiden, . chen, die bei ca. 250° allmählich verkohlen und Brom addiren unter Bildung von C₁₀H₄Cl₃BrO₃ (fast farblose Blättchen vom Schmp. 230°). — Die Spaltung von (A) durch Natronlauge giebt neben der Säure (C), welche durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit ausfällt, das in Wasser leicht lösliche Lacton der 4- α -Brom- β -oxypropion-5-



bromisophtalsäure, ches sich mit Aether ausschütteln lässt, nach Verdunsten desselben als Oel verbleibt, beim Uebergiessen mit Salpetersäure (1.4) zunächst in Lösung geht, sich daraus nach einigem Stehen in hellglänzenden Blättchen vom Schmp. 224° (unter Zersetzung) abscheidet, einen Dimethylester, C₉H₄Br₂O₂(CO₂CH₃)₂ vom Schmp. 168° und folgende Umsetzungen zeigt:

1. durch Jodwasserstoff (d = 1.7) und rothen Phosphor wird sie reducirt zum Lacton der 4- β -Oxypropion-5-bromisophtalsäure,

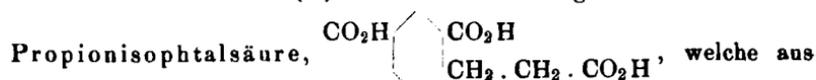


, welche aus Salpetersäure ($d = 1.4$) in



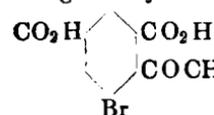
Nadeln anschießt, bei ca. 270° Tröpfchenbildung zeigt, bei $275-276^\circ$ schmilzt, und ein Salz $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{BrO}_6\text{Ba}$, $3 \text{H}_2\text{O}$ (Nädelchen) sowie einen Dimethylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrO}_6$, (Blättchen vom Schmp. 102°) liefert.

2. wird die Säure (O) durch Natriumamalgam reducirt zu *as*-



Eisessig oder Salpetersäure in Körnern sich ausscheidet und bei $265-266^\circ$ schmilzt.

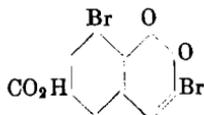
3. entsteht aus der Säure (O) durch Kochen mit der berechneten Menge Baryt in viel Wasser 4-Aceto-5-bromisophtalsäure,



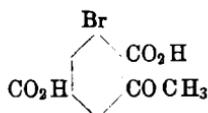
welche aus Wasser in spitzen Krystallen vom

Schmp. $224-225^\circ$ anschießt, mit Holzgeist und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast quantitativ einen Neutralester $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrO}_3(\text{CH}_3)_2$ ¹⁾ in Nadeln vom Schmp. $114-115^\circ$ giebt und durch Natriumamalgam zu *as*-Aethylisophtalsäure reducirt wird, welche aus viel heissem Wasser als feinkörniges Pulver vom Schmp. $266-267^\circ$ (unter Bräunung) ausfällt. (Vgl. auch das folgende Referat.) Gabriel.

¹⁾ Die Bildung dieses Esters unter den angegebenen Bedingungen ist von entscheidender Bedeutung für die Constitution fast aller in vorliegender Abhandlung beschriebenen Körper: die Säure (A) könnte nämlich statt der oben benutzten die folgende Constitution:

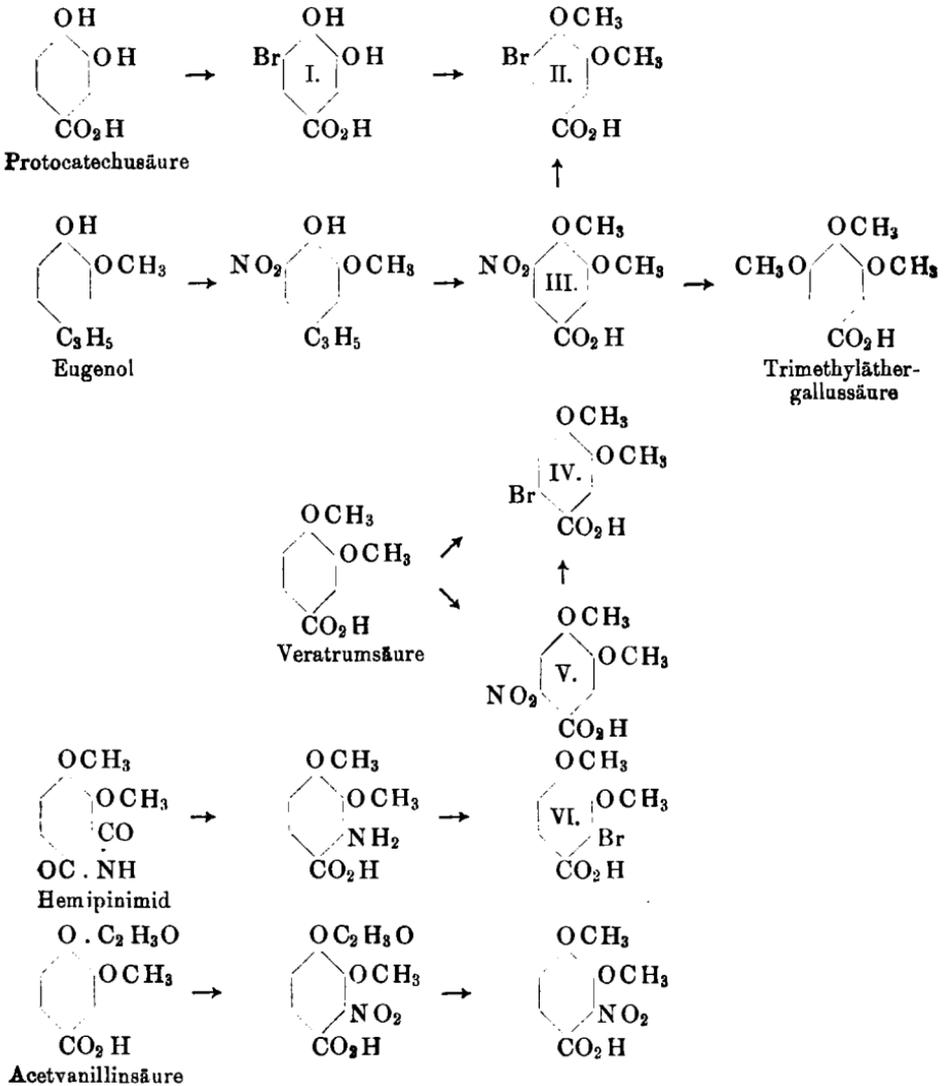


besitzen, müsste dann aber statt der 4-Aceto-5-bromisophtalsäure die Acetobromterephthalsäure



ergeben: letztere würde aber bei der Veresterung nach der V. Meyer'schen Regel einen sauren Ester geliefert haben, während thatsächlich ein neutraler Ester entstanden ist, der von einer 4-Aceto-5-bromisophtalsäure auch zu erwarten war.

Ueber Bromprotocatechusäure und die drei isomeren Brom- und Nitro-Veratrumsäuren, von Th. Zincke und Br. Francke (*Lieb. Ann.* 293, 175—193). Der Zusammenhang resp. die Constitution der in vorliegender Abhandlung besprochenen Verbindungen ergibt sich aus folgender Tabelle:



Die noch nicht bekannten Körper dieser Tabelle werden im Folgenden kurz beschrieben. 5-Bromcatechusäure¹⁾ (= I) entsteht durch

¹⁾ CO₂H:OH:OH = 1:3:4.

Bromiren in Eisessig bei 12–16°, bildet Nadelchen (aus Eisessig) vom Schmp. 224°; ihr Diacetylproduct krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 187°; ihr Methylester schmilzt bei 201 bis 202° und giebt bei der Methylierung den Methylester der 5-Bromveratrumsäure (aus Benzin in vierseitigen Prismen vom Schmp. 71–72°), welche durch Natronlauge verseift wird zu 5-Bromveratrumsäure (= II); diese krystallisirt aus Holzgeist oder Eisessig in Nadelchen vom Schmp. 191° und lässt sich auch aus Eugenol (s. Tabelle) bereiten. 6-Bromveratrumsäure (= IV), Nadelchen vom Schmp. 183–184° (Koelle, Matsumoto), entsteht beim Bromiren der Veratrumsäure; ihr Methylester, $C_{10}H_{11}BrO_4$, vom Schmp. 88–89° kann entweder durch Bromiren des Veratrumesters oder aus 6-Nitroveratrumester bereitet werden. 2-Bromveratrumsäure (= VI), Nadeln vom Schmp. 201–202°, wird aus Kühn's Amido-
veratrumsäure (*diese Berichte* 28, 809) gewonnen und liefert einen Methylester vom Schmp. 46°. 6-Amidoveratrumsäuremethylester wurde durch Reduction des Esters der entsprechenden Nitroverbindung (= V) gewonnen und krystallisirt aus Benzol in anscheinend monoklinen Tafeln vom Schmp. 133°. 5-Nitroveratrumsäure (= III) wird erhalten, wenn man rohes Nitro Eugenolkalium (Weselsky u. Benedikt) alkylirt und dann mit Chamäleon oxydirt; sie bildet feine Nadelchen vom Schmp. 194°, ist in 5-Bromveratrumsäure überführbar und liefert einen Methylester in Nadelchen vom Schmp. 78°.

Gabriel.

Ueber die Chlorphosphine der aromatischen Reihe und ihre Derivate [I. Abhandlung], von A. Michaelis (*Lieb. Ann.* 293, 193–259). Verf. hat die Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen, welche bisher nur in Dissertationen des Rostocker chemischen Institutes bezw. theilweise in *diesen Berichten* mitgetheilt worden sind, übersichtlich zu einer umfangreichen Abhandlung zusammengestellt, von der zunächst nur die beiden ersteren Theile vorliegen.

I. Allgemeiner und theoretischer Theil: Enthält eine Uebersicht über die verschiedenen Darstellungsweisen der genannten Körper, ihre Eigenschaften und Umsetzungen.

II. Die primären Chlorphosphine des Benzols und seiner Alkylhomologen. 1. Phenylchlorphosphin, $C_6H_5PCl_2$ (s. *Lieb. Ann.* 181, 265; auch *diese Berichte* 9, 519); daraus entsteht mit Cyansilber resp. Rhodanblei das Phenylcyanphosphin, $C_6H_5P(CN)_2$, vom Sdp. 144–145° [20 mm] resp. das Phenylrhodanphosphin, $C_6H_5P(SCN)_2$, vom Sdp. 205–207° [20 mm]. Aus $C_6H_5POCl_2$ erhält man: 1) mit Ammoniak das Phenylphosphinsäurediamid, $C_6H_5PO(NH_2)_2$, in Blättchen vom Schmp. 189°, 2) mit Anilin das Phenylphosphinsäuredianilid, in Nadeln vom

Schmp. 211^o, 3) mit salzsaurem Anilin etc. Anilin-*n*-phenylphosphinsäure, $C_6H_5PO(OH)NHC_6H_5$, ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 125^o, deren Phenylester, $C_6H_5PO(OC_6H_5)NHC_6H_5$, bei 83^o schmilzt und bei 235^o [25 mm] siedet: 4) mit Phenylhydrazin das Phenylphosphinsäurehydrazid, $C_6H_5PO(N_2H_2C_6H_5)_2$, in Nadeln vom Schmp. 175^o. — Phenylmethylphosphinsäure, $C_6H_5PCH_3OOH$, wurde aus der Piperidin-Verbindung, $C_6H_5P(CH_3)(NC_5H_{10})_2OH$ (vergl. *diese Berichte* 28, 2206), durch Destillation in Nadeln vom Schmp. 133^o gewonnen. Phenylloxäthylphosphinsäure, $C_6H_5P[CH(OH)CH_3]OOH$, aus Phenylchlorphosphin und Acetaldehyd und darauf folgende Behandlung mit Wasser entstehend, bildet Nadeln vom Schmp. 104^o; die analog erhaltliche Phenyloxybenzylphosphinsäure ist ein weisses, körniges Pulver vom Schmp. 112 — 114^o.

2. Substituirte Phenylchlorphosphine. a) *p*-Chlorphenylchlorphosphin, $ClC_6H_4.PCl_2$, vom Sdp. 253 — 255^o und $d^{17} = 1.425$, vereinigt sich mit Br_2 (Schmp. des Productes 216^o) und mit Cl_2 ; das dabei entstehende Tetrachlorid, $ClC_6H_4PCl_4$, giebt mit SO_2 Chlorphosphenyloxychlorid, $ClC_6H_4POCl_2$, vom Sdp. 284 — 285^o und $d^{20} = 1.4892$; chlorphenylphosphinige Säure, $ClC_6H_4PO_2H_2$, schmilzt bei 130 — 131^o und giebt die Salze ANH_4 , $A_2Ba + H_2O$, $A_2Cu + 4H_2O$, $ClC_6H_4P(OH)_2.C_6H_5N_2H_3$ vom Schmp. 169^o. Chlorphenylphosphinsäure, $ClC_6H_4PO(OH)_2$, schmilzt bei 184—185^o, giebt die Salze A_2Ba , AAq und $A^{11}Ag_2$, wird durch $POCl_3$ zu Phosphinochlorbenzol, $ClC_6H_4PO_2$, einem weissen, krystallinischen Pulver vom Schmp. 211^o und giebt nitriert Nitrochlorphenylphosphinsäure in gelblichen Krystallen vom Schmp. 166 — 168^o, welche die Salze $A(NH_4)_2$, $ANa_2 + 6H_2O$, AK_2 , $ABa + 2H_2O$, ACa , AAg_2 liefert und reducirt wird zu Amidochlorphenylphosphinsäure, Nadelbüscheln vom Schmp. über 270^o (unter Zerfall), welche die Salze $ABa + 1\frac{1}{2}H_2O$ und AAg_2 giebt. Chlorphenylphosphin, $ClC_6H_4PH_2$, durch Destillation der Phosphinigsäure entstehend, schmilzt bei 17^o, siedet bei 198 — 200^o, giebt ein Platinsalz (noch nicht bei 270^o schmelzend), ein Diäthylderivat vom Sdp. 255 — 257^o, dessen Jodmethylat, $ClC_6H_4P(C_2H_5)_2CH_3J$, bei 97 — 98^o schmilzt, und ein Hydrazon, $ClC_6H_4P:N_2HC_2H_5$, in Blättchen vom Schmp. 161^o (unter Zerfall).

b) Bromphenylchlorphosphin, $BrC_6H_4PCl_2$, Sdp. 271 bis 272^o, $d^{15} = 1.6895$; aus ihm werden bereitet: $BrC_6H_4PCl_4$ vom Schmp. 55^o, $BrC_6H_4POCl_2$ vom Sdp. 290 — 291^o; die phosphinige Säure $BrC_6H_4PO_2H_2$ in Blättchen vom Schmp. 143^o und deren Salze: AK , ANH_4 , A_2Ca , $A_2Ba + H_2O$, A_2Pb , A_2Cu , $C_6H_5PBrO_2.C_6H_5NH_2$ und $C_6H_5PBrO_2.C_6H_5N_2H_3$ vom Schmp. 181^o (unter Zerfall). Die Phosphinsäure, $BrC_6H_4PO(OH)_2$, schmilzt bei 202^o (Nadeln) und

giebt die Salze AK , $\text{A}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, A Ag , $\text{A}^{\text{II}}\text{Ag}_2$. — $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{PO}$ ein lockeres Pulver vom Schmp. $185-186^\circ$, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ hellgelbe Blättchen vom Schmp. 185° . Eine mit der oberen isomeren Säure, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2$, in Nadeln vom Schmp. 265° wurde aus den chloraluminiumhaltigen Rückständen von der Darstellung des Chlorphosphins gewonnen. Aus $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{PH}_2$ vom Schmp. 40° und Sdp. $195-196^\circ$ erhält man $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vom Sdp. 265° , daraus $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{J}$ in Nadeln vom Schmp. 135° und $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ in Nadeln vom Schmp. 165° . $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{P} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ schmilzt bei 160° .

c) *p*-Oxymethylphenyl (= *p*-Anisyl)chlorphosphin, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{P}\text{Cl}_2$, aus Quecksilberdianisyl (*diese Berichte* 23, 2343) oder aus Anisol (*ebend.* 27, 2560), siedet bei ca. 130° [12–15 mm] resp. nicht ganz unzersetzt bei $245-253^\circ$ [760 mm], und hat $d^{15} = 1.0764$. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{P}\text{Cl}_2$ Nadeln vom Schmp. $35-40^\circ$. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{POCl}_2$ Sdp. ca. 173° [12–15 mm]. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_2\text{H}_2$ Nadeln vom Schmp. 112° giebt ein Phenylhydrazinsalz vom Schmp. 116° . $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2$ vom Schmp. 158° giebt die Salze $\text{AK} + \text{H}_2\text{O}$, A_2Ba , $\text{A}^{\text{II}}\text{Cu}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{Ag}_2$, $(\text{A}^{\text{II}})_3\text{Fe}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{Ni}$, A_2Pb , $\text{A}^{\text{II}}(\text{H} \cdot \text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{PO}_2$ ein Pulver vom Schmp. 52° . $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{PO}(\text{OH})_2$ Nadeln vom Schmp. 187° [Salze: $\text{A}_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{Cu}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{Co}_2\text{O}$]. $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, siedet nicht ganz unzersetzt bei $266-267^\circ$ und hat $d^{18} = 0.9978$. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{J}$ Nadeln vom Schmp. 91° ; das zugehörige Chloroplatinat bildet bräunliche Prismen vom Schmp. 142° . $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ Nadeln vom Schmp. 65° ; das zugehörige Chloroplatinat, hellbräunliche Krystalle, schmilzt bei 148° .

d) *p*-Oxäthylphenyl- (*p*-Phenetyl)-chlorphosphin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}\text{Cl}_2$, siedet nicht ganz unzersetzt bei 266° , giebt mit Wasser $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{PO}_2\text{H}_2$ in Blättchen vom Schmp. 115° . $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2$ Nadeln vom Schmp. 165° . $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Sdp. 275° . $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{J}$ schmilzt bei 60° und giebt ein Chloroplatinat in Nadeln vom Schmp. 208° .

Gabriel.

Zur Kenntniss des *ana*-Nitro- und des *o*-Nitro-, des *ana*-Amido- und des *o*-Amido-Chinolins, von A. Claus und E. Setzer (*Journ. prakt. Chem.* 53, 390–413). *o*- und *ana*-Nitrochinolin werden in ca. 80procentiger Ausbeute gewonnen, wenn man 100 g Chinolin mit 50 g Schwefelsäurehydrat verreibt und den Krystallkuchen von Chinolinsulfat nach dem Zerreiben in ein auf -20° abgekühltes Gemisch aus 150 g rauch. NO_3H (1.52) und 300 g 40 proc. Anhydridhaltiger H_2SO_4 einträgt. Getrennt werden die Nitroverbindungen in Form ihrer salpeters. Salze. Die *o*-Verb. verbindet sich nicht mit Jodalkylen, wohl aber die *ana*-Verb. *ana*-Nitrochinolin-

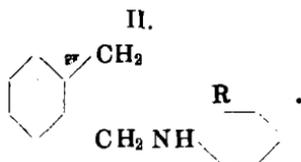
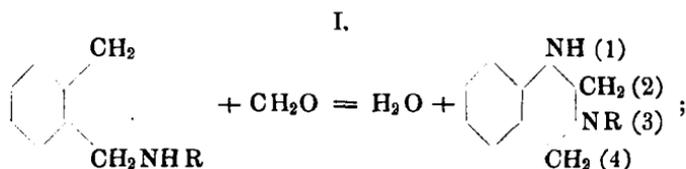
[68*]

jodmethylat, dunkelrothe Prismen vom Schmp. 215° (unter Zers.). In gleicher Weise lässt sich die *o*-Verb. im Gegensatz zur *ana*-Verb. nicht in ein gebromtes Product durch directe Substitution und auch nicht in das Carbostyrliderivat überführen. β -Brom-*ana*-nitrochinolin, aus dem Hydrobromatdibromid beim Erhitzen auf 180 bis 200°, ist identisch mit der aus β -Bromchinolin durch Nitriren erhaltenen Verbindung vom Schmp. 136°. *ana*-Nitrocarbostyryl wird gewonnen durch Kochen der aus *ana*-Nitrochinolin und Chlorkalk dargestellten Unterchlorigsäure-Verbindung mit 10procentiger NaOH als Nitrocarbostyrylnatrium; aus Alkohol goldgelbe Nadelchen oder Blättchen vom Schmp. 304°. Es ist identisch mit dem aus Nitro- α -Bromchinolin (Schmp. 111°) bereiteten Carbostyryl. *ana*-Nitro- α -chlorchinolin, Schmp. 130°, aus der Nitroverbindung und PCl_3 bei 200°. *ana*-Amidocarbostyryl, (durch Kochen der Nitroverbindung mit Sn Cl_2 in überschüssiger conc. Salzsäure) farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 250°. *ana*-Nitromethylchinolon, aus Nitrocarbostyryl, Natronhydrat (kein Ueberschuss), Jodmethyl und Benzol im Rohr bei 200—250°, gelbe Nadeln oder Säulen vom Schmp. 165°, die identisch sind mit dem aus *ana*-Nitrochinolinjodmethylat durch Oxydation mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung erhaltenen Präparat. Bezüglich der Structurformel dieser Verbindung s. Orig. *Amidochinoline*. *o*- und *ana*-Amidochinolin werden durch Reduction eines Gemisches der entsprechenden Nitroverbb. mittels Fe und ClH und fractionirte Destillation des erhaltenen Reductionsproductes gewonnen. *o*-Amidochinolin wird aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 70° (nicht 67°), *ana*-Amidochinolin in farblosen Nadeln vom Schmp. 110° erhalten. *m-ana*-Dibrom-*o*-amidochinolin, aus seinem bromwasserstoffs. Salz (Schmp. 265°) durch Eingiessen der heissen salzs. Lösung in viel kaltes Wasser, farblose Nadeln vom Schmp. 127°. Durch Eliminiren der NH_2 -Gruppe resp. durch Substitution derselben durch Brom entsteht daraus das erwartete Di- und Tribromchinolin. Eine Monobromverb. wurde nicht erhalten, wohl aber aus dem *o*-Acetamidochinolin vom Schmp. 103°. *ana*-Brom-*o*-acetamidochinolin, Schmp. 140°, geht beim Kochen mit conc. Salzsäure und Neutralisiren der mit Wasser verd. Lösung in *ana*-Brom-*o*-amidochinolin vom Schmp. 104° über. Durch Diazotirung und Behandlung mit Cu_2Cl_2 entsteht hieraus *ana*-*o*-Dibromchinolin vom Schmp. 127°. — *o-p*-Dibrom-*ana*-amidochinolin, Schmp. 179°, aus seinem bromwasserstoffs. Salz (Schmp. 235°) durch Lösen in etwas conc. Salzsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser. Die Darstellung eines Monobromderivates durch directe Bromirung gelang beim *ana*-Amidochinolin gleichfalls nicht. Aus der Dibromverb. liessen sich *o-p*-Dibrom- (Schmp. 101°) und *o-p ana*-Tribromchinolin (Schmp. 158°) gewinnen. *ana*-Acetamidochinolin, Schmp. 178°,

liefert beim Bromiren *o*-Brom-*ana*-Acetamidochinolin vom Schmp. 250°, welches durch Erhitzen mit ClH im Rohr bei 150° in *o*-Brom-*ana*-amidochinolin vom Schmp. 136° übergeht, während für das früher aus *o*-Bromchinolin dargestellte *o*-Brom-*ana*-Amidochinolin der Schmp. 128–130° ermittelt wurde. Beide Producte sind trotzdem identisch, wie das aus ihnen bereitete Dibromchinolin vom Schmp. 127° beweist.

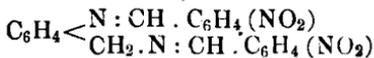
Lenze.

Zur Kenntniss der *o*-Amidobenzylamine. III. Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf *o*-Amidobenzylamine, von M. Busch (*Journ. prakt. Chem.* 53, 414–427). Formaldehyd vereinigt sich mit monosubstituirten *o*-Amidobenzylaminen, z. B. *o*-Amidobenzylanilin, bei Gegenwart von alkohol. Kalilauge unter Wasser- austritt zu Derivaten des Tetrahydrochinazolins (I).



Befindet sich nun in dem Phenylkern des *o*-Amidobenzylanilins in *o*-Stellung ein Substituent (II), so entstehen zwar Abkömmlinge des Tetrahydrochinazolins, indess zeigen dieselben gegenüber Mineralsäuren und auch bei der Destillation ein anderes Verhalten wie die übrigen Tetrahydrochinazoline, indem sie sich als weniger stabil erweisen. Dass eine Methylenbindung statt der cyklischen Anordnung der Atome erfolgt ist, scheint ausgeschlossen, da eine Hydrirung nicht möglich war. *o*-Amidobenzylamin selbst reagirt mit Formaldehyd unter Bildung eines amorphen Productes, dem nur wenig Tetrahydrochinazolin beigemischt ist. *Acetaldehyd* verhält sich gegen dasselbe ähnlich wie Formaldehyd, während bei den substituirten Basen kein analoger Condensationsprocess einzutreten scheint. *o*-Amidobenzylamin reagirt mit *m*- und *p*-substituirtem *Benzaldehyd* unter Bildung von 2-Phenyltetrahydrochinazolinen, nicht aber mit *o*-substituirtem *Benzaldehyd*, welcher Dibenzylidenverbindungen liefert. Die 2-Phenyltetrahydrochinazoline werden momentan durch Säure gespalten, d. h. durch Eintritt des Phenylrestes in Stellung (2) wird der Ringcomplex sehr labil, so dass er bei *o*-substituirtem Phenyl überhaupt nicht mehr existenzfähig zu sein scheint. — Formaldehyd und *o*-Amidobenzyl-

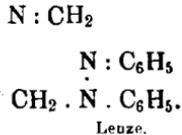
amin reagiren unter Bildung eines amorphen Productes, welches beim Behandeln mit alkohol. Salzsäure, Fällen der alkohol. Lösung mit Aether und Stehenlassen der filtrirten Aether-Alkohollösung geringe Mengen salzs. Tetrahydrochinazolin giebt, dessen Platindoppelsalz bei 270° schmilzt. Scheinbar ist das Tetrahydrochinazolin erst unter dem Einfluss der alkohol. ClH entstanden. Acetaldehyd liefert ein ähnliches amorphes Product, aus welchem indess kein krystallisirtes Salz erhalten wurde. Formaldehyd und *o*-Amidobenzylanilin condensiren sich unter dem Einfluss von Alkali in alkohol. Lösung zu 3-Phenyltetrahydrochinazolin, welches unzersetzt als gelbes Oel destillirt und beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin giebt unter denselben Bedingungen *p*-Tolyltetrahydrochinazolin, lange, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 127°. Beim Kochen mit Mineralsäuren werden beide Producte gespalten unter Bildung von Formaldehyd. *o*-Amidobenzyl-*o*-toluidin und *o*-Amidobenzyl-*o*-anisidin ergaben die entsprechenden substituirten Tetrahydrochinazoline vom Schmp. 140° resp. 141—142°; dieselben sind in Mineralsäuren löslich, erleiden aber schon in der Kälte Zersetzung. — *o*-Amidobenzylamin und *m*-Nitrobenzaldehyd condensiren sich zu dem bei 84—85° schmelzenden 2-Metanitrophenyltetrahydrochinazolin (schon in der Kälte durch Mineralsäuren zersetzt), während aus *o*-Nitrobenzaldehyd die Verbindung



vom Schmp. 128° entsteht. 2-Para-

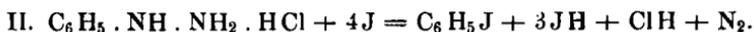
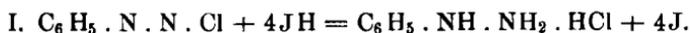
oxyphenyltetrahydrochinazolin, derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 167—168°, löst sich in der Kälte in Säuren unter Spaltung in Aldehyd und Base. — Salicylaldehyd giebt mit *o*-Amidobenzylamin die *o*-Dioxydibenzylidenverbindung vom Schmp. 107—108°. — *o*-Amidobenzylphenylhydrazin und Formaldehyd condensiren sich, indem 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. der ersteren Verb. in Reaction treten,

zu einer Dimethylenverb. vom Schmp. 84°. 



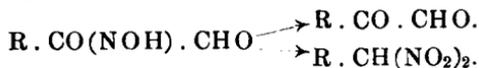
Beitrag zur Erklärung der Sandmeyer'schen Reaction, von S. Walter (*Journ. prakt. Chem.* 53, 427—430). Verf. ist der Ansicht, dass die Bildung von Chlorbenzol aus Diazobenzol unter dem Einfluss von Kupferchlorür in der Weise vor sich geht, dass das Diazobenzol zuerst zu Phenylhydrazin reducirt wird unter gleichzeitiger Bildung von Kupferchlorid, das dann bei Gegenwart von Salzsäure das Phenylhydrazin zu Chlorbenzol oxydirt unter Rückbildung von Cu_2Cl_2 . Diese Ansicht wird gestützt durch Versuche, welche mit Kupferchlorid und Eisenchlorid und Phenylhydrazin bei Gegenwart von Salzsäure ausgeführt wurden. In beiden Fällen wurden beträcht-

liche Mengen Chlorbenzol gewonnen. Da Eisenchlorür nach Sandmeyer nicht analog dem Cu_2Cl_2 auf Diazoverbindung einwirkt, so fällt bei Anwendung von Eisenchlorid das Bedenken fort, dass das gebildete Chlorür mit Diazobenzol, das durch Oxydation des Phenylhydrazins etwa entstanden, unter Bildung von Chlorbenzol reagirt hätte. Phenylhydrazin nachzuweisen (mittels der Tartrazinmethode) ist Verf. nicht gelungen, da es wahrscheinlich sehr schnell oxydirt wird. Die Bildung von Jodbenzol aus Diazobenzolchlorid und Jodwasserstoff erklärt sich Verf. in derselben Weise, indem er zuerst eine Reduction (I) und alsdann eine Oxydation (II) annimmt:



Lenze.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Aldehyde, von G. Ponzio (*Journ. prakt. Chem.* 53, 431—432). Ketone von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$ geben mit Salpetersäure das Isonitrosoketon, welches z. Th. in α -Diketon und Hydroxylamin, z. Th. in Dinitrokohlenwasserstoff umgewandelt wird (*diese Berichte* 28, Ref. 555). Verhalten sich die Aldehyde analog, so müssten Isonitrosoaldehyde, Ketoaldehyde und ein C-Atom weniger enthaltende Kohlenwasserstoffe entstehen:



Bei den entsprechenden Versuchen wurde nun zwar keine Isonitrosoverbindung, auch kein Ketoaldehyd erhalten, wohl aber Fettsäuren (durch Oxydation des Aldehyds) Hydroxylamin und Dinitrokohlenwasserstoff. Oenanthaldehyd gab Hydroxylamin, Heptylsäure und Dinitrohexan (als Kaliumsalz abgeschieden); Isovaleraldehyd gleichfalls Hydroxylamin, während das Kaliumsalz des Dinitrokohlenwasserstoffes beim Einengen seiner Lösung Zersetzung erlitt; Isobutyraldehyd lieferte, wie erwartet, keinen Dinitrokohlenwasserstoff.

Lenze.

Ueber Reductionen mittels Phenylhydrazin, von R. Walter (*Journ. prakt. Chem.* 53, 433—471). Nach kurzer Mittheilung der von anderen Autoren über den fraglichen Gegenstand gemachten Beobachtungen kommt Verf. auf die Resultate seiner Untersuchungen zu sprechen und theilt daran anschliessend im Detail die verschiedenen von ihm ausgeführten Versuche mit. *Aromatische Nitrokörper* werden durchweg leicht und glatt in die entsprechenden Amine umgewandelt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $\text{R} \cdot \text{NO}_2 + 3 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 = \text{R} \cdot \text{NH}_2 + 3 \text{C}_6\text{H}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{N}$. Ausbeuten sind oft quantitativ; bei Substanzen, wo die Reduction schwieriger erfolgt, muss in geschlossenen Gefässen gearbeitet werden. Durch Anwendung von

weniger als 3 Mol. Phenylhydrazin¹⁾ Zwischenproducte, wie Azoxykörper, Hydroxylamine oder Azokörper, zu erhalten, ist nicht gelungen. Wenn in den Nitrokörpern eine Gruppe mit saurem Charakter zugegen ist (wie bei Nitrophenolen und Nitrobenzoesäuren), so wird durch diese eine bestimmte Menge des Phenylhydrazins unter Bildung von NH_3 zerlegt. Dinitroanilin gab mit 3 Mol. P. fast ausschliesslich Nitroanilin. Complicirter ist der Reactionsverlauf bei *aliphatischen Nitrokörpern* (Nitromethan, Nitroäthan und Aethylnitrat). Aethylnitrat gab bei einem Versuch Acetophenon, N, wenig freies NH_3 und ganz geringe Mengen Benzol, viel $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ und Anilin; bei einem zweiten grösseren Versuch trat Explosion im Autoclaven ein. Beim Nitroäthan entstand kein Aethylamin, nachgewiesen konnte werden: Wasser, Benzol, Anilin und viel NH_3 . Von Nitrosoverbindungen wurden sowohl Nitrosoamine, als auch im Kern substituirte Nitrosoverbindungen (auch Nitrosobenzol selbst) geprüft. Die Resultate stehen im Einklang mit denen von O. Fischer (*diese Berichte* 21, 2609). Beim Nitrosodimethylanilin entstand Dimethylphenylendiamin, aber auch Azo- und Azyxidimethylanilin und interessante Diazoverbindungen, je nachdem in neutraler oder saurer Lösung gearbeitet wurde. Die Reinheit der Nitrosokörper ist von grossem Einfluss auf die Reaction. Nitrosobenzol und P. (im Ueberschuss) lieferten Anilin und Diazooxyamidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N} \cdot \text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ (s. auch Bamberger, *diese Berichte* 29, 102). Mills (*diese Berichte* 28, Ref. 982) beobachtete die Entstehung von Azobenzol. Aus Formylphenylhydrazin symmetr. Methylphenylhydrazin zu gewinnen, gelang nicht; ebenso zeigten sich Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen als nicht reductionsfähig. Auch der Complex $\text{C}=\text{N}$, wie er in den Hydrazonen enthalten ist, wurde nicht verändert, sodass man die Hydrazone der Nitrobenzaldehyde leicht in solche der Amidobenzaldehyde umwandeln konnte. *Amidine* reagiren mit P. unter Bildung gemischter Amidine; Thiocarbanilid gab beim Erhitzen mit P. in alkoholischer und essigsaurer Lösung Diphenylthiosemicarbazid (s. E. Fischer, *Lieb. Ann.* 190, 122), welches bei weiterem Erhitzen mit P. im Autoclaven ($160-170^\circ$) Stickstoff, viel Anilin und wenig Ammoniak neben Schmierien gab. Als die interessantesten Reductionen bezeichnet Verf. die von Azobenzol (1 Mol. + 1 Mol. P.) zu Hydrazobenzol, von Amidoazobenzol (1 Mol. + 2 Mol. P.) zu Phenylendiamin und Anilin und von Diazobenzol zu Phenylhydrazin und Anilin. Am Schluss erwähnt Verf. noch die Selbstreduction des Phenylhydrazins, welche durch Erhitzen desselben im Autoclaven bei 300° (3—4 Stunden) erfolgt, im Sinne der Gleichung: $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_3$. Bezüglich der Beschreibung der einzelnen Versuche,

1) Phenylhydrazin wird im Folgenden = P. gesetzt.

sowie der erhaltenen Reactionsproducte muss auf das Original verwiesen werden.

Lenze.

Ueber die Einwirkung von Orthoameisenäther auf primäre aromatische Amine, von R. Walter (*Journ. prakt. Chem.* 53, 472 bis 478). Darstellung und Eigenschaften einer Anzahl Amidine werden beschrieben. Die Darstellung geschah durch Erhitzen von *o*-Ameisensäureäther und primären Aminen auf dem Wasserbade oder durch Stehenlassen (1 bis 2 Tage) des Gemisches beider Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Beobachtungen decken sich mit denen von Claisen (*Lieb. Ann.* 287, 366). Methenyl-diphenylamidin (Schmp. 139°), M.¹⁾-di-*o*-tolylamidin (Schmp. 149°), M.-di-*p*-tolylamidin (Schmp. 141°), M.-di-*m*-nitrophenylamidin (Schmp. 200°), M.-di-*p*-nitrophenylamidin (Schmp. 236—237°), M.-di-*m*-bromphenylamidin (Schmp. 135°), Formazylwasserstoff, C₆H₅NH.N:CH.N:N.C₆H₅ (aus Phenylhydrazin und *o*-Ameisenäther) Schmp. 117°, das Amidin, C₆H₅N:N.C₆H₄.N:CH.NH.C₆H₄N:NC₆H₅, (Schmp. 191—193°) aus Amidoazobenzol und Ameisenäther, Methenylverbindung des Benzidins und der Pikraminsäure (Schmp. 183—184°).

Lenze.

Ueber die Einwirkung von Thiophenol auf Diketone der aromatischen Reihe, von J. Troeger und A. Eggert (*Journ. prakt. Chem.* 53, 478—483.) In der verschiedensten Weise modificirte Versuche, Thiophenol und Benzil durch Salzsäuregas oder mittels geschmolzenen und dann gepulverten Chlorzinks zu condensiren, führten zu keinem positiven Resultat. Statt des erwarteten Condensationsproductes (Thioäthers) wurden Desoxybenzoïn und Phenyldisulfid erhalten, nach der Gleichung: C₆H₅CO.CO.C₆H₅ + 4C₆H₅SH = C₆H₅.CO.CH₂.C₆H₅ + 2(C₆H₅)₂S₂ + H₂O. Chinon und Thiophenol gaben ebenfalls kein Condensationsproduct, vielmehr entstand beim Kochen einer Lösung beider ein Additionsproduct C₆H₄O₂ + 2C₆H₅.SH; in gleicher Weise reagirten *p*-Thiokresol und Aethylsulfhydrat mit Chinon.

Lenze.

Ueber ungesättigte Sulfone der Naphtalinreihe, von J. Troeger und K. Artmann (*Journ. prakt. Chem.* 53, 484—500). In Ergänzung der Arbeit von R. Otto (*diese Berichte* 28, Ref. 229) sind von Verff. Allyl- β - und - α -naphtylsulfon dargestellt worden. Allyl- β -naphtylsulfon, lange weisse Nadeln vom Schmp. 95°, aus β -naphtylsulfonsaurem Salz und Allylbromid im Ueberschuss beim Erhitzen unter Rückfluss auf dem Wasserbade, ist mit Alkali nicht verseifbar und giebt mit alkoholischem Kali einen bei 137° schmelzenden Körper, welcher identisch ist mit dem, welcher beim Erhitzen

¹⁾ M. = Methenyl.

mit Wasser im Rohr bei 150° entsteht und ein Oxypropyl- β -N¹⁾ darstellt. Brom verwandelt das Allyl- β -N. in das Dibromid vom Schmp. 85°, welches beim Erhitzen mit Wasser (bei 135°) ein bei 167° schmelzendes Product giebt, das nicht die erwartete glycolartige Verbindung, sondern eine um H₂O ärmere Substanz ist. Mit BrH im Rohr entsteht aus dem Allyl- β -N. Monobrompropyl- β -N. vom Schmp. 124°, welches mit Wasser im Rohr bei 150° das schon erwähnte Oxypropyl- β -N. liefert; mit JH (in Eisessig) Monojodpropyl- β -N. vom Schmp. 106°. Alkohol. KOH wirkt auf Monobrompropyl- β -N. unter Rückbildung des Allyl- β -Naphthylsulfons. Durch mehrtägiges Kochen des Dibromids des Allyl- β -N. mit β -naphthylsulfinsaurem Salz in alkohol. Lösung unter Rückfluss wurde ein bei 157° schmelzendes Product gewonnen, welches ein Propylen- β -dinaphthylsulfon ist, das stereoisomer ist mit dem aus Propylenbromid und β -naphthylsulfinsaurem Salz dargestellten, bei 123° schmelzenden Körper, welche Annahme keinerlei Schwierigkeiten bietet, da das asymmetr. C-Atom, [CH₃.CH(SO₂.C₁₀H₇).CH₂(SO₂.C₁₀H₇)], eine derartige Möglichkeit nicht ausschliesst und bereits R. Otto (l. c.) eine analoge Erscheinung beobachtet hat. Versuche mit benzolsulfinsaurem Salz und dem Dibromid des Allyl- β -N. machen diese Annahme ebenfalls wahrscheinlich, da ein Phenylsulfonnaphthylsulfonpropan vom Schmp. 123° erhalten wurde. — Mit β -Naphthylsulfhydrat giebt das Dibromid des Allyl- β -N. einen Thioäther vom Schmp. 129°, C₂H₃.(S.C₁₀H₇).CH₂.SO₂.C₁₀H₇. — Die Untersuchungsergebnisse über das Verhalten des Allyl- α -Naphthylsulfons (aus Alkohol in monoklinen Säulen vom Schmp. 67°) und seiner Derivate folgen in einer späteren Mittheilung. Lenze.

Ueber Pyrazine und Piperazine, von C. Stoehr.

V. Synthese von Trimethylpyrazin und Tetramethylpyrazin, von P. Brandes und C. Stoehr (*Journ. prakt. Chem.* 58, 501—512; Forts. von *diese Berichte* 28, Ref. 551). Dimethylpyrazinbrommethylat (durch Einschliessen von Brommethyl und Dimethylpyrazin in Glasbirnen als weisse Krystallmasse erhalten) wurde 6 Std. im geschlossenen Rohr auf 270—280° erhitzt. Aus 1½ kg des Brommethylates wurden 100 g Rohbase gewonnen, welche der wiederholten fractionirten Destillation unterworfen wurden. Trimethylpyrazin, aus der Fraction 170—175° mittels seines Quecksilbersalzes gewonnen, ist eine farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 171—172° (735 mm), $d_0 = 0.9958$ und $d_{18} = 0.9787$; in seinen Salzen fungirt es als einsäurige Base, gegenüber Pikrinsäure als zweisäurige. Charakteristisch sind einige Doppelsalze: C₇H₁₀N₂.HCl + AuCl₃ + H₂O (wasserhaltig: Schmp. 72°, wasserfrei: Schmp. 110°) und T²⁾.AuCl₃, aus dem vorigen

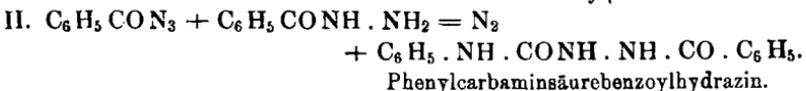
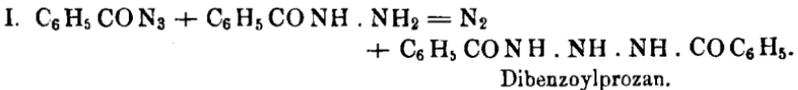
1) N = Naphthylsulfon.

2) T = C₇H₁₀N₂.

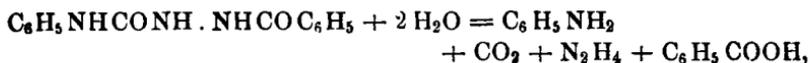
durch Erhitzen mit Wasser gewonnen, Schmp. 137—138°. Platinsalze: $T \cdot HCl$;
 $T \left\{ \begin{array}{l} PtCl_4, \text{ das normale Salz } T \cdot 2HCl. PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O \\ \text{und das Platinosalz } T \cdot PtCl_4 \text{ (durch Kochen des normalen Salzes} \\ \text{mit Wasser). Quecksilbersalz: } T \cdot 5HgCl_2, \text{ Pikrat: } T \cdot 2[C_6H_5(NO_2)_3OH] \\ \text{vom Schmp. 138—139}^\circ, \text{ Jodmethylat (bei } 231^\circ \text{ stürmische Zersetzung),} \\ \text{Chlormethylat (aus dem vorigen durch Schütteln mit frisch gefälltem} \\ \text{AgCl) und Salze des letzteren. Das Trimethylpyrazin scheint die} \\ \text{Base zu sein, welche Morin im Fuselöl beobachtete (} \textit{Compt. rend.} \text{ } 106, \\ 360). \text{ — Tetramethylpyrazin (vergl. auch Gutknecht, Tread-} \\ \text{well, Wolff, Thal, } \textit{diese Berichte} \text{ } 12, 2291 \text{ und } 13, 1116; 14, \\ 1469; 20, 428; 25, 1718) \text{ zeigt grosse Neigung zum Krystallisiren,} \\ \text{was sich schon bei der Destillation kund giebt, indem sich die} \\ \text{Kühlerröhre mit einem Beschlag des Hydrates überzieht. Im Exsic-} \\ \text{cator verwandelt sich letzteres in harte, glasglänzende Krystalle} \\ \text{(reguläre Oktaëder) der wasserfreien Base vom Schmp. } 86^\circ \text{ und} \\ \text{Sdp. } 189.5^\circ. \text{ Das normale und modificirte Goldsalz, Pikrat und} \\ \text{Quecksilbersalz der Base werden beschrieben. — Ueber die Hydri-} \\ \text{rungsproducte beider Basen soll später berichtet werden.} \quad \text{Lenze.}$

Hydrazide und Azide organischer Säuren, von Th. Curtius.

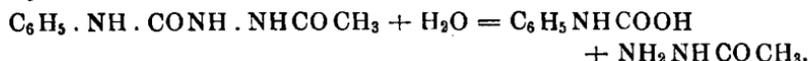
XII. Ueber die Einwirkung von Säurehydraziden auf Säureazide, von Th. Curtius und T. S. Hofman (*Journ. prakt. Chem.* 53, 513—531). Bei Einwirkung von Säurehydraziden auf Säureazide entsteht Stickstoffwasserstoffsäure neben symmetrischen Diacyldihydrazinen: $C_6H_5CON_3 + CH_3CONHNH_2 = C_6H_5CONH \cdot NH \cdot COCH_3 + N_3H$. Kocht man beide Componenten indess längere Zeit unter Rückfluss in Acetonlösung, so werden unter N-Entwicklung Carbaminsäurederivate (II) (vergl. hierzu *diese Berichte* 24, 3343 und *diese Berichte* 27, Ref. 896) und nicht Derivate des noch unbekanntes »Prozans« $NH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ (I) gebildet.



Untersucht wurde: 1. Die Einwirkung von Benzhydrazid auf Benzazid, 2. von *m*-Nitrobenzhydrazid auf Benzazid, 3. von Benzhydrazid auf *m*-Nitrobenzazid, 4. von Acethydrazid auf Benzazid. Die Constitution der bei diesen Reactionen entstehenden Körper wurde durch die Hydrolyse mit Säuren klar gelegt. Bei energischer Einwirkung von Säure zerfallen sie in Anilinsalz, CO_2 , Hydrazinsalz und die Säure des zugehörigen Säureradicals, z. B.



bei gelinderer Einwirkung (unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln) wird zunächst die Säuregruppe abgespalten und man erhält die Salze des Phenylcarbaminsäurehydrazids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO NH.NH}_2$. Unter Umständen lässt sich durch die Mineralsäure die Abspaltung des Hydrazinrestes mit dem Säureradical bewirken, z. B.



Das bei vorliegenden Untersuchungen aufgefundene Phenylcarbaminsäurehydrazid ist isomer mit dem von E. Fischer (*Lieb. Ann.* 190, 1(9)) dargestellten Phenylsemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.CO NH}_2$; es wurde aus der durch H_2SO_4 zersetzten Lösung des Phenylcarbaminsäureacetylhydrazins mit Benzaldehyd ausgezogen und aus der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO NH.N:CHC}_6\text{H}_5$ durch concentrirte ClH als salzsaures Salz abgeschieden, das dann durch Alkali gespalten wurde. Es ist eine gut krystallisirte, farblose Base, wirkt stark reducirend und giebt mit salpetriger Säure das entsprechende Azid. Letzteres ist ein in Wasser unlösliches, flüchtiges, krystallinisches, schwach explodirendes Säureazid. Vielleicht giebt dieses Azid beim Kochen mit Alkohol unter N-Entwicklung den Ester der Phenylhydrazincarbonsäure, was bisher noch nicht sicher festgestellt werden konnte. Beim Kochen mit Wasser entwickelt es CO_2 und aus der wässrigen Lösung scheidet sich eine Substanz vom Schmp. 219° ab, welche vielleicht ein Carbamid- oder

Carbohydrazidderivat ist: $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH} \end{matrix} > \text{CO}$. — Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONH.NHCO C}_6\text{H}_5$, erhalten durch 6-stündiges Kochen von molekularen Mengen Benzazid und Benzhydrazid in Acetonlösung, schmilzt bei 212° . Bei der Spaltung mit concentrirter ClH (4 Stunden im Rohr bei 120°) oder mit verdünnter H_2SO_4 (6-stündiges Kochen) entstehen Anilin, CO_2 , N_2H_4 und Benzoësäure, beim Kochen mit stark verdünnter Schwefelsäure (1:500) Anilin, CO_2 und Benzhydrazid. Phenylcarbaminsäure-*m*-nitrobenzoylhydrazin, aus Benzazid und *m*-Nitrobenzhydrazid in Aceton, schmilzt bei 204° ; durch concentrirte ClH im Rohr wird es gespalten in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, CO_2 , N_2H_4 und $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{COOH}$. *m*-Nitrophenylcarbaminsäurehydrazin (aus *m*-Nitrobenzazid¹⁾ und Benzhydrazid), gelblich gefärbtes Krystallpulver vom Schmp. 226° , giebt mit concentrirter ClH *m*-Nitranilin, Benzoësäure, CO_2 und N_2H_4 . Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin, vom Schmp. 171.5° aus Acetonylhydrazin vom Schmp. 133° , das aus einer Acetonlösung von Acet-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 52, 228.

hydrazid (Schmp. 67°) sich abscheidet, und Benzazid in kochender Acetonlösung neben Diphenylharnstoff vom Schmp. 235°, durch verdünnte H_2SO_4 (1:500) bei 6-stündigem Kochen unter Rückfluss wird es in Phenylcarbaminsäurehydrazid umgewandelt, das in Form seiner Benzaldehydverbindung (Schmp. 174°) isolirt wurde. Infolge weitergehender Zersetzung in Anilin, CO_2 und N_2H_4 war die Ausbeute indess nur gering; dieselbe gestaltet sich besser (bis zu $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge), wenn Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin in 15 Th. conc. H_2SO_4 gelöst und die Lösung in 10 Theile Wasser gegossen wird. Phenylcarbaminsäurehydrazid, aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 122°, löst sich leicht in alkalihaltigem Wasser, bildet mit Mineralsäuren Salze, giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren Anilin und condensirt sich mit Aldehyden und Ketonen. Einige Derivate werden beschrieben. Phenylcarbamiazid entsteht aus dem salzsauren Hydrazid (in Eiswasser), 1 Molekül Natriumnitrit und Essigsäure; aus Alkohol mit Wasser in farblosen Blättchen vom Schmp. 103—104° gefällt. Die Versuche, das Azid durch Wasser und Alkohol zu spalten, werden fortgeführt, da sie bisher ein befriedigendes Resultat nicht geliefert haben.

Lenze.

m-ana-Dinitro-o-oxychinolin, von Ad. Claus und E. Dewitz ¹⁾ (*Journ. prakt. Chem.* 53, 532—548). *m-ana-Dinitro-o-oxychinolin*, am besten durch Nitrirung des Oxychinolins in Eisessiglösung gewonnen, bildet ein feurig-gelbes Krystallpulver, das bei 276 beginnt sich zu bräunen und bei 320° sich unter Aufschäumen zersetzt. In den üblichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, von heissen Alkalien wird es zu den entsprechenden Salzen aufgelöst, ebenso wird es von conc. Säuren gelöst und kann aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser (unter günstigen Bedingungen in glänzenden, dunkelgelben Krystallplättchen) abgeschieden werden. Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Kupfersalz, welch' letzteres durch doppelte Umsetzung des K-Salzes mit Kupfersulfat gebildet wird, werden beschrieben. Chlorbaryum, Blei- und Silbernitrat gingen mit dem K-Salz diese Umsetzung nicht ein, sondern gaben additionelle Verbb. Versuche, aus den Alkalisalzen des Dinitro-*o-oxychinolins* Ester darzustellen, haben bis jetzt zu einem günstigen Resultat nicht geführt. — *m-ana-Diamido-o-oxychinolin*, durch Reduction mit der berechneten Menge $SnCl_2$ u. conc. ClH als Zinndoppelsalz und hieraus als salzs. Salz gewonnen, das in 2 Formen — mit 2 u. 3. Mol. ClH — existirt; das 3. Mol. geht schon bei 80° fort. Verff. weisen bei dieser Gelegenheit darauf hin, dass die monoamidirten Derivate des Chinolins bei Bildung ihrer beständigen Salze als einsäurige Basen, die diamidirten als zweisäurige Basen und ein

¹⁾ Emil Dewitz, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1894.

Triamidochinolin als dreisäurige Base functioniren, dass also immer eine Amidogruppe ihre Basicität mehr oder weniger einbüsst. Platindoppelsalz der Base wird beschrieben. Die freie Base wird gewonnen durch Uebersättigen einer wässrigen Lösung des salz. Salzes mit Na_2CO_3 , Ausschütteln mit Chloroform und Verdunstung des letzteren nach Zusatz von Ligroin; matt hellroth gefärbtes Krystallpulver. Acetylverb. schmilzt bei 240° , Benzoylverb. bei $263-264^\circ$. Durch JH wird die Base zu *m-ana*-Diamidochinolin reducirt, das in Form seines jodwasserstoffs. Salzes $\text{C}_9\text{H}_5(\text{NH}_2)_2\text{N} \cdot 2\text{JH}$, Schmp. 215 bis 216° , analysirt wurde. — *m-ana*-Dinitro-*o*-oxychinolin liefert mit einem Ueberschuss von NH_3 unter Zusatz von etwas Alkohol im Rehr bei 180° (3—4 Std.) *o*-Amido-*m-ana*-dinitrochinolin vom Schmp. $187-188^\circ$, welches mit Mineralsäuren keine Salze liefert; auch scheint die Amidogruppe nicht diazotirbar zu sein. Es lässt sich leicht mittels SnCl_2 und ClH zu *o-m-ana*-Triamidochinolin reduciren, das bei 350° noch nicht zum Schmelzen kommt. Das salz. Salz enthält 3 Mol. ClH .

Lenze.

Zur Kenntniss des Dehydrothiitoluidins und der Primulinbase, von W. Vaubel (*Journ. prakt. Chem.* 53, 548—549). Das Dehydrothiitoluidin¹⁾ nimmt, wie sich auch auf Grund der Anwesenheit der Amidogruppe und zweier unbesetzter *o*-Stellungen erwarten liess, 2 Bromatome auf. Das Dibromid schmilzt bei 184° . Die Primulinbase reagirt garnicht oder äusserst langsam mit nascirendem Brom.

Lenze.

Der Benzolkern. VII, von W. Vaubel (*Journ. prakt. Chem.* 53, 549—557). Verf. sucht Erscheinungen, wie Abspaltung von Kohlensäure bei der Reduction verschiedener Nitro- und Dinitrobenzolcarbonsäuren durch seine Benzolconfiguration eine Erklärung zu geben; dergleichen die Beobachtungen beim Bromiren des asymmetr. *m*-Xylidins resp. seiner Acetverbindung (wozu vom Verf. einige neue experimentelle Beiträge geliefert werden) und die Zersetzlichkeit der Phenolcarbonsäuren in Gegenwart aromatischer Basen. Die Einzelheiten der theoretischen Erörterungen lassen sich im Auszuge schlecht wiedergeben und muss deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Lenze.

Zur Einwirkung von Natriumacetessigester auf β -Bromlävulinsäureester, von W. O. Emery (*Journ. prakt. Chem.* 53, 557—560). Die Arbeit hatte den Zweck, festzustellen, ob die Einwirkung von Natriumacetessigester auf β -Bromlävulinsäureester ähnlich verläuft, wie beim Natriummalonsäureester (*diese Berichte* 29, Ref. 788). Beide Substanzen wurden in berechneter Menge in absol.

¹⁾ P. Jacobson, Gattermann, Pfitzinger und Gattermann, *diese Berichte* 22, 330, 424, 1067 u. 1372.

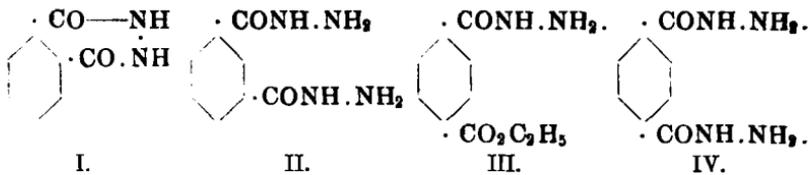
alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Bromabscheidung aufhörte. Es scheint ein Gemisch von 2 Estern entstanden zu sein, welche in der üblichen Weise gereinigt wurden. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine aus weissen Nadeln bestehende, mit Oel durchtränkte Masse. Die Nadeln schmelzen nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 92°. Beim Erhitzen mit ClH wurde der Ester verseift unter CO₂-Verlust; es entstand eine einbasische Säure vom Schmp. 93°. Ueber die Constitution des Esters wie der Säure sollen weitere Untersuchungen Aufschluss geben. — Das neben dem Ester (Schmp. 92°) erhaltene Product gab beim Erhitzen mit ClH eine Säure von fast dem gleichen Schmp. wie die erwähnte. — Auch durch Einwirkung von Natriumacetessigeste auf Acetacrylsäureester bei Gegenwart von trockenem Aether wurden beide Producte gewonnen; ob dieselben verschieden constituirt oder bloß raumisomer sind, muss noch bewiesen werden. Lenze.

Zur Kenntniss der *o*-Oxychinolin-Alkylate, von A. Claus und E. Mohl (*Journ. prakt. Chem.* 54, 1—17). *o*-Oxychinolin-sulfatmethylat wird dargestellt durch Eintragen der berechneten Menge Silbersulfat in die heisse wässrig-alkoholische Lösung des Jodmethylates unter fortwährendem Zerreiben in einer Reibschale und durch 4stündiges Erhitzen der mit Wasser in einem Kolben gespülten Reactionsmasse unter Rückfluss. Aus dem Filtrat krystallisirt das Sulfatmethylat in grossen, goldgelben Prismen (mit 3 Mol. Krystallwasser) vom Schmp. 226°. Bei Einwirkung von 1 Mol. Alkali entsteht aus demselben nicht, wie es beim Jodmethylat der Fall ist, das intermediäre Product, sondern die Hälfte des Sulfatmethylates bleibt unverändert und die andere Hälfte geht in Oxychinolinmethyl-oxyhydrat über. — Ebenso verhalten sich gegen Alkali *o*-Oxychinolin-bichromatmethylat (+ H₂O), aus Jodmethylat und Kaliumbichromat in dunkelgelben Nadeln erhalten, und *o*-Oxychinolin-oxalatmethylat, durch Neutralisation der quaternären Methylhydroxybase mit Oxalsäure in dunkelgelben Kryställchen vom Schmp. 151° gewonnen. Diese Verschiedenheit der Reactionsfähigkeit der eben erwähnten Substanzen gegenüber dem Jodmethylat führt Verf. nicht auf den Gegensatz zwischen zweibasischen und einbasischen Säuren, sondern auf den »Unterschied in den Functionen der Halogenwasserstoffsäuren im Gegensatz zu den sogen. Sauerstoffsäuren zurück«, denn während das Bromäthylat und Chlorbenzylat das intermediäre, halbverseifte Product entstehen lassen, geben die Nitratalkylate und die Acetalkylate des *o*-Oxychinolins diese Reaction nicht. — Die bereits früher erwähnten Alkylate des *o*-Oxychinolins (s. *diess Berichte* 26, Ref. 407) wie *o*-Oxychinolinbromäthylat (+ 1½ H₂O), sein intermediäres Product $\text{HO} \cdot \text{C}_9 \text{H}_6 \text{N} \cdot \frac{\text{C}_2 \text{H}_5}{\text{O}} \cdot \text{C}_9 \text{H}_6 \text{N} < \frac{\text{C}_2 \text{H}_5}{\text{Br}}$

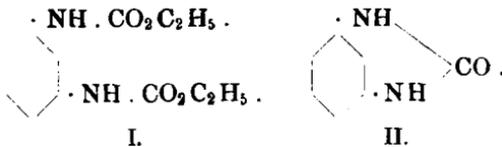
(+ 3H₂O) und *o*-Oxychinolinäthoxydhydrat (+ 2H₂O), sowie *o*-Oxychinolinchlorbenzylat (+ 1½ H₂O), sein intermediäres Product (+ 3H₂O) und *o*-Oxychinolinbenzyloxydhydrat (+ xH₂O) werden eingehend beschrieben. — Zur Prüfung der Halogenalkylate von Substitutionsproducten des *o*-Oxychinolins bei Einwirkung von Alkali wurde zuerst *ana*-Brom-*o*-oxychinolinjodmethylat dargestellt durch Erhitzen (6—8 Std.) der Componenten bei 130—135° im Robr. Die Verbindung krystallisirt mit 1 Mol. H₂O aus heissem Wasser in goldgelben Blättchen vom Schmp. 157°. Mit ½ Mol. Alkali behandelt liefert sie das intermediäre Product vom Schmp. 182°. Durch Kochen mit überschüssiger conc. KOH wird hieraus das quaternäre Methoxydhydrat vom Schmp. 180° gewonnen. — *o*-Methoxychinolinjodmethylat, ausser nach den früher beschriebenen Methoden (s. *diese Berichte* 23, Ref. 692) auch durch Addition von Jodmethyl zu dem inneren Anhydrid des *o*-Oxychinolinmethylhydroxydes dargestellt, krystallisirt aus Wasser in hellgelben Blättchen (mit 1H₂O), welches sie bei 100° verlieren, um dann bei 160° zu schmelzen; *o*-Aethoxychinolinjodmethylat, durch Zusammenbringen molekularer Mengen der Componenten unter Kühlung, bildet hellgelbe derbe Prismen vom Schmp. 200° und *o*-Aethoxychinolinchlormethylat (+ 2H₂O), aus dem Jodmethylat und AgCl oder durch Neutralisiren der aus dem Jodmethylat erhaltenen quaternären Base mit ClH, verliert bei 100° 2 Mol. Wasser und schmilzt bei 107°. Vorerwähnte *o*-Alkoxychinolinjod- (bezw. chlor-) methylate zeigen in ihrem Verhalten gegen Alkali vollständige Uebereinstimmung mit den *p*-Alkoxychinolinverbindungen, indem beide Alkylenchinoliniumbasen geben, während sie in ihrem Verhalten beim Verseifen mit AgO vollständig verschieden sind, indem die *p*-Verbindungen die quaternären Ammoniumhydroxyde geben (welche mit Alkali sofort in die Alkylenbasen übergehen), wogegen die *o*-Verbindungen keine Spur der entsprechenden quaternären Basen, sondern, wie bei der Einwirkung von Alkali, Alkylenchinoliniumbasen liefern.

Lenze.

Hydrazide und Azide organischer Säuren, von Th. Curtius.
 XIII. Die Hydrazide und Azide der Phtalsäuren, von E. Davidis (*Journ. prakt. Chem.* 54, 66—87). Hydrazide und Azide der 3 Phtalsäuren wurden untersucht. Dabei hat sich ergeben, dass Hydrazinhydrat mit *o*-Phtalsäureester unter keinen Umständen das Dihydrazid, sondern das von Foersterling beschriebene (*diese Berichte* 28, Ref. 429), aus Phtalsäureanhydrid und Hydrazinhydrat dargestellte Phtalhydrazid (I), mit Isophtalsäureester dagegen glatt Isophtaldihydrazid (II) und mit Terephtalsäureester bei Wasserbadtemperatur Monoterephtalesterhydrazid (III) und bei höherer Temperatur unter Druck Terephtaldihydrazid (IV) giebt.



Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf *o*-Phthalylchlorid entstand (entsprechend der symmetr. Formel dieser Verbindung) Phthalhydrazid (I). Der Nichtexistenz des *o*-Phthalidhydrazids entspricht die Unbeständigkeit des *o*-Phthalamids (*diese Berichte* 19, 1401), das leicht in NH_3 und Phthalimid zerfällt, wie das hypothetische *o*-Phthalidhydrazid sich in Phthalhydrazid und N_2H_4 spaltet. — Bezüglich der Schmelztemperatur, Reactionsfähigkeit, Löslichkeit und Verseifbarkeit steht das Isophthalaldihydrazid zwischen den beiden Terephthalhydraziden. Monoterephtalesterhydrazid, schmilzt bei $164-165^\circ$, Isophthalaldihydrazid bei 220° und das Terephthalidhydrazid noch nicht bei 300° . Im Schmelzpunkt und Löslichkeit verhalten sich demnach die Hydrazide den Phthalamiden analog. Die Krystallisationsfähigkeit nimmt gleichfalls vom Terephtalesterhydrazid und Isophthalaldihydrazid zum Terephthalidhydrazid ab. — Die Hydrazide bilden Salze mit Säuren (gut krystallisirende Chlorhydrate), condensiren sich mit Aldehyden und Ketonen und bilden mit Nitrit Säureazide. Die Azide krystallisiren aus Aceton in schönen Prismen; in krystallinischer Form explodiren sie beim Erhitzen mit schwachem Knall. Beim Kochen mit Alkohol giebt Isophthalalid *m*-Phenylenurethan (I), aus dem beim Erhitzen mit conc. ClH im Rohr *m*-Phenyldiamin abgespalten wird, beim Kochen mit Wasser *m*-Phenylenharnstoff (II), der analog beim Erhitzen mit ClH im Rohr zerfällt.



Terephthalalid reagirt ganz analog. Durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung Tetrabromphenylencarbanil, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{N} : \text{CO Br}_2 \\ \text{N} : \text{CO Br}_2 \end{matrix}$ und Phenylencarbanil, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{N} : \text{CO} \\ \text{N} : \text{CO} \end{matrix}$, darzustellen, gelang nicht. — *o*-Phthalhydrazid (aus molekul. Mengen von *o*-Phthalsäureester und Hydrazinhydrat in alkohol. Lösung bei 6stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad) krystallisirt aus Eisessig in weissen Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen. Es wurde mittels des Diacetylphthalhydrazids (Schmp. 114°), sowie der Phthalhydrazinessigsäure mit dem Phthalhydrazid von Foersterling (l. c.) identificirt. *o*-Phthalidhydrazid

bildet sich aus dem Ester und Hydrazinhydrat selbst im Rohr bei 120—200° nicht. Das aus Phtalylchlorid dargestellte *o*-Phtalhydrazid gab dieselbe Diacetylverbindung (Schmp. 114°), wie denn auch die 3 nach den verschiedenen Methoden dargestellten Producte (von *o*-Phtalhydrazid) dieselbe Krystallform hatten. — Isophtalhydrazid, entsteht unter obigen Bedingungen in 70procentiger Ausbeute; weisse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 220°. Es zeigt die Eigenschaften der Hydrazide. Chlorhydrat, Platinchlorürdoppelsalz, Acetonylisophtalhydrazin (Schmp. 243—244°), Benzalisophtalhydrazin (Schmp. 241°) und Isophtalhydrazinacetessigester (Schmp. 145°) wurden dargestellt. Isophtalazid, Schmp. 56°, entsteht aus 1 Mol. salzs. Hydrazid und 2 Mol. NaNO₂ in wässriger Lösung unter sorgfältiger Kühlung; in trockenem Zustand ziemlich explosiv. — Terephtalhydrazin-äthylester, durch 6stündiges Erhitzen des Esters und 1½ Mol. Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad. Selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Hydrazinhydrat wird bei dieser Temperatur immer nur eine Oxäthylgruppe substituiert. Chlorhydrat (Schmp. 270°), Natriumsalz, Benzal- (Schmp. 195°) und Acetonylterephtalhydrazinester (Schmp. 259°) werden beschrieben. Das Azid (beim Ueberschichten einer eiskalten, wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Aether, Hinzufügen von 1 Mol. NaNO₂ unter Umschütteln und wiederholtem Ausäthern der Reactionsflüssigkeit) krystallisirt in farblosen Tafeln, die schon bei Handwärme schmelzen. Terephtaldihydrazid (aus 1 Mol. des Esters und 2 Mol. Hydrazinhydrat [und etwas Alkohol] bei 3—4stündigem Erhitzen im Rohr bei 130—140°) kleine filzige Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen; äusserst schwer löslich in Wasser, verd. Alkohol, Eisessig, unlöslich in absol. Alkohol und Aether; beim Kochen mit Alkali und Säuren sehr beständig. Von Derivaten wurden Dichlorhydrat (bei 270° noch nicht geschmolzen), Benzal-, Formal- und Acetonylterephtaldihydrazid (Schmp. 261—262°), Terephtaldihydrazinacetessigäthylester (Schmp. 240°) und das Diazid dargestellt. Letzteres krystallisirt aus Aceton in farblosen, triklinen Tafeln vom Schmp. 110°, beim Kochen mit Alkali wird stickstoffwasserstoffsaurer Alkali gebildet. Am Schluss werden Darstellung und Eigenschaften von *m*-Phenylenäthylurethan (Schmp. 143—145°), *m*-Phenylen-harnstoff, *p*-Phenylenäthylurethan (Schmp. 195°) und *p*-Phenylen-harnstoff beschrieben.

Lenze.

Ueber eine neue Hydroxylierungsmethode in der Anthrachinonreihe, von L. Wacker (*Journ. prakt. Chem.* 54, 88—94). Anthrachinon und Hydroxylderivate desselben lassen sich in conc. schwefelsaurer Lösung durch Einwirkung von Persulfaten hydroxylieren. Die hydroxyreichereren Verbindungen (violette bis blaue Farbstoffe) entstehen in Form ihrer Schwefelsäureester, sodass demnach ihre Bildung von der Möglichkeit abhängig ist, dass die Schwefelsäure

substituierend wirken kann. Die Schwefelsäureester sind wasserlösliche Substanzen, welche beim Erhitzen mit mässig conc. Salzsäure die Polyoxyanthrachinone bilden. Ob eine oder mehrere Hydroxylgruppen in das Molekül eintreten, ist sowohl von der Säureconcentration und der Menge des zugesetzten Persulfats, wie auch der Temperatur abhängig. Darstellung von: 1. Monooxyanthrachinon bezw. Blauschwarz-Alizarin, 2. Chinizarin, Alizarin und Purpurin, 3. Purpurin, Oxyanthrapurpurin und Oxyflavopurpurin, 4. von Chrombeizen violett färbenden Anthrachinonderivaten, 5. Farbstoffen der Cyaninreihe, 6. Farbstoffen aus Sulfosäuren der Oxyanthrachinone wird eingehend beschrieben.

Lenze.

Zur Kenntniss der *p*-Toluolsulfinsäure, (vorl. Mittheilg.) von E. v. Meyer (*Journ. prakt. Chem.* 54, 96—97.) Ditoluolsulfhydroxamsäure, $(C_7H_7SO_2)_2NOH$, Schmp. 147—148°, aus *p*-Toluolsulfinsäure und Natriumnitrit, geht durch Condensation mit *p*-Toluolsulfinsäure in Tritoluolsulfonamid $(C_7H_7SO_2)_3N$ vom Schmp. 186° über. Dasselbe ist auch durch Einwirkung von N_2O_3 auf die in Eisessig gelöste *p*-Toluolsulfinsäure erhältlich. Es ist nach Verf. identisch mit der von R. Otto u. Gruber (*Lieb. Ann.* 145, 19) dargestellten Verbindung vom Schmp. 190°, für welche von letzteren indess eine andere Zusammensetzung angenommen wurde. Mit Formaldehyd giebt *p*-Toluolsulfinsäure eine Verbindung, welche wahrscheinlich *p*-Tolyloxymethylsulfon, $C_7H_7SO_2 \cdot CH_2OH$, ist. Auf Veranlassung des Verf. hat Hälssig Versuche über Aminalsalze der *p*-Toluolsulfinsäure angestellt. Ammoniakgas scheidet aus alkoholisch-ätherischer Lösung der Toluolsulfinsäure das Ammonsalz derselben vom Schmp. 175° (unter Zers.) ab; in wasserfreiem Benzol dagegen entsteht *p*-toluolsulfonsaures Ammon und *p*-Toluoldisulfoxyd. Mit Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, Xylidin etc. giebt die Toluolsulfinsäure krystallinische Salze. Das Anilinsalz schmilzt bei 118° und erleidet bei weiterem Erhitzen Zersetzung, indem ein in Alkohol mit prachtvoll blauvioletter Farbe löslicher Körper gebildet wird. Versuche betr. Einwirkung von Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat, Hydroxylamin, Aldoximen und Ketoximen auf die *p*-Toluolsulfinsäure sind noch nicht abgeschlossen, ebenso Versuche mit Benzolsulfinsäure und ähnlichen Verbindungen (namentlich *o*-Toluolsulfinsäure).

Lenze.

Herrn E. Erlenmeyer und C. Liebermann zur Erwiderung, von A. Michael (*Journ. prakt. Chem.* 54, 107—112). Polemische Bemerkungen zu den Abhandlungen von E. Erlenmeyer (*diese Berichte* 28, Ref. 752) und C. Liebermann (*Journ. prakt. Chem.* 53, 255).

Lenze

Ueber einige Reactionen des Benzonaphtols, von A. Christomanos (*Chem.-Ztg.* 20, 583). Einige Angaben über das Verhalten von Benzonaphtol (Benzoësäure- β -Naphtolester) gegen conc. Schwefelsäure und gegen conc. Natronlauge beim Erwärmen, Verdünnen der Lösungen mit Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak resp. conc. Salzsäure.

Lenze.

Ueber Producte der Condensation von Phloroglucin mit Zuckerarten und Aldehyden, von C. Counciler (*Chem.-Ztg.* 20, 585—586 und 599; Forts. von *diese Berichte* 28, 24). I. Phloroglucin und β -Oxy- δ -methylfurfurol wirken bei Gegenwart von Salzsäure nach folgender Gleichung auf einander ein: $2 C_6H_6O_3 + 2 C_6H_6O_3 = C_{24}H_{18}O_9 + 3 H_2O$, unter Bildung von Oxymethylfurfurol-Phloroglucid, einer orangegelben, amorphen, bei höherer Temperatur sich zersetzenden Substanz. Zur Aufklärung der Constitution des früher (l. c.) beschriebenen *Lävulose*-Phloroglucids wurde dasselbe in verd. alkohol. Lösung mit Brom- und Chlorwasser versetzt. Das Bromproduct hat die Zusammensetzung $C_{36}Br_{11}H_{23}O_{17}$, es zersetzt sich nach kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur. Etwas stabiler ist das Chlorproduct $C_{36}H_{21}Cl_{13}O_{17}$, eine amorphe, orangegelbe, schwer wasserfrei zu erhaltende Masse. Das *Lävulose*-phloroglucid ist schwer gänzlich chlorfrei zu erhalten. Verf. vermuthet, dass mit dieser Erscheinung der allmähliche Uebergang der Verbindung in ihr Anhydrid im Zusammenhang steht. *Sorbinose* giebt mit Phloroglucin und ClH olivengrünes Sorbinosephloroglucid als gallertartig erstarrende Masse. Auch dieses Product war schwer chlorfrei zu bekommen und gab nach dem Trocknen Zahlen, welche auf ein Anhydrid stimmten. Aus dem Sorbinose- resp. *Lävulose*-phloroglucid durch Wasserabspaltung das Oxymethylfurfurolphloroglucid darzustellen, gelang nicht. — Verf. bemerkt noch, dass später dargestelltes Oxymethylfurfurolphloroglucid Zahlen gab, welche auf die Formel $C_{48}H_{38}O_{19}$ ($= 4 C_6H_6O_3 + 4 C_6H_6O_3 - 5 H_2O$) stimmen.

II. S. 599. Phloroglucin und *Aldehyde der Formel* $C_nH_{2n}O$. Leichter als Zucker reagiren Aldehyde dieser Zusammensetzung mit Phloroglucin. Die Condensationsproducte des Phloroglucins mit Form-, Acet-, Propion- und Isobutyraldehyd werden beschrieben. Von ihnen konnte keines krystallinisch erhalten werden; alle sind in Wasser schwer oder fast garnicht löslich und zeigen unscharfe Schmelzpunkte. Verf. bemerkt am Schluss der Abhandlung, dass sich das in vielen Vegetabilien fertig vorhandene Phloroglucin durch Ausfällen mittels Furfurol oder auch Formaldehyd bei Gegenwart von 12proc. ClH quantitativ bestimmen lasse.

Lenze.

Ueber die Isomaltose, von H. Ost (*Chem.-Ztg.* 20, 761—762). In der vorliegenden Abhandlung wird ein neues Verfahren zur bequemen Darstellung der Fischer'schen synthetischen Isomaltose aus-

föhrlich beschrieben und über die Eigenschaften des Isomaltosazons berichtet. Verf. fasst am Schluss seiner Mittheilung die Ergebnisse seiner Versuche, welche weiter fortgeführt werden, folgendermaassen zusammen: 1. Bei der Einwirkung von 33 proc. Schwefelsäure auf Glucose (und Maltose) in der Kälte bilden sich rund 30 proc. unvergärbare Producte, welche wesentlich aus ein und derselben Isomaltose bestehen. 2. Diese Isomaltose, bisher nur als Syrup erhalten, schmeckt schwach süss, ist mit Bierhefe fast unvergärbbar und besitzt ein muthmaassliches spec. Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +70^\circ$ und $\frac{2}{3}$ des Reductionsvermögens der Maltose. 3. Das reine Osazon, welches die Isomaltose reichlich bildet, krystallisirt aus 60 procentigem Alkohol in hellcitronengelben Warzen, welche aus haarfeinen, mikroskopischen Nadelchen zusammengesetzt sind, ist in Alkohol und Wasser leicht löslich und dreht im Auerlicht etwa $[\alpha]_{\text{Auerl.}} = -20^\circ$. — Einzelheiten bezügl. der Darstellung der Isomaltose s. im Original.

Lenze.

Ueber die Einwirkung von Alkalilauge auf die Phenyl-osazone von Di- und Polysacchariden, von C. J. Lintner (*Chem.-Ztg.* 20, 763). Kocht man die wässrige Lösung der Phenyl-osazone von Di- und Polysacchariden mit Natronlauge, so scheiden sich nach Trübung der Flüssigkeit Kryställchen von Glyxalosazon ab. Geprüft wurden die Osazone der Maltose, Galactose, Melibiose und eines Achroodextrins. Glycosazon wurde beim Kochen mit NaOH nicht angegriffen. Die Menge des angewandten Kalis ist für den Verlauf der Reaction gleichgültig. Je nachdem man die Krystallisation des Glyxalosazons aus heissem Alkohol langsam oder auf Zusatz von Wasser rasch sich vollziehen lässt, erhält man blaugelbe, atlasglänzende Blättchen oder tiefgelb gefärbte Nadelchen. Die beiden Formen scheinen nicht denselben Schmelzpunkt zu haben, sie geben indess das Gleiche von Pickel (*diese Berichte* 19, Ref. 302) beschriebene Chlorhydrat. Beide Krystallformen werden auch erhalten, wenn man Phenylhydrazin auf Glyxal, sowie auf Trichlormilchsäure (Pinner, *diese Berichte* 17, 1997) einwirken lässt.

Lenze.

Weiteres zur Constitution der Gerbsäure, von H. Schiff (*Chem.-Ztg.* 20, 865 — 866). Neue Untersuchungen des Verf. über das Verhalten der Gerbsäure z. B. beim Acetyliren (Entstehung von Pentacetylgerbsäure), bei der Bildung basischer Salze (wie Trikupfer-, Triblei- und Ammoniumkupfertannat) bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure (Rufgallol-Bildung) und von Hydrazin (keine Hydrazonbildung) sprechen nicht dafür, dass der Gerbsäure eine Formel mit Ketonbildung, wie sie früher (*diese Berichte* 28, Ref. 989) vom Verf. in Betracht gezogen war, zukommt, vielmehr finden die Untersuchungsergebnisse am besten in der älteren Formel eine genügende Erklärung. — Aus Kaliumgallat und Bromprotocatechusäure Digallus-

säure darzustellen (siehe H u n t, *Journ. Chem. Soc.* 48 [1885], 1228), ist nicht gelungen. — Die Möglichkeit, dass das Drehungsvermögen der Gerbsäure eine Folge von Verunreinigungen, wie Glycose oder Leimsstoffen, sein könnte, scheint Verf. nach seinen Untersuchungen ausgeschlossen.

Lenze.

Einfluss des Säuregehaltes auf die Oxydation der Alkohole, von A. Brochet (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 16—20). In Uebereinstimmung mit anderen Forschern findet Verf., dass Chlor und Brom in neutraler Flüssigkeit nicht substituierend, sondern oxydirend auf Alkohole einwirken. Aus Isobutylalkohol entstand Isobuttersäureisobutylester und erst nach wiederholter mehrtägiger Einwirkung von Chlor wurde Monochlorisobuttersäureisobutylester vom Sdp. 183° erhalten. Natriumhypochlorit gab bei monatelangem Stehen mit Isobutylalkohol ebenfalls den chlorfreien Ester.

Lenze.

Einwirkung von Chlor in der Wärme auf Isobutylalkohol, von A. Brochet (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 20—22). In der Wärme reagirt Chlor mit Isobutylalkohol je nach der Dauer der Einwirkung unter Bildung einer grossen Anzahl von Verbindungen, wie z. B. Monochlordiisobutylisobutyral, Monochlorisobuttersäureisobutylester, α -Chlorisobutylaldehyd, Dichlorisobutylaldehyd, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CCl} \cdot \text{COH}$, v. Sdp. 123°, Dichlorisobuttersäureisobutylester, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{Cl} \end{matrix} > \text{CCl} \cdot \text{COOC}_4\text{H}_9$ vom Sdp. 229° und anderen.

Lenze.

Triphenyläthanon entsteht nach A. Collet (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 22—23) bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichloracetylchlorid in wasserfreiem Benzol in der Wärme nach der Gleichung: $\text{CHCl}_2\text{COCl} + 3\text{C}_6\text{H}_6 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COC}_6\text{H}_5 + 3\text{HCl}$.

Lenze.

Ueber einige Naphtylketone, von L. Rousset (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 58—72). Durch allmähliches Hinzufügen von Säurechlorid zu einer heissen Lösung von Naphtalin in CS_2 bei Gegenwart von Al_2Cl_6 wurde eine Anzahl von Ketonen dargestellt. Die Eigenschaften der Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Phenylnaphtylketone werden eingehend beschrieben. Das Reactionsproduct war überall ein Gemisch der α - und β -Verbindung, deren Trennung mittels Pikrinsäure herbeigeführt wurde.

Lenze.

Untersuchungen über die Zersetzung der Phenolsäuren des Benzols und Naphtalins, von P. Cazeneuve (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 72—82). In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen über das Verhalten von Phenolsäuren beim Erhitzen mit aromatischen Basen hat Verf. einige Gesetzmässigkeiten aufgefunden: Die Unbeständigkeit der CO_2H -Gruppe nimmt mit der Anzahl der in den Benzolkern eintretenden Hydroxylgruppen zu; ebenso tritt dies bei

den Phenolsäuren bei Vermehrung der Halogen- und anderer Substitutionen ein. *o*-Phenolsäuren geben leichter CO_2 ab, als die *p*-Verbb. und diese leichter als die *m*-Verbb.; Esterificirung (sowohl der Carbonyl-, wie der Phenolgruppe) dagegen macht die CO_2H -Gruppe beständiger. Wasser spaltet beim Erhitzen mit Phenolsäuren schwieriger CO_2 ab, wie die Amine. — Gegenüber den Phenolsäuren besitzen die Oxysäuren (Glycolsäure, Milch-, Wein-, Citronensäure) beim Erhitzen mit Anilin grössere Beständigkeit (Bildung von Aniliden). Mit der Untersuchung der Camphersäure in dieser Richtung ist Verf. noch beschäftigt.

Lenze.

Ueber die Zusammensetzung des schwefelhaltigen Petroleums von Ohio und Kanada, von C. F. Mabery (*Amer. Chem. Journ.* 17, 713—748 und 18, 43—79). Die Untersuchung der bei der Destillation im Vacuum erhaltenen verschiedenen Fractionen erstreckte sich vor allem auf die Bestimmung der Dichte, des Gehaltes an Schwefel und Kohlenwasserstoffen. In den unter 150° erhaltenen Fractionen wurden bei beiden Oelen Kohlenwasserstoffe der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, ausserdem geringe Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, *m*- u. *p*-Xylol, auch Hexahydroisoxylol) nachgewiesen, wie auch Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} (Bildung charakteristischer Nitroverbb. und Bromabsorption). Der Schwefelgehalt vertheilt sich hauptsächlich auf die höher siedenden Fractionen. Von kanadischem Oel wurde ein Product von Oil Springs und eines von Petrolia zur Untersuchung verwandt. Aus denselben konnten ausser den genannten noch Verbindungen mit relativ hohem Stickstoffgehalt und charakteristischem Pyridingeruch isolirt werden.

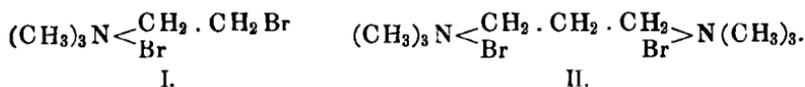
Lenze.

Ueber die Constitution des Phenoquinons, von C. L. Jackson u. G. Oenslager (*Amer. Chem. Journ.* 18, 1—22). Neuere Untersuchungen über diesen Gegenstand sprechen in Bestätigung der früheren Ausführungen der Verff. (*diese Berichte* 28, 1614) dafür, dass das Phenochinon als ein Hemiacetal aufzufassen ist, da Salze desselben dargestellt werden konnten. Es werden beschrieben: Dichlordiamyloxychinon, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2\text{O}_2$, vom Schmp. 55° , das aus dem Natriumsalz des Diamylacetals, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2(\text{ONa})_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$, mittels conc. ClH erhalten und zu dem entsprechenden Hydrochinon reducirt wurde; Dichlordibenzoyloxychinon, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_7\text{H}_7)_2\text{O}_2$, vom Schmp. 142 und das entspr. Hydrochinon vom Schmp. $122—123^\circ$; Das Natriumsalz des Phenoquinons, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa})_2$, aus Natriumphenylat und Chinon in ätherischer Lösung als tief indigoblauer Niederschlag erhalten und gleichzeitig aus Phenochinon bei Einwirkung von Natrium- β -naphtylat. Letztere Darstellungsweise spricht Verff. dafür, dass in dieser Na-Verbindung ein wirkliches Salz des Phenoquinons vorliegt, da in diesem Fall ein Austausch von

einem H-Atom des Phenochinons gegen Na stattgefunden hat. Im weiteren Verlauf der Arbeit suchten Verf. festzustellen, welche Chinone und Phenole mit einander in Reaction treten können unter Bildung ähnlicher, als Hemiacetale aufzufassender Verbindungen wie das Phenochinon.

Lenze.

Dipyridintrimethylen dibromid und eine Studie über gewisse additive Reactionen organischer Basen, von R. F. Flintermann und A. B. Prescott (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 28—35). Ein Gemisch von Pyridin und Trimethylenbromid bildet in der Wärme wie auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Dipyridintrimethylen dibromid, $(C_5H_5N)_2C_3H_6Br_2$, farblose Krystalle vom Schmp. 225—226°; ebenso entstehen mit Aethylenbromid, Propylenbromid und Pyridin Diammoniumverbindungen, während Trimethylamin mit Aethylenbromid eine Monoammonium- (I), mit Trimethylenbromid eine Diammoniumverbindung (II) giebt:



Lenze.

Notiz über einige Pyridinalkyljodide, von A. B. Prescott (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 91—96). Pyridinmethyljodid (Schmp. 117°), -äthyljodid (Schmp. 90.5°), -propyljodid (Schmp. 52—53°) und -isopropyljodid (Schmp. 114—115°) werden beschrieben. Im Gegensatz zu den Alkyljodiden, deren Schmelzpunkte vom Methyl- zum Propyljodid steigen, macht sich bei diesen Verb. eine Abnahme des Schmelzpunktes bemerkbar. Nach Verf. eignen sich die Pyridinalkylhaloide besser zur Unterscheidung des Pyridins von seinen Homologen, wie die Platin- und Golddoppelsalze.

Lenze.

Cyanessigester, von A. Haller (*Bull. Soc. Chim.* (3) 15, 131—132). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylcyanessigsäuremethyl- und äthyläther, sowie Cyanmalonsäureester wurde die Verb. $C_6H_5COCH \begin{array}{l} \leftarrow \\ \text{CN} \\ \text{COOCH}_3 \end{array} + 2 N_2H_3 \cdot C_6H_5$, vom Schmp. 96—98°, und die entsprechenden vom Schmp. 80° und 127° erhalten, leicht zersetzliche Substanzen, die schon beim Aufbewahren Zersetzung erleiden. Das bezüglich der Constitution der früher dargestellten analogen Verb. von Cyanessigestern Gesagte kann auf diese Substanzen keine Anwendung finden.

Lenze.

Durch Einwirkung von Valerylchlorid auf Natriumcyanessigester erhielt T. Klobb (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 133) Valerylcyanessigsäuremethyl- und äthylester, deren Verhalten beim Kochen mit Wasser und Alkali geprüft und von denen einige Salze dargestellt wurden.

Lenze.

Ueber die Thioglyoxylsäure, von H. Brunel (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 134—135) Thioglyoxylsäure (CSH . COOH) wurde als braunrothe, zähflüssige Masse beim Versetzen einer warmen Na_2CO_3 -Lösung mit Dichloressigsäure und einer wässrigen Lösung von Na_2S , 24-stündigem Stehenlassen der rothen Lösung, Ansäuern mit H_2SO_4 , Extrahiren mit Aether und Verdunsten des letzteren erhalten. Lenze.

Das Tolylyphenylphtalid von Pechmann wurde von Guyot (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 133) durch Condensation von Benzoyl-*o*-Benzoësäurechlorid und Toly-*o*-Benzoësäurechlorid mit Toluol resp. Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen. Beim Verseifen und der Reduction gaben beide Reactionsproducte die gleiche *p*-Tolyldiphenylmethan-*o*-carbonsäure vom Schmelzp. 172° . Gresly's Tolyldiphenylmethancarbonsäure ist identisch mit Bayer's Triphenylmethan-*o*-carbonsäure. Lenze.

Untersuchungen über die Cerotin- und Melissinsäure, von T. Marie (*Ann Chim. Phys.* [7] 7, 145—250). Es ist vom Verf. nachgewiesen worden, dass die als Cerotinsäure bezeichnete Substanz ein Gemisch zweier Säuren ist, von denen die eine identisch ist mit der aus Myricylalkohol und Natronkalk dargestellten Melissinsäure und die Zusammensetzung $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ hat, während die andere Säure, für welche der Name Cerotinsäure beibehalten wird, die Zusammensetzung $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$ hat. Die Reinheit ist durch Identificirung mit der aus dem entsprechenden Alkohol dargestellten Säure bewiesen worden. Cerotinsäure schmilzt bei 77.9° , Melissinsäure bei 90.6° (im Gegensatz zu ersterer in warmem Methylalkohol und Aether fast unlöslich.) Salze, Aether, Mono-, Di- und Triglyceride, Chloride, Amide und Nitride beider Säuren werden beschrieben. Mit JH und rothem Phosphor giebt die Cerotinsäure einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 53.5 — 54° , des Pentakosan. Von Substitutionsproducten wurden dargestellt: Monobrom- (Schmp. 66.5°) und Dibromcerotinsäure (Schmp. 30°), Monobrom- (Schmp. 76 — 77°) und Dibrommelissinsäure (Schmp. 47°), Oxycerotinsäure (Schmp. 86.5°), Oxymelissinsäure (Schmp. 96.5°), Amidocerotinsäure (Schmp. 215° unter Zers.) und Cyancerotinsäure (Schmp. 80°); letztere wurde aus Monobromcerotinsäureäthylester und KCN erhalten; bei 180° spaltet sie CO_2 ab und giebt Cerotonitril, das mit dem aus dem Säureamid durch Wasserentziehung gewonnenen identisch ist. Beim Kochen mit alkoholischem KOH entsteht aus Cyancerotinsäure das Amid $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{CONH}_2\text{COOH}$, bei weiterem Erhitzen die zweibasische Säure vom Schmp. 114° , welche unter CO_2 Abspaltung schliesslich wieder Cerotinsäure liefert. Lenze.

Einwirkung von Amidem auf Benzoin, von A. N. Seal (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 101—119). Wurde Benzoin mit Alkohol und Säureamiden im Rohr erhitzt, so wurden nicht die erwarteten Condensationsproducte, sondern stets infolge Einwirkung des aus dem

Amid abgespaltenen Ammoniaks auf Benzoin Tetraphenylazin $C_4N_2(C_6H_5)_4$ neben einigen anderen Verbindungen erhalten. Salicylaldehyd wurde leichter gespalten wie Benzamid, was im Einklang steht mit den Ausführungen von Cazeneuve (s. Ref. S. 992). Das Tetranitrophenylazin (Braun und Meyer, *diese Berichte* 21, 1269) wurde in das Tetramidophenylazin übergeführt.

Lenze.

Ueber Halogenadditionsproducte der Anilide, von H. L. Wheeler und P. T. Walden (*Amer. Chem. Journ.* 18, 85—90). Verff. stellten aus *m*-Nitroacetanilid, *p*-Bromacetanilid und Acetanilid einige Brom- und Jodadditionsproducte dar: $(C_6H_4NO_2 \cdot NHCOCH_3)_2 HBrBr_2$ resp. Br_4 resp. Br_6 . $(C_6H_4BrNHCOCH_3)_2 HBr \cdot Br_2$ resp. Br_4 , $(C_6H_5NHCOCH_3)_2 HJ \cdot J_2$ resp. J_4 .

Lenze.

Die Einwirkung der Halogene auf die Methylamine, von J. Remsen und J. F. Norris (*Amer. Chem. Journ.* 18, 90—95). Durch Einleiten von Trimethylamin in Brom unter Kühlung oder durch Hinzufügen von Brom zu einer bromwasserstoffsäuren Lösung von Trimethylaminhydrobromid entsteht der Körper $(CH_3)_3NBr$ in gelben Tafeln; ebenso wird die entsprechende Jodverb. als gelber Niederschlag beim Einleiten von Trimethylamin in eine absol. alkohol. Lösung von Jod erhalten. Letztere Verb. wird nicht so leicht wie erstere durch Wasser zersetzt. Beim Zusammenbringen von Trimethylamin Dampf und Chlor in einem Cylinder verbrennt die Base mit russender Flamme. Dimethylaminhydrobromid giebt mit Brom die Verb. $(CH_3)_2HNBr_2$, Dimethylaminhydrochlorid ein Product von der muthmaasslichen Zusammensetzung $(CH_3)_2HN \cdot BrCl$.

Lenze.

Turmerol, von C. L. Jackson und W. H. Warren (*Amer. Chem. Journ.* 18, 111—117). Turmerol wurde durch Destillation (im Vacuum) des aus der Curcumawurzel extrahirten Oeles als eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 158—163° gewonnen. Es hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O$ oder $C_{14}H_{20}O$. Oxydation mit Salpetersäure liefert *p*-Toluylsäure, mit Kaliumbichromat Terephtalsäure.

Lenze.

Gewisse Bromderivate des Resorcins, von C. L. Jackson und F. L. Dunlap (*Amer. Chem. Journ.* 18, 117—132). Brom wirkt auf Resorcindiäthyläther in Eisessig ein unter Bildung von Dibrom- (Schmp. 99—100°) und (sobald Br im Ueberschuss) Tribromresorcindiäthyläther (Schmp. 68—69°). Letzterer giebt mit Salpetersäure Tribromnitroresorcindiäthyläther (Schmp. 101°) hat also die 3 Bromatome in symmetrischer Stellung, während das Dibromderivat mit Salpetersäure Dinitroresorcindiäthyläther (Schmp. 126°) bildet. Bei Behandlung mit Natriumäthylat spaltet der Tribromresorcindiäthyläther kein Br ab, ebenso erleidet auch der Dibromäther unterhalb 200° keine Veränderung, dagegen spaltet Tribromresorcin sehr

leicht (auch leichter als Tribrombenzol) Brom ab. Natriummalonsäureester reagirt mit Tribromresorcin unter Bildung von Acetylentetracarbonsäureester (neben einem amorphen Product), ein Zeichen, dass intermediär der Brommalonester entstanden ist. Die Hydroxylgruppen im Tribromresorcin wirken also ähnlich wie die Nitrogruppen im Tribromdinitrobenzol, da auch durch diese die Substitution des Broms durch H erleichtert wird. Die Phenoläther verhalten sich hiernach wie Kohlenwasserstoffe, in denen (s. Tribrombenzol) ein Ersatz von Br durch H ebenfalls schwieriger erfolgt. Tribromnitroresorcindiacetat giebt mit rauch. NO_3H Tribromnitroresorcindiacetat (Schmp. 161°); bei Versuchen, in ersterem Br abzuspalten, wurde zunächst Tribromresorcin erhalten, dessen Spaltungsproducte in fassbarer Form nicht gewonnen werden konnten. Das Natriumsalz des Tribromresorcins ist sehr unbeständig.

Lenze.

Trinitrophenylmalonsäureester, von C. L. Jackson und C. A. Soch (*Amer. Chem. Journ.* 18, 133—141). Entgegen den Angaben von Dittrich ist es Verff. leicht gelungen, den Pikrylmalonsäureester, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (Schmp. 58°) durch Einwirkung einer conc. Lösung von Pikrylchlorid in Benzol auf eine alkohol. Lösung von Natriummalonsäureester darzustellen. Brom bildet damit Pikrylbrommalonsäureester vom Schmp. 85—86°. Bromdinitrophenylmalonester wird durch überschüssiges Br in Bromdinitrophenylbrommalonester (Schmp. 72—73°) umgewandelt.

Lenze.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Sulfaminbenzoësäure, von J. Remsen, R. N. Hartman und A. M. Muckenfuss (*Amer. Chem. Journ.* 18, 150—170). *p*-Sulfaminbenzoësäure und PCl_5 gaben bei 70° das Product $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COCl} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{N} : \text{PCl}_3 \end{matrix}$, Schmp. 82°, das bei 150—200° in *p*-Cyanbenzolsulfochlorid vom Schmp. 111—112° übergeht. Dieses spaltet beim Erhitzen über 200° SO_2 ab und liefert *p*-Chloreyanbenzol. Durch Einwirkung von Wasser, Ammoniak resp. organischen Basen auf das Cyanbenzolsulfochlorid entstehen *p*-Cyanbenzolsulfonsäure, *p*-Cyanbenzolsulfonamid, Schmp. 168—169°, das beim Erhitzen mit H_2O im Rohr *p*-Sulfaminbenzoësäure bildet, und *p*-Cyanbenzolsulfonanilid, Schmp. 112°, das beim Kochen mit NaOH in die Sulfanilidobenzoësäure vom Schmp. 252—253° übergeht; ebenso wurden *o*-, *m*- und *p*-Cyanbenzolsulfonoluid und die entsprechenden Säuren dargestellt. — *p*-Sulfaminbenzoësäure giebt mit PCl_5 bei 250° *p*-Chloreyanbenzol, Schmp. 93—94°.

Lenze.

Beitrag zur Kenntniss der Stereoisomerie des Isonitrosoacetessigesters, von M. Jovitschitsch (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 221—227). Weitere Unterschiede in dem Verhalten des von V. Meyer

entdeckten Isonitrosoacetessigesters und des vom Verf. zuerst dargestellten stereoisomeren Körpers bei Einwirkung von Agentien (besonders Brom) werden mitgeteilt. Lenze.

Ueber das β -Propylnaphtylketon, von G. Perrier (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 322—323). Das von Rousset (s. Referat S. 992) beschriebene Keton ist bereits im Jahre 1894 vom Verf. dargestellt worden. Ueber die nach derselben Methode erhaltenen Benzoylanthracene, das Benzoyl-acetnaphthalin und -fluoren, Butyryldiphenyl, Benzoylreten und einige Ketophenole soll später berichtet werden. Lenze.

Partielle Synthese des Camphers, von A. Haller (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 324—327). Verf. weist darauf hin, dass die von Bredt und Rosenberg (*diese Berichte* 29, Ref. 19) angegebene Reaction bereits von ihm in einer älteren Arbeit (1887) angewandt worden ist. Lenze.

Ueber einen Farbstoff aus Dibromgallussäure, von A. Biérix (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 235—236). Leitet man Luft in die mit überschüssigem Ammoniak versetzte wässrige Lösung von Dibromgallussäure ein und dampft die braune Flüssigkeit ein, so wird als Rückstand das Ammonsalz des Farbstoffes erhalten. Letzterer färbt Wolle und Seide braun. Lenze.

Ueber einige den Fuchsinen und amidirten Carbinolen eigene Reactionen, von A. Rosenstiehl (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 327—330). Verf. wendet sich in der Abhandlung gegen die Ausführungen von Prud'homme betreffend die Constitution des Patentblaus und sucht nachzuweisen, dass einige Eigenschaften, welche Prud'homme als besonders kennzeichnend für Fuch sine betrachtet, allgemeiner Natur sind. Lenze.

Untersuchungen über amerikanisches Petroleum. Chemie des Petroleums aus dem Berea grit, von C. F. Mabery und O. C. Dunn (*Amer. Chem. Journ.* 18, 215—236). In der üblichen Weise wurde das Rohöl der fractionirten Destillation unterworfen und die einzelnen Fractionen eingehend untersucht. Durch mehrmalige Wiederholung der Destillation konnten Verf. ein constant bei 162—163° siedendes Oel isoliren, aus dem sich Mesitylen in Form von Mesitylenschwefelsäure abscheiden liess. Der Rückstand hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{22}$ und $d_{20} = 0.7475$. In einem bei 174—175° siedenden Product wurde Cumol (Bildung von Trinitropseudocumol) nachgewiesen; bezüglich der Zusammensetzung gilt dasselbe wie vorher, d_{20} schwankte zwischen 0.75 und 0.76 (das Oel ist scheinbar noch nicht rein); eine 3. Fraction vom Sdp. 195° hatte ungefähr die Zusammensetzung $C_{11}H_{24}$ und $d_{20} = 0.761—0.769$, eine vierte vom Sdp. 215° $C_{12}H_{26}$ und $d = 0.7746$. Alle Fractionen enthielten kleine Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe. — Weitere

Mittheilungen über diesen Gegenstand werden vom Verf. in Aussicht gestellt.

Lenze.

Einige Derivate des unsymmetrischen Tribrombenzols, von C. L. Jackson und F. B. Gallivan (*Amer. Chem. Journ.* 18, 238 bis 252). Tribrombenzol (1:2:4) vom Schmp. 44° (dargestellt aus Dibromacetanilid) geht mit Salpetersäure in das bei 135° schmelzende Tribromdinitrobenzol (Br:Br:NO₂:Br:NO₂ = 1:2:3:4:5) über, welches mittels Zinn und Salzsäure zu Monobromphenylen-diamin vom Schmp. $93-94^{\circ}$ reducirt und mit Anilin in Bromdianilidodinitrobenzol vom Schmp. $191-192^{\circ}$ umgewandelt wird. Das an Stelle 1 befindliche Br-Atom, welches zu beiden Nitrogruppen in *m*-Stellung steht, ist nicht substituirt. Mit Natriumäthylat entsteht aus dem Tribromdinitrobenzol Bromdinitroresorcin vom Schmp. 67° (Br in *m*-Stellung zu den Nitrogruppen) und Tribromresorcin-diäthyläther vom Schmp. 158° (Trinitrotribrombenzol giebt Trinitrochloroglucintriäthyläther und Tribromnitroresorcin-diäthyläther). — Für die 4 Bromatome des bei 175° schmelzenden Tetrabrombenzols ermittelten Verff. die Stellung 1, 2, 4, 5, indem sie Tribromnitrobenzol sowohl durch directe Bromirung in das bei 175° schmelzende Tetrabrombenzol umwandelten, als auch durch Reduction das entspr. Tribromanilin herstellten, welches sie über die Diazverbindung in das Tetrabromderivat überführten. Tribromanilin (Br:Br:Br:NH₂ = 1:2:4:5) schmilzt bei 80° .

Lenze.

Acetylcyanessigsäureäthylester bildet nach Held (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 342—343) mit Ammoniak Amidoacetylcyanessigsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH} < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, und eine andere Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, von welcher einige Derivate beschrieben werden.

Lenze.

Borneolsuccinat, von Minguin (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 344). Wenn man Borneolsuccinat fractionirt krystallisirt, so zeigen die einzelnen Fractionen verschiedenen Schmelzpunkt und verschiedenes Drehungsvermögen. Oxydirt man das Succinat mit Chromsäure und verseift den zurückgebliebenen Ester, so erhält man ein Borneol mit $[\alpha]_{\text{D}} = +36^{\circ}$; aus dem Acetat entsteht in analoger Weise ein Borneol mit dem Drehungsvermögen $+35^{\circ}$. — Verf. folgert aus seinen Beobachtungen, dass die β -Ester sich leichter lösen, niedriger schmelzen und sich schneller oxydiren, als die α -Derivate.

Lenze.

Ueber Geranylchlorid, von A. Reychler (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 364—366). Das Chlorid des Geraniols konnte durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf letzteres nicht erhalten werden, vielmehr entstand eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$. Als diese der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde, konnte

aus einer der erhaltenen Fractionen ein Product gewonnen werden, das bei Behandlung mit alkoholischem Kali eine Substanz von der Zusammensetzung des Geraniols gab, deren sonstige Eigenschaften indess nicht mit denen des Geraniols übereinstimmten. Lenze.

Einwirkung von Dibrompropen auf Cyankalium, von R. Lespieau (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 390). Dibrompropen und Cyankalium reagiren in wässriger Lösung unter Bildung eines Nitrils, das zu einer Säure vom Schmp. 58—59° verseift wird, welche vermuthlich die Zusammensetzung $\text{CHBr} : \text{CH} : \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ hat.

Lenze.

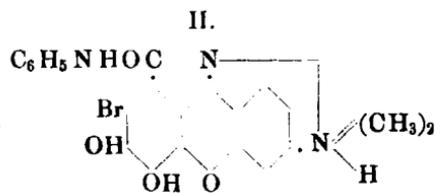
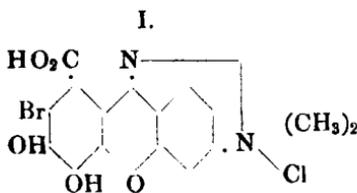
Reduction des Crotonaldehyds, von Charon (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 390). Bei der Reduction des Crotonaldehyds (in essigsaurer Lösung mit Zink-Kupfer) wurden geringe Mengen Butyraldehyd, Crotonalkohol (Sdp. 122—123°) und ein ungesättigtes Glycol ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$) vom Sdp. 122—123° gewonnen.

Lenze.

Reinigen von thiophenhaltigem Benzol, von Haller und Michel (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 390—391). Erhitzt man thiophenhaltiges Benzol mit 0.5—1 pCt. Aluminiumchlorid, wäscht mit Soda und destillirt, so erhält man ein Benzol, das die Isatinreaction nicht mehr giebt und bei Condensationen (mittels Al_2Cl_6) insofern ein besseres Verhalten als das ungereinigte Product zeigt, als keine harzigen Producte erhalten wurden. Beim Erhitzen des gereinigten Benzols mit Schwefelsäure trat keine Schwärzung ein.

Lenze.

Einwirkung des Nitrosodimethylanilins auf einige Bromderivate der Gallussäure, von A. Biétrex (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 404—408). 1 Mol. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und 1 Mol. Dibromgallussäure in Methylalkohol reagiren bei längerem Erhitzen unter Bildung eines Farbstoffes (I), der sich mit blauer Farbe in Wasser und Alkohol löst und auf Zusatz von Säure oder Alkali dieselbe nicht ändert. Der mit Dibromgallussäuremethylester auf dieselbe Weise gewonnene Farbstoff giebt violette, durch Säurezusatz in Roth übergehende Lösungen, der mit Dibromgallanilid erhaltene (II) löst sich mit blauvioletter Farbe, welche auf Zusatz von Säure ebenfalls in Roth übergeht.



Lenze.

Ueber die Zusammensetzung von Holzgummi, von S. W. Johnson (*Amer. Chem. Journ.* 18, 214—222.) Nach älteren Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzgummis kommt demselben die Formel $C_6 H_{10} O_3$ zu. Verf. ermittelte für das aus Korn und Reis gewonnene Xylan die Zusammensetzung $C_5 H_8 O_4$, für das aus *betula alba* erhaltene $C_4 H_6 O_3$ und für das aus *Phytelephas* bereitete Mannan $C_6 H_{10} O_3$. Die Substanzen waren längere Zeit im Vacuum bei 112° getrocknet.

Lenze.

Superhaloide des Caffeins, von M. Gomberg (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 347—377.) In der Abhandlung wird eine Anzahl von Superhaloïden von Caffeïn, Chlor- und Bromcaffeïn beschrieben. Aus den Untersuchungsergebnissen zieht Verf. die Schlussfolgerung, dass sich Superjodide organischer Basen nicht nur aus den jodwasserstoffsäuren, sondern aus den brom- und chlorwasserstoffsäuren Salzen darstellen lassen; dass die Beständigkeit der Superhaloïde durch das betr. Halogen bedingt ist, indem mit der Flüchtigkeit des Halogens die Stabilität abnimmt; dass die Anzahl der in die Verbindung eintretenden Halogenatome keine Schlüsse auf die Stärke der Base gestattet und dass von den Basen, welche Superjodide bilden auch die analogen Superbromide darstellbar sind.

Lenze

Physiologische Chemie.

Ueber die Eiweissstoffe der Milch und die Methoden ihrer Trennung, von A. Schlossmann (*Z. physiol. Chem.* 22, 197—226). Die schwankenden Angaben über den Eiweissgehalt der Milch veranlassen Verf., die von den verschiedenen Autoren verwandten Bestimmungsmethoden einer eingehenden und zum Theil experimentellen Kritik zu unterziehen. Von allen vorhandenen Methoden liefert nach Verf. die Bestimmung des Gesamtstickstoffs und die Multiplication der gefundenen Werthe mit einem, für jede Milchsorte verschiedenen Factor die genauesten Resultate, jedoch ist diese Methode ungeeignet zur Bestimmung der einzelnen Eiweisskörper der Milch. Verf. bestätigt das Vorhandensein dreier Eiweisskörper in der Milch, nämlich Caseïn, Albumin und Globulin. Die beiden letzteren fasst er unter dem Namen »wasserlösliches Eiweiss« zusammen und glaubt, beiden die gleiche Rolle bei der Ernährung von Säuglingen zuschreiben zu können. Die Wichtigkeit des Vorhandenseins dieser löslichen Eiweissstoffe in der Milch betonte bereits Lehmann und Verf. sieht in der genauen