

grünen Niederschlag absetzt, welcher Fe, Mn, S und C enthält. Dieser Gehalt von Fe, Mn und C ist nach Verf. auf die Gegenwart einer flüchtigen Verbindung im  $H_2S$  zurückzuführen (möglicherweise Eisen- oder Mangan-tetracarbonylverbindung).

Lenze.

**Darstellung arsenfreier Salzsäure**, aus Kochsalz und roher  $H_2SO_4$  von der üblichen Concentration gelingt nach G. Friesse (*Chem. Ind.* 19, 487) unter Zuhilfenahme der gebräuchlichen Apparate mit Leichtigkeit, wenn das entwickelte Gas genügend mit kochendem Wasser bezw. Wasserdampf gewaschen wird und in Berührung bleibt.

Lenze.

**Quecksilberperchlorate**, von M. Chikashigé (*Journ. of the College of Science, Imper. Univ., Japan* 1895, 77—84). Mercuriperchlorat,  $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ , wurde in rechtwinkligen Prismen erhalten beim Sättigen von Ueberchlorsäure mit  $HgO$ . Schmp.  $34^0$  unter Zers. Es ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Das basische Perchlorat,  $Hg_2O_2(ClO_4)_2$ , entsteht durch Zersetzung des ersteren und Verjagen des Wassers und der freien Säure bei  $150^0$ . Durch  $H_2O$  wird dieses in Perchlorat und  $HgO$  gespalten. Beim Schütteln der Lösung des Mercuriperchlorats mit Quecksilber entsteht Mercuroperchlorat,  $(HgClO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ , das beim Erhitzen Zersetzung erleidet, unter Bildung von basischen Oxyd- und Oxydulsalzen.

Lenze.

---

## Organische Chemie.

**Neue Untersuchungen über die Zersetzung der Zuckerarten unter dem Einfluss der Säuren und insbesondere über die Bildung der Kohlensäure**, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 123, 567—580). Die Umwandlung von Zucker und Kohlehydraten in Kohlensäure auf nassem Wege hat längst das Interesse auf sich gelenkt mit Rücksicht auf die vegetabilische und animalische Respiration, wie auch auf die Gährung und endlich auf die Constitution der Zuckerarten. Aus diesem Grunde sind frühere Untersuchungen über die Bildung von Kohlensäure durch rein chemische Einwirkung der verdünnten Säuren auf Kohlehydrate wieder aufgenommen und auf Feststellung der Bedingungen ausgedehnt worden, unter welchen sich einerseits Humussäure, andererseits Lävulinsäure und Ameisensäure bilden. Die Versuche haben darin bestanden, die Einwirkung von mehr oder weniger verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Dextrose, Lävulose, Galactose und Maltose zu

studiren, und zwar einerseits bei 100° in zugeschmolzenen, evacuirten Röhren, um die flüchtigen Zersetzungsproducte bestimmen zu können, andererseits in offenen Kolben, die im Oelbade erhitzt wurden, und theils mit Rückflusskühler, theils mit absteigendem Kühler verbunden waren. Von den Resultaten der ausgedehnten Versuche seien kurz folgende angeführt: Durch Erhitzen von 3.349 Glucose mit 16.78 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 19.5 Wasser auf 100° in geschlossenem Rohr wurden erhalten:

	nach 115 Std.	nach 168 Std.	nach 644 Std.
(In Procenten der angewandten Glucose ausgedrückt)			
Kohlensäure . . . . .	1.47	1.40	2.07
Kohlenoxyd . . . . .	0.17	0.59	1.19
Ameisensäure . . . . .	6.65	10.70 (?)	11.90
Lävulinsäure . . . . .	20.70	37.10	39.88
Humussäure (C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> ) . . . . .	16.90	23.10	23.60
Unveränderte Glucose . . . . .	12.10	0	0

Bei der im langsamen Wasserstoffstrom ausgeführten Destillation von 5 g Glucose mit 61.8 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 200 ccm Wasser, unter beständigem Ersatz des abdestillirten Wassers, aus einem im Oelbad erhitzten Kolben während 278 Stunden wurden erhalten:

(in Procenten der angewandten Glucose ausgedrückt)

Kohlensäure 9.3, Ameisensäure u. analoge Säuren 8.9, Humussäure 9.6, Furfurol 0.43.

Gegenüber dem vorher angeführten Versuch fällt hier die verhältnissmässig grosse Menge Kohlensäure auf, die, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, nicht auf eine Zersetzung zunächst entstandener Lävulinsäure zurückzuführen ist. Bezüglich der weiteren Versuche und der an die Versuche sich anschliessenden Betrachtungen sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

Täuber.

Untersuchungen über die Arabinose, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 123, 625—631). Anschliessend an ihre Untersuchungen über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Glucosen (siehe vorstehendes Referat) haben Verff. nun auch die Arabinose, den typischen Repräsentanten der Pentosen, in der gleichen Richtung studirt. Insbesondere wurde die Einwirkung von reinem Wasser und von Säuren verschiedener Concentration auf Arabinose und auf das aus der Arabinose unter dem Einfluss verdünnter Säuren stets entstehende Furfurol untersucht. Beim Kochen von Arabinose mit Wasser findet keine Umwandlung in Furfurol statt, wohl aber, wenn man die Arabinose im geschlossenen Rohr mit Wasser unter Druck erhitzt. Fünfstündiges Erhitzen auf 200° bewirkt die Bildung von etwa 50 pCt. der Theorie an Furfurol. Die Einwirkung verdünnter Säuren auf Arabinose findet in drei Richtungen statt: 1) Bildung reichlicher Mengen Furfurol bei der Destillation, während die Glucosen hierbei

nur wenig Furfurol liefern. 2) Bildung von Humussäure, besonders in geschlossenen Gefässen. Die Bildung der Humussäure vollzieht sich hier viel leichter als bei den Glucosen. 3) Langsame Bildung von Kohlensäure, besonders bei langsamer Destillation. In dieser Beziehung verhält sich die Arabinose ganz wie die Glucosen. Täuber.

**Studien über die Terpene und verwandte Verbindungen.**  
**Notiz über die Ketopinensäure, ein Oxydationsproduct des aus Pinen erhaltenen, festen Hydrochlorids (Chlorcamphydren),** von H. E. Armstrong (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1397—1402). Durch 48 stündige Einwirkung stärkster Salpetersäure auf das aus Pinen und Chlorwasserstoff erhaltene feste Hydrochlorid, für welches Verf. den Namen Chlorcamphydren vorschlägt, bei 20° wird eine neue Säure erhalten, die als Ketopinensäure bezeichnet wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{10}H_{14}O_3$ ; sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Tafeln vom Schmp. 234° (uncorr.), ist in Wasser und in Petroläther schwer, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether und Essigäther leicht löslich. Das Calciumsalz der Ketopinensäure ist in Wasser ziemlich schwer löslich und zwar in der Wärme ebenso schwer wie in der Kälte. Die Säure ist optisch inactiv. Der Methyläther schmilzt bei 28°. In essigsaurer Lösung reagirt die Ketopinensäure mit Phenylhydrazin unter Bildung eines bei 146° schmelzenden Hydrazons. Mit Hydroxylamin entsteht ein bei 216° schmelzendes Oxim. Täuber.

**Die Verbindungen natürlicher, gelber Farbstoffe mit Säuren.** [Theil II.], von A. G. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1439—1447). Praktische Versuche haben ergeben, dass die Keton- und Anthrachinonfarbstoffe sich nicht mit Mineralsäuren verbinden, ebenso haben sich die bisher untersuchten Xanthonfarbstoffe unfähig erwiesen, mit Mineralsäuren krystallisirte Verbindungen einzugehen; dagegen verbinden sich alle Repräsentanten der Quercetingruppe, mit einziger Ausnahme des Chrysin, mit Säuren. Die Methyläther des Quercetins reagiren nur mit Schwefelsäure, die Bromsubstitutionsproducte des Quercetins und des Morins geben keine Säureverbindungen. Verf. schliesst an diese thatsächlichen Beobachtungen theoretische Betrachtungen über die Constitution jener Säureverbindungen von natürlichen Farbstoffen an, gelangt indessen noch nicht zu einer bestimmten Ansicht. Täuber.

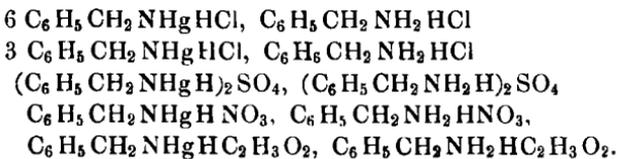
**Studien über Citrazinsäure** [Theil IV.], von W. J. Sell (*Journ. Chem. Soc.* 69, 1447—1451). Durch Anwendung der Tiemann-Reimer'schen Reaction auf die Citrazinsäure, wurde der von dieser

Säure abgeleitete Monoaldehyd,  $N \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{CHO} \end{array} . \text{COOH}$ , erhalten. Die

Verbindung krystallisirt in schwach gelblichen Nadelchen, die in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Aceton löslich sind und die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Di-Natriumsalz krystallisirt aus einer in der Wärme gesättigten Lösung mit 2 Mol.  $H_2O$ , aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung bei stärkerem Abkühlen mit 5 Mol.  $H_2O$ . Mit Hydroxylamin reagirt die Aldehydcarbonsäure unter Bildung eines Oxims, das in blassgelblichen Nadelchen mit 1 Mol.  $H_2O$  krystallisirt; mit Phenylhydrazin entsteht in essigsaurer Lösung das Phenylhydrazinsalz des Hydrazons. Dasselbe entsteht bereits bei gewöhnlicher Temperatur und bildet lange, gelbe Nadeln.

Täuber.

**Hydrat und Salze des Merkuriobenzylammoniums**, von L. Pesci (*Gazz. Chim.* 26, 2, 54—75). Das Benzylamin giebt gleich anderen Aminen (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 113 und 617) leicht Merkurammoniumverbindungen; doch tritt hier das Quecksilber nur für den Wasserstoff der Amidogruppe ein, und greift nicht wie bei den eigentlichen aromatischen Aminen auch in den Benzolkern ein. Behandelt man Quecksilbersalze mit Benzylamin, so entstehen stets, ähnlich wie durch Ammoniak Doppelsalze des Merkuriobenzylammoniums mit solchen des Benzylamins. So wurden erhalten:



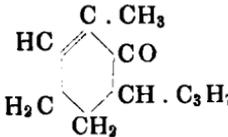
Die beiden letzten Salze lassen sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Das Sulfat ist vollkommen unlöslich. Das erste der aufgeführten Doppelchloride wird durch verdünnte Kalilauge in reines Merkuriobenzylammoniumchlorid, ein amorphes Pulver, verwandelt, durch kochendes Wasser aber in das dreifache Salz:  $C_6H_5CH_2NHgHCl$ ,  $C_6H_5CH_2NH_2HCl$ ,  $HgCl_2$  übergeführt. Das reine Merkuriobenzylammoniumsulfat, ein amorpher Niederschlag, entsteht, wenn man zu einer wässrigen Lösung zweier Molekeln des oben genannten Doppelacetats eine Molekel Natriumsulfat hinzufügt. Durch Barytwasser wird es in Merkuriobenzylammoniumhydrat verwandelt, welches in Wasser löslich, aber nicht in fester Form zu gewinnen ist; schon in seiner Lösung wird es theilweise in Quecksilberoxyd und freies Benzylamin gespalten; im übrigen zeigt es das chemische Verhalten anderer Merkurammoniumbasen.

Foerster.

**Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Campheroxim. III**, von A. Angeli und E. Rimini (*Gazz. Chim.* 26, 2, 34—45). Verff. haben die Umsetzungen der früher (*diese Be-*

richte 28, Ref. 618 und 29, Ref. 301) von ihnen beschriebenen Einwirkungsproducte der salpetrigen Säure auf Campheroxim näher untersucht. Sie stellen das Campheroxim in der Weise dar, dass sie in einem 4—5 l fassenden Kolben 175—200 g Campher, 600 ccm Spiritus, 100 g Hydroxylaminchlorhydrat und 140 g Aetznatron allmählich zum Sieden erhitzen, 4 Stunden kochen, dann den Alkohol fast gänzlich abdestilliren und durch Zusatz einiger Liter Wasser das Campheroxim zur Abscheidung bringen; eine weitere Menge desselben fällt aus, wenn man die Mutterlange neutralisirt. 75 g des Campheroxims werden nun in mässig verdünnter Salzsäure gelöst und unter Umrühren eine concentrirte wässrige Lösung von 35 g Natriumnitrit zugesetzt. Es erscheint an der Oberfläche eine bald erstarrende, grüne Oelschicht; durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Pernitrosocampher,  $C_{10}H_{16}N_2O_2$ , in schönen Krystallen vom Schmp.  $43^{\circ}$ . Trägt man 10 g von diesem langsam und unter Umrühren in 120 g durch Eis gekühlte concentrirte Schwefelsäure ein, so entweicht Stickoxydul, und es entsteht nach der Gleichung  $C_{10}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O + N_2O$ , Isocampher; man giesst die schwefelsaure Lösung auf Eis, schüttelt mit Aether aus, treibt das von diesem aufgenommene Oel mit Wasserdampf über und fraktionirt nach Ausäthern des Destillats das erhaltene Oel unter vermindertem Druck. Der Isocampher condensirt sich in alkalischer Lösung nicht mit Benzaldehyd; er giebt ein Oxim vom Schmp.  $106^{\circ}$ , welches durch kochende verdünnte Schwefelsäure wieder sehr reinen Isocampher liefert, sowie ein Semicarbazon vom Schmp.  $215^{\circ}$ . Lässt man langsam Acetylchlorid in ein Gemenge von Isocampher und Amylnitrit eintropfen, so erfolgt Anlagerung von 1 Mol. Nitrosylchlorid, und es entsteht die bei  $120—121^{\circ}$  schmelzende Verbindung  $C_{10}H_{16}NO_2Cl$ . Durch Reduction mit Natrium und Alkohol wird Isocampher in ein lavendelartig riechendes Oel verwandelt, welches wahrscheinlich Tetrahydroisocampher ist, aber, da es beim Desilliren sich zersetzt, nicht genügend gereinigt werden konnte. Durch Chromsäuremischung geht es in das Keton, den Dihydroisocampher über, ein fruchtartig riechendes Oel, welches in Gestalt seines Semicarbazons vom Schmp.  $162^{\circ}$  zur Analyse gelangte, und bei etwa  $203^{\circ}$  siedet. Vom Isocampher unterscheidet sich dieses Reductionsproduct dadurch, dass es im Gegensatz zu jenem eine krystallisirte Bisulfitverbindung giebt; von den bisher bekannten Isomeren von der Formel  $C_{10}H_{18}O$  ist der Dihydroisocampher verschieden. Dies ganze Verhalten zeigt, dass im Isocampher eine doppelte Bindung vorliegt. Oxydirt man ihn mit alkalischem Permanganat, so erhält man eine aus heissem Wasser krystallisirende Säure,  $C_8H_{14}O_4$ , vom Schmp.  $96^{\circ}$ , deren Affinitätsconstante derjenigen der Glutarsäuren naheliegt. Durch einstündiges Kochen mit Acetylchlorid geht die Säure in ihr aus Petroleumäther und Benzol

in langen, sehr dünnen Nadeln krystallisirendes Anhydrid (Schmp. 60°) über. Da sie durch Chromsäuremischung in Bernsteinsäure übergeht, so sprechen Verff. sie als  $\alpha$ -Propylglutarsäure an. Sie halten es nach diesen Umwandlungen für am meisten wahrscheinlich, dass ihr

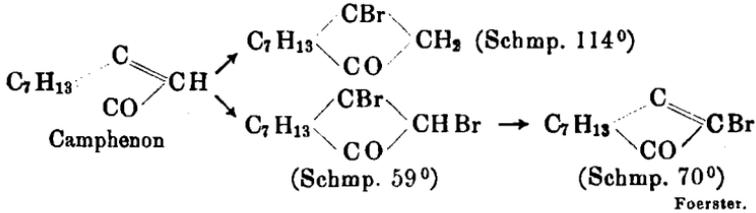
die Formel  zukommt, in welcher noch zu ent-

scheiden wäre, ob es sich um die Normal- oder die Isopropylgruppe handelt.

Foerster.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Campher-oxim. IV., von A. Angeli und E. Rimini (*Gazz. Chim.* 26, 2, 45—54). Pernitrosocampher (vergl. das vorangeh. Ref.) wird von Brom sehr heftig angegriffen. Löst man ihn aber in gut gekühltem Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist und fügt nun 1 Gramm-atom Brom hinzu, so entsteht der aus Petroleumäther in langen Nadeln krystallisirende Brompernitrosocampher (Schmp. 114°). Durch verdünntes alkoholisches Alkali geht er in ein Isomeres vom Schmp. 67° über. Beide, besonders aber das letztere, werden durch conc. Schwefelsäure unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Stickoxydul angegriffen und nach der Gleichung  $C_{10}H_{15}BrN_2O_2 = C_{10}H_{14}O + HBr + N_2O$  in ein neues Keton, Isocamphenon, verwandelt, welches aus Petroleumäther in angenehm riechenden Krystallen vom Schmp. 92° anschießt und ein bei 170° schmelzendes Oxim giebt. — Pernitrosocamphenon,  $C_{10}H_{14}N_2O_2$ , addirt, in Chloroform gelöst, sehr leicht Brom und giebt die aus Petroleumäther in grossen Krystallen zu erhaltende Verbindung  $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2$  vom Schmp. 133°. — Bei dieser Gelegenheit werden noch einige Bromabkömmlinge des Camphenons besprochen. Dieses addirt bei mehr-tägiger Berührung mit einer Auflösung von Bromwasserstoff in Eisessig 1 Mol. HBr und giebt einen Bromcampher, welcher aus Petroleumäther in glänzenden Nadeln vom Schmp. 114° krystallisirt und durch Alkalien wieder in Camphenon zurückverwandelt wird. Camphenon addirt auch 1 Mol. Br<sub>2</sub> und giebt die in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Verbindung  $C_{10}H_{14}Br_2O$  vom Schmp. 58—59°. Vom gewöhnlichen Dibromcampher unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali. Während jener dadurch langsam unter Bildung von Bromkalium in gewöhnlichen Monobromcampher umgewandelt wird, geht der neue isomere Dibromcampher dadurch sofort in Bromcamphenon,  $C_{10}H_{13}BrO$ , über, welcher, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und aus Petroleumäther umkrystallisirt, grosse, glänzende Krystalle vom Schmp. 70° bildet. Diese zeigen, wenn sie unter der Mutterlauge

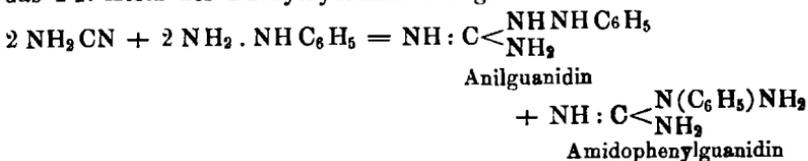
eine gewisse Grösse erlangt haben, eigenthümliche Bewegungserscheinungen. Die Constitution der letztgenannten Verbindungen dürfte durch folgende Formeln wiedergegeben sein:



**Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige Oxime der Campherreihe**, von A. Angeli und E. Rimini (*Gazz. Chim.* 26, 2, 228—230). Aehnlich wie das Oxim des Camphers (vergl. d. vorang. Ref.) giebt auch dasjenige des Menthons mit salpetriger Säure eine Verbindung, welche mit conc. Schwefelsäure unter Gasentwicklung reagirt. Hier sind die neuen Verbindungen sehr veränderlich; besser zu handhaben sind die vom Oxim des Fenchons sich ableitenden, dessen Pernitrosoverbindung durch Schwefelsäure in Isocampher übergeht. Hierdurch erfährt die Auffassung des Isocamphers als eines Abkömmlings des Metacymols ihre Bestätigung. Foerster.

**Ammoniakalische Gährung der Harnsäure**, von F. und L. Sestini (*Gazz. Chim.* 26, 2, 92). Verff. weisen darauf hin, dass Gérard (*diese Berichte* 29, Ref. 519) die schon vor Jahren von ihnen beobachtete Umwandlung der Harnsäure durch Mikroorganismen als neu beschrieben hat, obgleich ihre darauf bezüglichen Mittheilungen in die hauptsächlichsten chemischen Zeitschriften (vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 331) übergegangen sind. Foerster.

**Untersuchungen über das Guanidin. V. Neue Abkömmlinge des Amidoguanidins**, von G. Pellizzari (*Gazz. Chim.* 26, 2, 179—193). Bei der Behandlung von Cyanamid mit Phenylhydrazin (*diese Berichte* 24, Ref. 399 und 27, Ref. 582) erhält man nur etwa 50 v. H. der theoretischen Ausbeute an Anilguanidin. Es hat sich gezeigt, dass dies daher rührt, dass nebenher, etwa in gleicher Menge wie jenes, noch eine isomere Verbindung entsteht, das Amidophenylguanidin, in welchem zum Unterschiede von dem bisher bekannten Verlaufe des Vorganges die Anlagerung des Cyanamids an das 2 N-Atom des Phenylhydrazins erfolgt ist:



Da in der neuen Verbindung die Amidogruppe des Phenylhydrazins noch frei ist, so vermag sie sich mit Aldehyden zu condensiren, und

darauf hin kann man sie leicht abscheiden. Hat man aus der Reaktionsflüssigkeit durch Eindampfen das salzsaure Anilguanidin abgeschieden, so hinterbleibt ein Rückstand, dessen wässrige Lösung beim Umschütteln reichlich Benzaldehyd aufnimmt; fügt man nun Alkalinitrat zur Lösung hinzu, so krystallisirt das Nitrat des entstandenen Benzylidenamidophenylguanidins aus, welches aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp.  $219^{\circ}$  anschiesst. Das entsprechende Pikrat bildet Nadeln vom Schmp.  $242^{\circ}$ , das Chloroplatinat schmilzt bei  $215^{\circ}$ . Das freie Benzylidenamidophenylguanidin wird durch Kalilauge abgeschieden, durch Ausäthern aufgenommen, und bildet dann nach vorsichtigem Abdampfen des Aethers grosse Krystalle vom Schmp.  $133^{\circ}$ ; es ist sehr löslich und leicht veränderlich; durch heisse Kalilauge wird Benzylidenphenylhydrazin abgespalten. Die sauren Lösungen der Base spalten beim Kochen Benzaldehyd ab, dessen völliges Austreiben allerdings viel Zeit verlangt. Das Nitrat giebt bei dieser Behandlung salpetersaures Amidophenylguanidin, welches durch Alkohol aus der zur Trockne verdampften Lösung aufgenommen wird und in grossen monoklinen Prismen ( $a:b:c = 0.5065:1:0.2567$ ,  $\beta = 85^{\circ}47'$ ) vom Schmp.  $143^{\circ}$  krystallisirt, auch das entsprechende Pikrat (Schmp.  $179^{\circ}$ ) und Chloroplatinat krystallisiren gut; die freie Base ist ein fester, sehr löslicher Körper, zieht Kohlensäure an und reducirt Fehling'sche Lösung. Vom Anilguanidin unterscheidet es sich dadurch, dass dessen Pikrat bei  $193^{\circ}$  schmilzt, sein Nitrat Nadeln vom Schmp.  $178^{\circ}$  bildet, und dass dieses mit Kupfernitrat und Natriumacetat keine violette Verbindung bildet, während das Amidophenylguanidinnitrat dabei schöne violette Krystalle,  $(C_7H_7N_4)_2Cu(NO_3H)_2 + ? H_2O$ , bildet, welche aus Wasser umkrystallisirt werden können; hierdurch zeigt sich auch, dass 2  $NH_2$ -Gruppen in der Verbindung sind (vergl. Schiff, *diese Berichte* 28, 298). Vollkommen ähnliche Verbindungen wie die vorbeschriebenen aus Phenylhydrazin erhaltenen lassen sich auch aus *p*-Tolylhydrazin darstellen. Das Benzyliden-*p*-tolylguanidinnitrat bildet bei  $214^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzende, kleine monokline Prismen ( $a:b:c = 1.1659:1:0.8851$ ,  $\beta = 62^{\circ}24'$ ), das Pikrat Nadeln vom Schmp.  $218^{\circ}$ . Das Nitrat des Amido-*p*-tolylguanidins schmilzt bei  $110^{\circ}$  und giebt mit Kupfernitrat und Natriumacetat wieder eine in Nadeln krystallisirende, violette Kupferverbindung.

Foster.

**Ueber Abkömmlinge des Malonitrits und seine Reduction,** von G. Errera und E. Bertè (*Gazz. Chim.* 26, 2, 220–228). Dialkylierte Cyanoacetamide (*diese Berichte* 29, Ref. 517) lassen sich durch Erhitzen mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphor-pentoxyd recht glatt in dialkylierte Malonitrile verwandeln, welche man durch Ausfällen mit Wasser von der Phosphorsäure der Schmelze

trennen oder durch Wasserdampf abblasen kann. Auf diese Weise wurden dargestellt: Dibenzylmalonitril, glänzende Blätter vom Schmp. 130°, Sdp. 360°; Dipropylmalonitril, aus Petroleumäther in grossen Krystallen vom Schmp. 46–47° und Sdp. 223.5° anschliessend; Diäthylmalonitril, Schmp. 44–45°, Sdp. 195–195.5°, Dimethylmalonitril, dünne Nadeln vom Schmp. 31–32°, Sdp. 169.5°; die beiden letzten Verbindungen besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine erhebliche Flüchtigkeit. Durch Reduction hofften Verff., aus diesen Dinitrilen zu substituirten Diaminen zu gelangen, doch verläuft der Vorgang anders; Dibenzylmalonitril wird unter dem Einfluss von Natrium und Alkohol nur theilweise reducirt, und zwar unter Abspaltung einer Cyangruppe in Gestalt von Cyanatrium zu  $\beta$ -Dibenzyläthylamin  $(C_6H_5CH_2)_2C(CN)_2 + 3H_2 + C_2H_5ONa = (C_6H_5CH_2)_2CHCH_2NH_2 + NaCN + C_2H_5OH$ . Daneben erfolgt aber auch Rückbildung des Dibenzylcyanacetamid und gleichzeitig entsteht unter Cyanabspaltung das Amid der Dibenzylessigsäure (*diese Berichte* 21, 1328). Säuert man die diese Körper enthaltende Reactionsflüssigkeit mit Salzsäure an, so werden diese beiden letzteren Verbindungen gefällt und lassen sich durch Ausäthern entfernen. In der Lösung bleibt das Chlorhydrat des  $\beta$ -Dibenzyläthylamins, welches lange, seideglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 189–190° bildet; die freie Base ist ein in Wasser unlösliches, ammoniakalisch riechendes Oel, welches auch aus Dibenzylacetnitril (*diese Berichte* 25, 3028) durch Natrium und Alkohol dargestellt werden kann und, obgleich primäre Base, die Isonitrilreaction nicht giebt. Ihr Chloroplatinat bildet glänzende Blättchen, welche bei 216–218° unter Zersetzung schmelzen.

Foerster.

**Reduction des Dipropylmalonitrils**, von G. Errera (*Gazz. Chim.* 26, 2, 244–248). Dipropylmalonitril verhält sich bei der Reduction mit Alkohol und Natrium entsprechend dem Dibenzylmalonitril (vergl. das vorangehende Referat), d. h. es entsteht unter Bildung von Cyannatrium, Dipropylacetamid neben Dipropyläthylamin. Um beide Körper zu trennen, bläst man nach vollendeter Reaction die erhaltene Lösung mit Wasserdampf ab. Das Dipropylacetamid bleibt zurück; es krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 123–124°. Aus dem Destillat gewinnt man das  $\beta$ -Dipropyläthylamin, indem man mit Salzsäure eindampft und dann die Base mit Kali abscheidet und fractionirt. Sie bildet ein nach Zwiebeln riechendes Oel vom Sdp. 167°; ihr Chlorhydrat ist sehr leicht löslich, das Chloroplatinat krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 211°, die Benzoylverbindung wird durch vorsichtigen Wasserzusatz aus ihrer alkoholischen Lösung in Nadelchen vom Schmp. 66–67° abgeschieden.

Foerster.

**Einige neue Abkömmlinge des Veratrols**, von A. de Gaspari (*Gazz. Chim.* 26, 2, 230—236). Löst man 1 Mol. Veratrol in Essigsäure und führt 1 Mol. Brom mit Hilfe eines langsamen Luftstromes in Dampfform hinzu, so gelangt man zu dem bisher unbekanntem Monobromveratrol, welches von Spuren der Dibromverbindung durch zweimalige Destillation im Dampfstrom befreit wird. Es ist eine angenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 254.5—256°. Durch Salpetersäure wird sie in ein Mononitrobromveratrol, dünne, sublimierbare Nadeln vom Schmp. 124.5—125°, verwandelt, durch Salpeterschwefelsäure aber in ein Dinitrobromveratrol vom Schmp. 113—114°. Concentrirte Schwefelsäure führt Veratrol langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei Wasserbadhitze in eine Monosulfosäure über, deren Baryum- und Bleisalz mit 3 H<sub>2</sub>O in trimetrischen Blättchen krystallisirt. Die freie Veratrolmonosulfosäure krystallisirt aus Wasser oder Spiritus nur schwierig mit 2 H<sub>2</sub>O in perlmutterglänzenden Blättchen und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Aus ihrem nicht näher untersuchten Chlorid wurden das Amid (Schmp. 136.5—137.5°) und das Anilid (Schmp. 130.5—131.5°) dargestellt, welche beide aus verdünntem Alkohol mit 2 H<sub>2</sub>O in langen Nadeln krystallisiren. Das erstere giebt mit Acetylchlorid eine Acetylverbindung, welche aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 140—141° erhalten wurde. Foerster.

**Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Carbazol. Mono- und Dichlorcarbazol**, von G. Mazzara und M. Lamberti-Zanardi (*Gazz. Chim.* 26, 2, 236—242). Wird eine Lösung von 20 g Carbazol in 250 g Chloroform mit 20 g (etwas mehr als 1 Mol.) Sulfurylchlorid versetzt, so erfolgt eine Wärmeentwicklung, und es entweichen Salzsäure und schweflige Säure. Bringt man die Umsetzung durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende, verjagt das Chloroform und krystallisirt vielfach aus Alkohol, Benzol und Chloroform, so erhält man das entstandene Monochlorcarbazol in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 192—193°, welches eine aus Benzol und Petroleumäther in weissen Nadeln vom Schmp. 124—125° krystallisirende Acetylverbindung giebt. Wirken zwei Molekeln Sulfurylchlorid auf eine Molekel Carbazol ein, so entsteht, ähnlich wie vorher, das aus Chloroform in glänzenden Blättchen vom Schmp. 202—203° anschliessende Dichlorcarbazol, welches, bei 160—180° im Rohr mit Essigsäureanhydrid behandelt, in die aus Chloroform in kleinen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung übergeht. Während somit Sulfurylchlorid auf Carbazol ähnlich wie auf Phenole (*diese Berichte* 28, Ref. 72) chlorirend wirkt, vermag es Benzoylcarbazol nicht zu verändern.

Foerster.

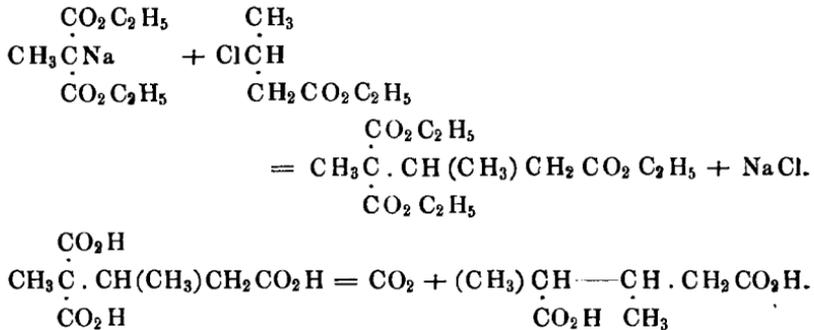
**Untersuchungen über das Gummiguttharz** [I. Mitthlg.], von G. Tassinari (*Gazz. Chim.* 26, 2, 248—256). 40 g mit Alkohol

erschöpften Gummigutharzes wurden mit 10 g Wasser und 30 g Natronhydrat gemischt, in einer Retorte 5 bis 6 Stunden erhitzt. Dabei geht eine Flüssigkeit über, in welcher ein Limonen  $C_{10}H_{16}$  und Methylalkohol aufgefunden werden konnten. Der Destillationsrückstand löst sich in Wasser bis auf eine weisse, flockige Substanz, aus welcher eine krystalline, neutrale Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{20}O_2$  abgeschieden werden konnte. Die alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern eine harzige Masse, der Menge nach etwa  $\frac{2}{3}$  des angewandten Harzes, ab, aus welcher bisher nur durch Destillation mit Zinkstaub ein Gemenge verschiedener Benzolkohlenwasserstoffe abgeschieden werden konnte. Das Filtrat hiervon wurde im luftverdünnten Raum bei möglichst niedriger Temperatur destillirt, wobei Essigsäure überging. Der Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen, der neben Chlornatrium isouvitinsaures Natrium ungelöst liess, während in den Alkohol freie Isouvitinsäure überging. Ausserdem nimmt dieser aber einen fruchtartig riechenden Alkohol auf, welcher auch in kleiner Menge dem schon zu Anfang erhaltenen Limonen beigemischt war. Er bildet, mit Hülfe seiner Bisulfitverbindung gereinigt, eine zwischen 110 und 117° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$ ; er addirt 4 Atome Brom und geht bei der Oxydation mit ammoniakalischem Silberoxyd in eine krystallisirte Säure  $C_{10}H_{16}O_2$  vom Schmp. 103—104° über. Dieser Aldehyd darf daher vielleicht den olefinischen Camphern (*diese Berichte* 24, 201) angereicht werden; er besitzt zumal mit Geraniumaldehyd manche Aehnlichkeit. Dieser Aldehyd und die Isouvitinsäure dürften von den genannten Zersetzungsproducten die primären sein.

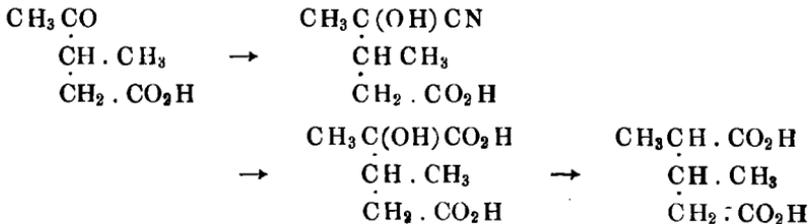
Foerster.

Synthesen in der Reihe der Adipinsäuren, von C. Montemartini (*Gazz. Chim.* 26, 2, 259—290 und *Atti Acc. d. Lincei, Rndet.* 1896, II. Sem., 228—231). Aehnlich wie die Umsetzung alkylirter Malonsäureester mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester nicht nur zur Synthese von Bernsteinsäuren, sondern in Folge Wanderung des Halogens auch von Glutarsäuren führt so gelangt man, wie Verf. schon früher fand (*diese Berichte* 28, Ref. 985), mit Hülfe des  $\gamma$ -Chlorbuttersäureesters zu Adipinsäuren, den sich unter Umständen, wie sich bei weiterer Untersuchung ergab, aber auch Isomere aus der Glutarsäurereihe zugesellen. Natriummalonsäureester und  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester geben nur Adipinsäure. Condensirt man aber  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester mit Monomethylmalonsäureester, so erhält man aus der zunächst hergestellten Tricarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung eine anfangs viscosa Flüssigkeit von der Zusammensetzung einer Methyladipinsäure; bei längerem Verweilen im Vacuum aber krystallisirt der Syrup zum Theil, und es gelingt, ihn in zwei isomere Säuren, eine feste und eine flüssige, zu zerlegen. Die Trennung beider gelingt am besten nach dem von

Auwers zur Scheidung alkylirter Bernsteinsäuren und Glutarsäuren angewandten Verfahren der fractionirten Einwirkung des Acetylchlorids, wobei die flüssige Säure zuletzt angegriffen wird. Die feste Säure ist die  $\alpha$ -Methyldipinsäure (Schmp. 63—64<sup>0</sup>); das flüssige Isomere kann kein Raumisomeres sein, da durch Salzsäure unter Druck sich die Isomeren nicht in einander verwandeln lassen. Es war aber wahrscheinlich, dass hier eine  $\alpha\beta$ -Dimethylglutarsäure vorlag, welche dadurch entstanden gedacht werden kann, dass der  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester bei obigem Vorgang zum Theil wie eine  $\beta$ -Verbindung sich verhalten hat:

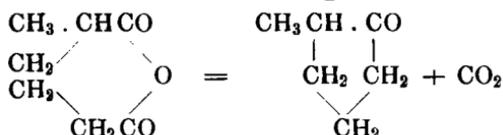


Die flüssige Säure ist schwer zu kennzeichnen, insofern sie ein öliges Anhydrid, und ebensolche Anilsäure und Anilid liefert. Die erwähnte Auffassung bezüglich ihrer Structur sucht Verf. nun dadurch zu stützen, dass er auf einem durch die Formeln:



gekennzeichneten, synthetischen Wege zu einer Säure von den gleichen Eigenschaften gelangt, wie sie die in Rede stehende flüssige Säure besitzt. Diese Säure entsteht nicht, wenn man, anstatt Natriummalonsäureester und  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester in Gegenwart von Jodmethyl auf einander wirken zu lassen, zunächst die Vereinigung der ersten beiden Verbindungen vor sich gehen lässt und dann Jodmethyl darauf wirken lässt. Es entsteht so nur  $\alpha$ -Methyladipinsäure. Diese giebt unter dem Einfluss von Acetylchlorid ein Anhydrid, welches nicht rein erhalten wurde, sondern bei der Destillation im luftverdünnten Raum Kohlensäure abgiebt, während ein auch nach längerem Verweilen

unter Wasser unverändert bleibendes, minzenartig riechendes Oel übergeht, welches ein nach der Gleichung:



entstehendes Methylpentamethylenketon vorstellt. In dergenannten Weise entsteht es nur in geringer Menge. Reichlich erhält man es, wenn man  $\alpha$ -Methyladipinsäure mit Kalk destillirt, als ein bei 142—144° siedendes Oel, dessen Semicarbazon bei 171° schmilzt. Auch bei der Einwirkung von  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester auf Aethylnatriummalonsäureester entstehen zwei isomere Säuren. Von diesen ist wieder die eine, die  $\alpha$ -Aethyladipinsäure, fest und schießt aus Wasser in Krystallen vom Schmp. 46—49° an, und wird rein durch Aethylierung des aus Natriummalonsäureester und  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester entstehenden Tricarbonsäureäthers dargestellt; die zweite isomere Säure ist flüssig; sie ist wahrscheinlich  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methylglutarsäure und giebt ein flüssiges Anhydrid. Das Anhydrid der Aethyladipinsäure spaltet bei der Destillation wieder Kohlensäure ab und verwandelt sich in ein pfefferminzartig riechendes Oel.

Foerster.

Ueber das Monoketazocamphadion, von E. Rimini (*Gazz. Chim.* 26, 2, 290—292). Monoketazocamphadion (*diese Berichte* 27, Ref. 590 u. 892) giebt mit 1 Mol. Kaliumsulfid in conc. wässriger Lösung bei Wasserbadhitze, ähnlich wie andere Diazoverbindungen, ein Salz  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SO}_4\text{K}$ , welches durch Alkoholzusatz aus seiner wässrigen Lösung in citronengelben Blättchen mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden wird. Kocht man dieses Salz sehr kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure, so geht es in Azocamphanon (a. a. O.) über, mit concentrirter Salzsäure aber entsteht Camphadion, während Hydrazin abgespalten wird.

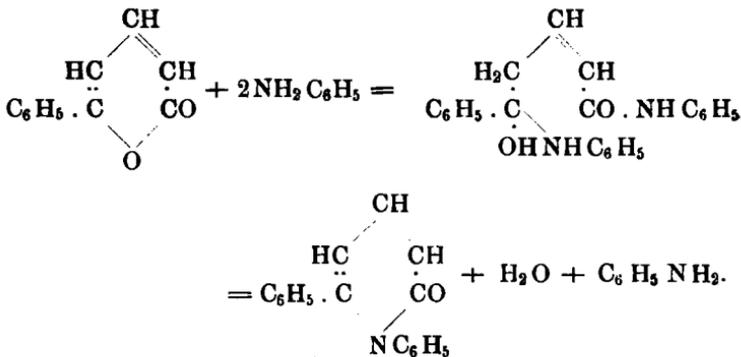
Foerster.

Untersuchungen über das Oel von *Angelica archangelica*, von F. Giordani (*Gazz. Chim.* 26, 2, 315—326). Die leichten flüchtigen Antheile des Oeles von *Angelica archangelica* sind schon von R. Müller (*diese Berichte* 14, 2476) eingehender untersucht worden, Verf. hat sich mit den aus dem rohen Oel unter 22 mm Druck bei etwa 200° übergelassenen Bestandtheilen beschäftigt. Diese bilden ein durch fractionirte Destillation nicht zu zersetzendes, öliges Gemenge verschiedener Körper, aus welchem mit der Zeit Krystalle sich absondern. Trennt man diese durch Filtration vom Oel und krystallisirt sie aus Alkohol, so entsteht eine gelatinöse, aus kleinen Blättchen bestehende Ausscheidung eines Körpers  $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_5$  vom Schmelzpunkt 74—77°. Destillirt man das Oel über, so hinterbleibt ein krystalliner Rückstand, aus welchem ein zwischen 68 und

70° schmelzender Körper  $C_7H_{13}O$  erhalten wurde. Das Destillat wurde mit alkoholischem Kali verseift; nach dem Abdestilliren des Alkohols nimmt Wasser die zurückbleibenden Seifen auf, während ein Gemenge terpenartiger, zwischen 240 und 270° siedender Oele sich abscheidet. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wird eine Fettsäure abgeschieden, während Methyläthyllessigsäure neben Spuren einer phenolartigen Substanz in der Lösung bleibt. Zur Reinigung der in Wasser nicht löslichen Säure eignet sich Aether; hat man die ätherische Lösung mit Thierkohle entfärbt, so erhält man nach wiederholtem Umkrystallisiren eine weisse, aus kleinen Nadelchen bestehende Säure vom Schmp. 84°, welche sich als eine Oxy-pentadecylsäure,  $C_{15}H_{30}O_3$ , erwies. Sie ist im ursprünglichen Oel zumeist als Aether enthalten; ihr Ba- und Cu-Salz sind wasserfreie, schwere Niederschläge. Gekennzeichnet ist die Säure dadurch, dass sie eine aus Petroleumäther in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 59° krystallisirende Acetylverbindung, ferner, mit Brom- bezw. Jodwasserstoffsäure im Rohr eingeschlossen, mit letzterer auch bei gewöhnlicher Temperatur, eine Brom-pentadecylsäure vom Schmp. 65° und eine Jod-pentadecylsäure vom Schmp. 78—79° giebt; die erstere krystallisirt gut aus Petroleumäther, die letztere aus Alkohol.

Foerster.

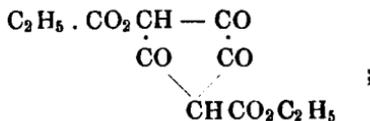
Ueber das Phenylcumalin, von F. Severini (*Gazz. Chim.* 26, 2, 326—350). Das  $\alpha$ -Phenylcumalin (*diese Berichte* 27, 841) geht, wie Ciamician und Silber schon fanden, bei längerem Einschliessen mit rauchender Salzsäure bei 110° in ein bei 219° schmelzendes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Polymeres über, dem, wie Verf. zeigt, die Formel  $(C_{11}H_8O_2)_2$  zukommt. Die Constitution des Phenylcumalins wird einwandfrei erhärtet durch ihren Uebergang in  $\delta$ -Phenylvaleriansäure (Schmp. 58—59°) bei der Reduction mit Natriumamalgam. Aehnlich wie mit anderen Phenolen vereinigt sich Phenylcumalin auch mit Pikrinsäure zu gut krystallisirten, bei ihrer Lösung aber zerfallenden Verbindungen, von denen die erstere  $C_{11}H_8O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  trikline Krystalle vom Schmp. 81—82° bildet ( $a : b : c = 1.3443 : 1 : 1.7030$ ;  $\alpha = 107^\circ 17'$ ,  $\beta = 114^\circ 14'$ ,  $\gamma = 63^\circ 30'$ ), die zweite bei 93° schmilzt. Auch das Dimethylcumalin, welches Verf. durch Methylierung unter 50 mm Quecksilberdruck darstellt, vereinigt sich mit Hydrochinon zu einer Verbindung  $C_{13}H_{12}O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$  vom Schmp. 113°, giebt aber mit Salzsäure kein Polymeres. Phenylcumalin wurde auch in Pyridinabkömmlinge verwandelt; durch kurzes Kochen mit Anilin vereinigt es sich zunächst mit 2 Mol. desselben zu einer aus Benzol mit Krystallbenzol anschliessenden Verbindung vom Schmp. 142°; diese geht beim Kochen mit starker Salzsäure über in *n*-Phenyl- $\alpha$  Phenyl- $\alpha'$ -pyridon (Schmp. 144—146°):



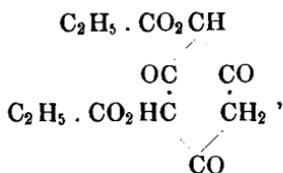
Aehnlich geht Phenylcumalin beim Kochen mit Ammoniumacetat in Eisessig in das aus Benzol in gelben Blättchen krystallisirende  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -pyridon (Schm. 197°) über; dieses giebt ein durch Wasser spaltbares Chlorhydrat (Schmp. 104°) und wird durch Destillation mit Zinkstaub zu dem von Skraup und Cobenzl schon dargestellten  $\alpha$ -Phenylpyridin reducirt, dessen Chloroplatinat mit 2 H<sub>2</sub>O in langen Nadeln vom Schmp. 204° erhalten wurde. Mit Hilfe von Phosphortrichlorid wird  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -pyridon, wenn es damit auf 150° im Rohr erhitzt wird, in  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -chlorpyridin übergeführt, welches aus Petroleumäther in langen Nadeln vom Schmp. 34° krystallisirt, in concentrirter Salzsäure löslich ist und ein krystallisiertes Chloroaurat und Chloroplatinat giebt.

Foerster.

**Ueber einige neue Synthesen homocyclischer Verbindungen,** von E. Rimini (*Gazz. Chim.* 26, 2, 374—380). Acetondicarbonsäureäther condensirt sich bei Gegenwart von 2 Mol. Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung unter Eiskühlung mit 1 Mol. Oxaläther. Es entsteht ein Natriumsalz, dessen sehr concentrirte wässrige Lösung auf Schwefelsäurezusatz an Aether das am besten aus Essigäther umzukrystallisirende Condensationsproduct abgiebt. Dieses hat die Zusammensetzung des zu erwartenden Diäthyläthers der Triketopentamethylenmetadicarbonsäure



er zersetzt sich oberhalb 140° und giebt mit Hydroxylamin in complexer Umsetzung die aus Wasser krystallisirende Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>9</sub>. Mit Malonsäureäther giebt Acetondicarbonsäureäther in ganz entsprechender Weise den Diäthyläther der Triketohexamethylenmetadicarbonsäure



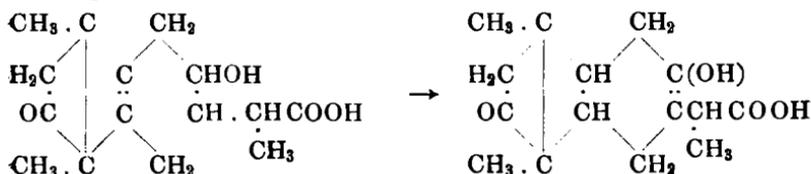
welcher aus Petroleumäther in strohgelben Blättern vom Schmp. 100—101° krystallisirt, und mit Eisenchlorid eine tief rothbraune Färbung giebt. Mit Bernsteinsäureäther condensirt sich der Acetondicarbonsäureäther nicht zu einer Triketoheptamethylenverbindung. Der Vorgang verläuft unter Gasentwicklung und führt zum Succinylbernsteinsäureäther und zu den krystallinen Verbindungen  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  (Schmp. 98°) und  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$  (Schmp. 186—187°), deren Natur noch nicht aufgeheilt ist. Die erstere von ihnen wird, nach der aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit erfolgten Abscheidung des Succinylbernsteinsäureäthers durch Kohlensäure, mittels Essigsäure, die zweite alsdann aus dem Filtrat durch Salzsäure abgeschieden. Foerster.

**Einwirkung des Dimethylamins auf die Diäthyläther der Fumar- und Maleinsäure**, von Körner und A. Menozzi (*Atti Acc. d. Lincei, Rndct.* 1896, I. Sem., 456—459). Aehnlich wie Ammoniak und primäre Basen (vergl. diese Berichte 22, Ref. 735) addirt sich auch Dimethylamin an Fumarsäurediäthylester, wenn man beide in alkoholischer Lösung drei Tage bei 105—110° mit einander einschliesst. Destillirt man dann den Alkohol ab, so hinterbleibt ein farbloser Syrup, aus dem sich nach längerer Zeit Krystalle abscheiden; der flüssig gebliebene Antheil wird durch Aether von dem krystallisirten getrennt. Dieser letztere ist Tetramethylasparagin,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CON}(\text{CH}_3)_2$ , welches aus Alkohol in zerfliesslichen Nadeln vom Schmp. 104° krystallisirt. Das flüssig gebliebene Reactionsproduct ist der Dimethylaminobernsteinsäureäthyläther, welchen man von kleinen Mengen unangegriffenen Fumarsäureäthers dadurch befreit, dass man seine ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter, auf 0° gehaltener Schwefelsäure schüttelt, die schwefelsaure Lösung ausäthert, vorsichtig alkalisch macht und wieder ausäthert. Diese Lösung hinterlässt nun den Aether als stark lichtbrechende, basische Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.0306 bei 15°. Beide beschriebenen Körper gehen, mit Barytwasser verseift, in Dimethylamidobernsteinsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{CO}_2\text{H}$  über. Sie scheidet sich aus wässriger Lösung in grossen monoklinen Prismen ( $a : b : c = 1.2141 : 1 : 0.6340$ ;  $\beta = 78^\circ 19'$ ) vom Schmp. 185° ab; ihre mono-K-, Na-, Ca- und Ba-Salze sind schwer krystallisirbar und hygroskopisch; die beiden ersteren geben mit Kupfersulfat bei längerem Stehen ein krystallines, hellblaues Cu-Salz. Dieselben Körper wie der Fumarsäureäther, nur etwas

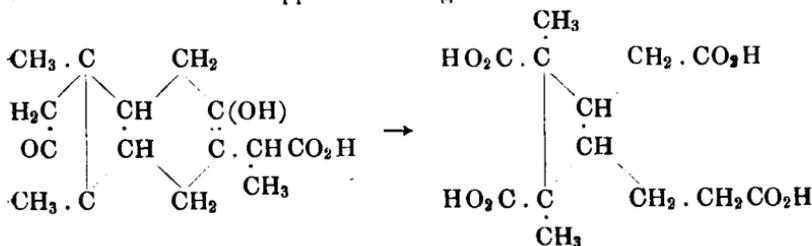
leichter, liefert der Maleïnsäurediäthyläther. Wenn man den so erhaltenen Dimethylamidobernsteinsäureäther mit überschüssiger Schwefelsäure kocht, so erhält man glatt Fumarsäurediäthyläther; man kann diesen also auf solche Weise quantitativ aus Maleïnsäureäther gewinnen.

Foerster.

Ueber die Constitution der von der Santonsäure sich ableitenden Oxydationsproducte, von L. Francesconi (*Atti Acc. d. Lincei, Rndct.* 1896, II. Sem. 214—222). Die durch Oxydation der Santonsäure entstehende  $\alpha$ -Tetracarbonsäure sowie die isomere  $\beta$ -Säure (*diese Ber.* 27, Ref. 125), welche das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +28.56^\circ$  bezw.  $+29.16^\circ$  zeigen, verbinden sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin, entfärben kaltes Permanganat nicht und addiren kein Brom. Sie sind daher Cyklomethylenverbindungen und ihre Entstehung lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen. Die Santonsäure selbst kann man sich aus der santonigen Säure nach der v. Baeyer'schen Regel der Einwirkung kaustischen Alkalis auf theilweise hydrirte aromatische Säuren durch Veränderung einer doppelten Bindung entstanden denken:

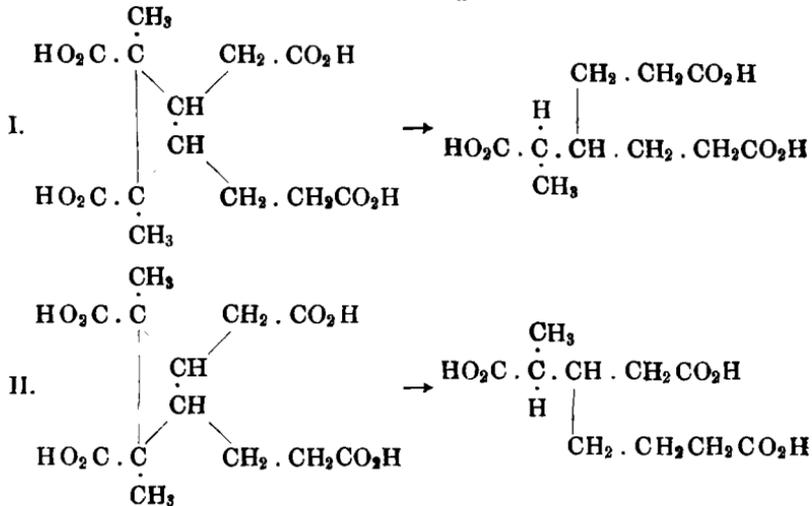


Dadurch wäre erklärt, warum aus der Santonsäure nicht wie aus Santonin eine Desmotropoverbindung mit aromatischem Kerne entsteht, und warum das Amin des Santonsäureäthers nicht wie das Santoninamin leicht in das Hyposantonin mit aromatischem Kern übergehen kann. Während nun Santonin bei der Oxydation völlig zerstört wird, spaltet in der Santonsäure Permanganat die Bindung  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$  einerseits und andererseits greift es, wie in vielen ähnlichen Fällen die doppelte Bindung an:

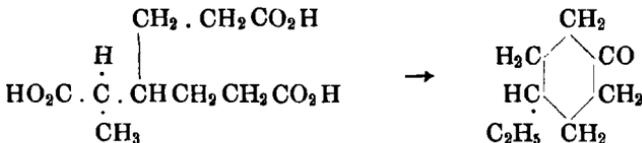


Von dieser Tetracarbonsäure muss es eine Cis- und eine Transform geben, und die  $\beta$ -Säure ist angesichts ihrer Entstehung mit Salzsäure bei  $180^\circ$ , ihrer geringeren Löslichkeit in Wasser und des Umstandes, dass sie kein eigenes Monoanhydrid giebt, wahrscheinlich die Trans-

form. Aus der  $\alpha$ -Säure entsteht, wie schon früher (a. a. O.) erwähnt, durch Erhitzen mit Natronhydrat auf  $250-260^\circ$  eine inactive Tricarbonsäure, in deren Mutterlaugen sich eine isomere rechtsdrehende Säure vorfindet. Die Umwandlung der Tetracarbonsäure in eine Tricarbonsäure kann auf zwei Arten erfolgen:

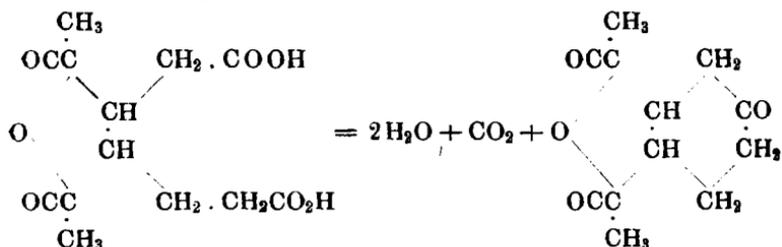


Im ersteren Falle entsteht ein asymmetrischer Kohlenstoff neu, während ein vorher asymmetrischer symmetrisch wird; es kann also eine racemische Verbindung entstehen, welcher wohl die inactive Säure entsprechen könnte; im zweiten Falle entsteht auch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, aber das vorher vorhandene bleibt asymmetrisch; selbst wenn durch das erstere die Verbindung racemisch würde, wäre sie durch das zweite noch inactiv, entsprechend der leichter löslichen Säure. Die durch die Einwirkung des Natronhydrates bei  $380-400^\circ$  aus den Tricarbonsäuren entstehende flüchtige Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  erwies sich als ein Keton, dessen Oxim bei  $117.5-118.5^\circ$  und dessen Semicarbazon bei  $175-176^\circ$  schmilzt. Da es auch noch eine völlig gesättigte Verbindung ist und sich als optisch inactiv erwies, so dürfte es aus der inactiven Tricarbonsäure entstanden sein:



Die active Säure müsste ein actives Keton geben. Dass das Keton einen Hexamethylenring und nicht, was auch möglich wäre, einen Pentamethylenring enthält, lässt sich daraus schliessen, dass es den pfefferminzartigen Geruch der Hexamethylenketone besitzt. Durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor giebt das Keton einen

bei 134° siedenden Kohlenwasserstoff von den Eigenschaften der Cyclomethylenkohlenwasserstoffe; er dürfte nach obiger Formel als Hexahydroäthylbenzol anzusprechen sein. Das Monoanhydrid der oben erwähnten  $\beta$ -Tetracarbonsäure giebt bei 260—280° Wasser und Kohlensäure ab und giebt das Anhydrid einer zweibasischen Keton-säure. Der Vorgang lässt sich folgendermaassen veranschaulichen:



Die zugehörige, freie Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$  zeigt, aus Wasser krystallisirt den Schmp. 213° und  $[\alpha]_D = -128.1^\circ$  und aus Salzsäure umkrystallisirt, den Schmp. 216° und  $[\alpha]_D = -117.7^\circ$ . Sie giebt ein lösliches Ba- und ein unlösliches Ag-Salz. Ihr Dimethyläther schmilzt bei 92—93°; ihr Monomethyläther (+  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ),  $[\alpha]_D = -94.5^\circ$ , bei 90° und geht bei höherem Erhitzen in ein Anhydrid vom Schmp. 135° über. Das mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid dargestellte reine Anhydrid schmilzt bei 196°; das Oxim der Säure schmilzt bei 188°. Ihr Dimethyläther zeigt, mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol dargestellt,  $[\alpha]_D = -106.6^\circ$ , mit Jodmethyl aus dem Silbersalz bereitet,  $[\alpha]_D = -111.4^\circ$ , sein Oxim schmilzt bei 121°, sein Semicarbazon bei 168°.

Foerster.

Ueber die vermioide Wirkung des Santonins und einiger seiner Abkömmlinge, von D. Lo Monaco (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1896, II. Sem., 433—440).

Foerster.

Ueber Meldola's Base, von L. Paul (*Z. angew. Chem.* 1896, 520—524). Es werden nähere Angaben über die Darstellung von *p*-Nitrobenzolazoamido- $\alpha$ -naphtalin, seine Reduction zur Diamidobase (Meldola's Base) und deren Diazotirung und Ueberführung in Nyanzaschwarz gemacht; vergl. *diese Berichte* 29, Ref. 586. Die ursprüngliche Nitrobase geht durch Bisulfit in das Na-Salz einer Sulfosäure über, welches sich in verdünnter Lösung in nitrososulfosaures Natrium zersetzt.

Foerster.

Ueber die Veränderlichkeit der gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, von R. Zaloziecki (*Z. angew. Chem.* 1896, 524—529). Wie andere ungesättigte Kohlenstoff-Verbindungen werden auch die Aethylenkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit langsam oxydirt, worauf bei der Probenahme von Gasgemischen, welche ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, zu achten

ist. Die Wärmeentwicklung bei solchen Vorgängen dürfte gelegentlich auch bei der Entzündung schlagender Wetter mitwirken. Foerster.

**Erfahrungen aus der Farbenfabrication**, von L. Paul (*Z. angew. Chem.* 1896, 556 — 564). Auf die Mittheilung sei verwiesen. Foerster.

**Ueber die technische Verwendung von *o*- und *p*-Nitrophenol**, von L. Paul (*Z. angew. Chem.* 1896, 587 — 595). Es werden Versuche beschrieben, um möglichst glatt und in guter Ausbente Dianisidin technisch zu gewinnen, sowie Verfahren zur Darstellung von *o*- und *p*-Amidophenol und von Phenacetin. Foerster.

**1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure**, von L. Paul (*Z. angew. Chem.* 1896, 619 — 620). Es wird ein Darstellungsverfahren für die genannte Säure beschrieben. Foerster.

**Ueber Amido- $\beta$ -naphtoläther**, von L. Paul (*Z. angew. Chem.* 1896, 620—622). Es werden Vorschriften zur Darstellung des Aethyl- und des Methyläthers von  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtol aus  $\beta$ -Naphtol gegeben.  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoläthyläther giebt eine bei 144° schmelzende, in Nadein krystallisirende Acetylverbindung, ein Phenacetin der Naphtalinreihe. Foerster.

**Ueber die Elektrolyse von Hydrochinon**, von L. Liebmann (*Z. Elektrochem.* 2, 497 — 499). Bei der Elektrolyse einer wässrigen, schwach mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Hydrochinon wurde an der Anode Chinhydron in schönen Krystallen gewonnen. Foerster.

**Die elektrolytische Oxydation des *p*-Nitrotoluols**, von K. Elbs (*Z. Elektrochem.* 2, 522—523). *p*-Nitrotoluol wird an der Anode nur zu *p*-Nitrobenzylalkohol oxydirt, ohne dass *p*-Nitrobenzoesäure entsteht. Dazu taucht man die Kathode, ein Nickeldrahtnetz, in Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.6—1.7; durch eine Thonwand trennt man diese von der Anodenflüssigkeit: 15 g *p*-Nitrotoluol, 80 g Eisessig, 15 g conc. Schwefelsäure, 7 g Wasser. Bei einer Platinanode von 142.8 qcm Gesamtoberfläche wurde mit 1—2 Amp. und 3.5 bis 4.5 Volt 10—12 Std. im Wasserbade elektrolysirt. Es wurden 1—2 g Nitrotoluol zurückerhalten, dazu aber 7 g *p*-Nitrobenzylalkohol und kleine Mengen eines schwer löslichen, seiner Natur nach unbekanntes Körpers und etwas Harz. Foerster.

**Elektrosynthesen in der Pyridin- und Chinolin-Reihe**, von F. B. Abrens (*Z. Elektrochem.* 2, 577—581). Pyridin und Picolin können in verdünnt schwefelsaurer Lösung mit einer Stromdichte von 12 Amp./qdm an einer Bleikathode fast quantitativ durch den Strom in Piperidin oder Pipecolin verwandelt werden: Nitrosopiperidinbasen werden in derselben Weise leicht zu Piperylhydrazinen reducirt, welches sowohl selbst wie das Methylpiperidylhydrazin so dargestellt und durch einige Abkömmlinge gekennzeichnet wurde. An

der Anode geht Nitrosopiperidin in ein Dipiperidyl über, welches aber noch nicht genauer untersucht wurde; Piperidin blieb an der Anode unverändert. Chinolin wurde in verdünnt schwefelsaurer Lösung bei einer Stromdichte von 17 Amp./qdm an einer Bleikathode zu Tetrahydrochinolin reducirt: nebenher entstand ein trimolekulares Hydrochinolin,  $(C_9H_9N)_3$ . Aehnlich giebt Chinaldin bei der elektrolytischen Reduction Tetrahydrochinaldin und einen amorphen Körper  $(C_{10}H_{11}N)_3$ .

Foerster.

**Die Elektrolyse der Benzoëssäure**, von W. Löb (*Z. Elektrochem.* 2, 663—666 und 3, 3—7). Bei der Elektrolyse einer concentrirten, wässrigen Lösung von benzoësaurem Natrium mit der Anodenstromdichte von 15.11 Amp/qdm bei 40° wurde eine aus Alkohol in grossen perlmutterglänzenden Blättern anschliessende Verbindung,  $C_5H_5NaO_6$ , erhalten, deren Natur noch aufzuklären ist. Die Reduction an der Kathode zu Benzaldehyd erfolgt nur in sehr geringem Maasse.

Foerster.

**Ueberführung von Nitrilen in Amine durch Elektrolyse**, von F. B. Ahrens (*Z. Elektrochem.* 3, 99—100). Aus Acetonitril wurde durch elektrolytische Reduction in schwefelsaurer Lösung meist Ammoniak, nur wenig Aethylamin, aus Propionitril neben Ammoniak auch reichlich Propylamin und aus Benzonitril nur Benzylamin erhalten.

Foerster.

**Der Ursprung der Farbe. XI. Die gelbe Farbe der 2,3-Hydroxynaphtoëssäure**, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1896, 42—43). Verf. erörtert im Sinne seiner Theorie (*diese Berichte* 27, Ref. 21) die Constitution der gelben 2,3-Hydroxynaphtoëssäure (*diese Berichte* 28, 3100).

Foerster.

**Bemerkung über Esterificirung**, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1896, 43—44). Die Bemerkung bezieht sich auf die leichte Veresterung der 2,3-Hydroxynaphtoëssäure; vergl. das vorangehende Referat.

Foerster.

**Die Beziehung von Pinen zu Citren**, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1896, 44—45).

Foerster.

**Ueber die Bedingungen, unter denen sich optisch active Verbindungen in die entgegengesetzt drehenden verwandeln**, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1896, 45—47). Die theoretischen Betrachtungen beziehen sich auf die von Walden in *diesen Berichten* 29, 133 gemachte Mittheilung.

Foerster.

**Zur Kenntniss der Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile**, von A. Lottermoser (*Journ. prakt. Chem.* 54, 113—143.) I. Natrium reagirt mit Benzonitril und Anilin<sup>1)</sup> in Benzollösung unter

<sup>1)</sup> Vergl. R. Walther, *diese Berichte* 27, Ref. 578.

Bildung der Natriumverbindung des schon von Bernthsen (*Lieb. Ann.* 184, 350) beschriebenen Benzenylphenylamidins nach der Gleichung:  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{Na}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 + \text{NaCN} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NNa})\text{NHC}_6\text{H}_5$  [resp.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:NH})\text{NNaC}_6\text{H}_5$ ]. Die Base bildet beim Erhitzen mit conc.  $\text{ClH}$  im Rohr  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ ; mit Essigsäureanhydrid die Diacetylverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{N} \cdot \text{COCH}_3$  vom Schmp. 128—130°. Mit salzs. Phenyl-



hydrazin bildet die Base die bereits von Pechmann (*diese Berichte*, 28, 2366 u. 2372) beschriebene Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  vom Schmp. 174°, welcher P. indess die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5) : \text{NC}_6\text{H}_5$  gab; mit salzsaurem Hydroxylamin die Isonitrosoverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  vom Schmp. 135° bis 136°. Bei Einwirkung von Natrium auf *o*-Toluidin und Benzocnitril in Benzol entsteht das bei 105—108° schmelzende Benzenyl-*o*-tolylamidin, während mit *p*-Toluidin ein Körper,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , vom Schmp. 121—123° und das erwartete Benzenyl-*p*-tolylamidin vom Schmp. 99—100° resultirt; mit *m*-Xylidin wird glatt Benzenyl-*m*-xylylamidin vom Schmp. 107—108° erhalten. Benzylcyanid und Anilin geben in Benzol auf Zusatz von Natrium unter stürmischer Reaction das von Bernthsen beschriebene Phenacetphenylamidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , vom Schmp. 139°; *o*- u. *p*-Tolunitril das erwartete *o*- u. *p*-Toluphenylamidin vom Schmelzpunkt 121—123° und 149°, (Diacetyl-*p*-toluphenylamidin, Schmelzpunkt 121—122).  $\beta$ -Naphthophenylamidin, Schmp. 162—163°, entsteht schwieriger und in schlechterer Ausbeute als die vorigen Verbindungen;  $\alpha$ -Naphthophenylamidin, Schmp. 128—130°, nur in ganz minimaler Menge. Löslichkeit und Ausbeute der genannten Amidine nahmen ab vom Benzenyl-, zum Tolu-, zum Naphthophenylamidin.

II. Bei Versuchen, ein tertiäres Amin (Dimethylanilin) mit Benzocnitril unter dem Einfluss von Na in Benzollösung in Reaction zu bringen, wurde vom Verf. ein Körper gewonnen, der auch bei Einwirkung von Na (1 Atom) auf eine Lösung von Benzocnitril (2 Mol. in Benzol) für sich entsteht und dem wahrscheinlich die Formel



Dihydrotetraphenyltriazin

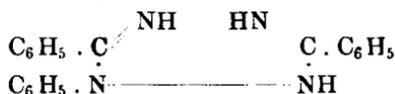
zukommt. Derselbe hat basische Eigenschaften und schmilzt bei 190—191°;  $\text{CrO}_3$  bildet damit in Eisessig ein saures chromsaures Salz,  $\text{ClH}$ -Gas beim Einleiten in eine benzolische Lösung das chlor-

wasserstoffsäure Salz; alkohol. KOH spaltet die Base beim Erhitzen im Rohr auf 150° in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.COOH, NH<sub>3</sub> und Diphenylcarbinol, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.OH vom Schmp. 67°. Mit salzsaurem Phenylhydrazin und wenig Alkohol im Rohr bei 140° entsteht das Hydrazon des Benzophenons, mit Hydroxylamin im Rohr bei 130° Benzophenonoxim vom Schmp. 139° (bei 140—150° war C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Cl und Benzoësäureäthylester neben wenig eines bei 128—138° schmelzenden krystallinischen Productes entstanden). N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwandelt das Triazin nicht in die entsprechende Nitrosoverbindung, sondern in ein Product, das identisch ist mit dem durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydotetraphenyltriazin erhaltenen vom Schmp. 196—197°.

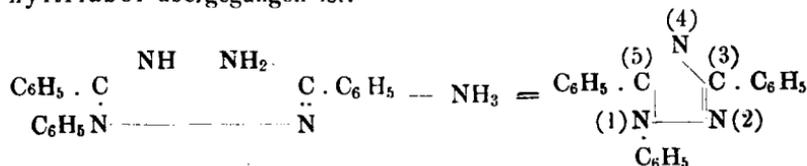
Lenze.

Ueber die Einwirkung von Hydrazinen auf Nitrile unter dem Einfluss von Natrium, von R. Engelhardt (*Journ. prakt. Chem.* 54, 143—176.)

*Einwirkung primärer Hydrazine auf Nitrile unter dem Einfluss von Natrium.* Lässt man auf ein Gemisch von 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Mol. Benzonitril, welches durch die 3-fache Menge wasserfreien Benzols verdünnt ist, Natrium einwirken, so entsteht unter NH<sub>3</sub>-Entwicklung eine bei 104° schmelzende Substanz, welche wahrscheinlich 1-Phenyl-*c*-diphenyltriazol ist und dessen Bildung nach Verf. vermuthlich in der Weise vor sich gegangen ist, dass intermediär gebildetes Benzenylphenylhydrazidin mit einem zweiten Mol. Benzonitril reagirt und Dibenzenylphenylhydrazidin

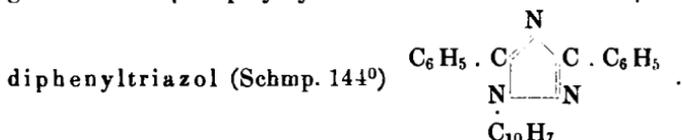


gebildet hat, das in seiner tautomeren Form als Amidoverbindung reagirt hat und unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung in das 1-Phenyl-*c*-diphenyltriazol übergegangen ist:

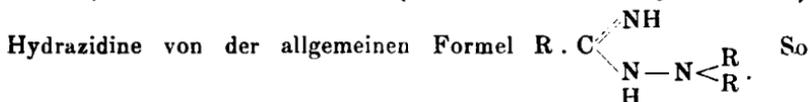


Die Darstellungsmethode ist vom Verf. mehrfach abgeändert worden. Die Verbindung destillirt oberhalb 260° ohne Zers., gegen Oxydations- und Reductionsmittel erwies sie sich als indifferent. Darstellung und Eigenschaften des Chlorhydrats (Schmp. 169°), des 1-Phenyldiphenyltriazoliummethyljodids (Schmp. 145°), des Platindoppelsalzes des 1-Phenyl-*c*-diphenyltriazoliumäthylchlorids, des 1-Phenyl-*c*-diphenyltriazoliumhydroxyds (Schmp. 181°) und des Platindoppelsalzes des 1-Phenyl-*c*-diphenyl-

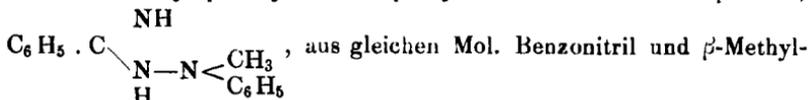
methyltriazoliumchlorids werden eingehend beschrieben. — In analoger Weise wie vorher wurden 1-Phenyl-*c*-diortho- (Schmp. 86°) und -diparatolyltriazol (Schmp. 115°), 1-Phenyl-*c*-di- $\alpha$ -naphtyltriazol und -di- $\beta$ -naphtyltriazol (Schmp. 160°) dargestellt; desgleichen aus  $\beta$ -Naphtylhydrazin und Benzotrinitril 1- $\beta$ -Naphtyl-*c*-



Bei *Einwirkung secundärer Hydrazine auf Nitrile unter dem Einfluss von Natrium* verläuft die Reaction nicht wie vorher beschrieben worden, sondern es entstehen (ohne dass sich  $\text{NH}_3$  entwickelt)



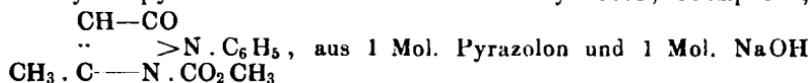
wurde Methylphenylbenzenylhydrazidin vom Schmp. 105°,



phenylhydrazin in benzolischer Lösung unter Zusatz von Na in der Wärme dargestellt, analog das Aethylphenylbenzenylhydrazidin vom Schmp. 105°, das Diphenylbenzenylhydrazidin vom Schmp. 170°. Chlorhydrat, Monoacetylderivat (Schmp. 185°), Nitrosoderivat (Schmp. 206°) des letzteren werden beschrieben. — *Symmetrische secundäre Hydrazine* von der Constitution  $\text{R} \cdot \text{NH} - \text{HN} \cdot \text{R}$  scheinen nach des Verf. vorläufigen Versuchen sich nicht mit Nitrilen zu vereinigen. Lenze.

**Beiträge zur Kenntniss der Pyrazolonderivate**, von R. Himmelbauer (*Journ. prakt. Chem.* 54, 177—214). Vom Verf. ist eine Anzahl substituierter Pyrazolonderivate dargestellt worden, um zu untersuchen, ob bei Abänderung der Versuchsbedingungen immer die gleichen Producte entstehen, und gleichzeitig die Spaltungsproducte der gewonnenen Verbindungen beim Erhitzen etc. zu studiren und aus ihnen einen Rückschluss auf die Constitution der Säuren zu ziehen. Von besonderem Interesse waren hierbei Carbon- und Acetsäuren der Pyrazolone, welche bisher durch Condensation zweibasischer Ketonensäuren mit Phenylhydrazin gewonnen worden sind und vom Verf. in der vorliegenden Arbeit durch Einwirkung von Halogenfett-säuren auf Pyrazolone dargestellt wurden.

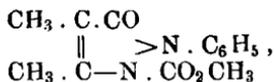
*Derivate des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons.* 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäuremethylester, Schmp. 52°,



in wässriger Lösung unter Hinzufügen von 1 Mol. Chlorkohlensäureester in der Kälte, oder aus Pyrazolon, Natriumäthylat und chlorkohlensaures Methyl, oder aus 2 Mol. Pyrazolon mit 1 Mol. chlorkohlensaures Methyl im Rohr bei 100° erhalten. Es entsteht also in der Kälte wie in der Wärme, in alkalischer wie in neutraler Lösung immer derselbe Ester der Iminform. Der Ester spaltet leicht die Carboxymethylgruppe ab, weshalb auch die Darstellung der freien Säure nicht gelang. Den Ester synthetisch aus Phenylcarbaminsäuremethylester und Acetessigester behufs Constitutionsnachweises darzustellen oder durch Bereitung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureesters (durch Erhitzen des Phenylhydrazinacetylmalonsäureesters) die Constitution indirect zu bestimmen, gelang nicht. — Beim Erhitzen auf höhere Temperatur geht der Ester unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in Antipyrin (besonders unter vermindertem Druck) und 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol (besonders bei höherer Temperatur unter gewöhnlichem Druck) über, was für eine intramolekulare Wanderung der Methylgruppe spricht. — 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäureäthylester, Schmp. 28°, wurde in analoger Weise dargestellt. Er giebt wie der Methylester keine Nitroverbindung und Eisenchloridreaction. Bei der CO<sub>2</sub>-Abspaltung entstehen 3 Spaltungsproducte: das Carbo-Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 235°, dessen Bildung erklärlich wird durch Anwendung der höheren Temperatur, welche bei der CO<sub>2</sub>-Abspaltung im Aethylester der Pyrazoloncarbonsäure erforderlich ist, das 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, Schmp. gegen 40°, und das 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon, dessen Chlorplatinat und Nitroverbindung dargestellt wurden. — Gasförmiges Chlorkohlenoxyd wirkt beim Einleiten in geschmolzenes Phenylmethylpyrazolon unter Bildung von Carbo-Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 235° (s. vorher), welches aus dem intermediären Carbonyl-Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Abspaltung von 1 Mol. H<sub>2</sub>O entstanden gedacht werden kann, und eines Condensationsproductes unbekannter Constitution, welches in der Hauptmenge entsteht. Dasselbe hat ziegelrothe Farbe und schmilzt noch nicht bei 280°. — Chloressigsäure und Phenylmethylpyrazolon bilden, wenn man beide in äquivalenten Mengen in wässrigem Alkali 1/2 Std. kocht, das Natriumsalz der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-acetsäure (s. Knorr u. Blank, *diese Berichte* 17, 2051 und *diese Berichte* 20, Ref. 259). Die Säure schmilzt bei 178° und spaltet bei 200° CO<sub>2</sub> ab. — Chloressigsäureester konnte nicht in analoger Weise wie der Chlorkohlensäureester mit Phenylmethylpyrazolon in Reaction gebracht werden. Die Acetsäure giebt beim Erhitzen auf höhere Temperatur ausschliesslich 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon vom Schmp. 130° (s.

auch Knorr l. c.). — Benzoylchlorid liefert sowohl nach der Schotten-Baumann'schen Methode (s. Nef, *diese Berichte* 25, Ref. 18), wie auch nach der Denninger'schen (*diese Berichte* 28, 1322) und beim Erhitzen mit einer Benzollösung von Phenylmethylpyrazolon das bei 76° schmelzende 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon. Dasselbe lässt sich durch kochende Alkalien und Säuren nicht, wohl aber mittels alkohol. Natriumäthylat beim Erwärmen und mit alkohol. NH<sub>3</sub> bei 100° verseifen. Abgesehen von dieser schweren Verseifbarkeit stimmt diese Verb. mit ihren sonstigen Eigenschaften, wie auch in der Bildungsweise mit den aus den Chlorkohlensäureestern erhaltenen Verbb. überein. Mit Phenylhydrazin bildet die Benzoylverb. Benzoylphenylhydrazin (s. E. Fischer, *Lieb. Ann.* 190, 125) und Phenylmethylpyrazolon, mit Hydroxylamin Benzoësäure und Pyrazolon. — Analog wurde mittels Benzolsulfonchlorid und Benzylchlorid 1-Phenyl-2-phenylsulfon-3-methyl-5-pyrazolon (Schmp. 91—92°) und 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon (Schmp. 134—136°) dargestellt. 1-Phenyl-2-acetyl-3-methyl-5-pyrazolon entsteht aus Acetylchlorid und Phenylmethylpyrazolon in der Wärme als schwach gelb gefärbtes, bei 200° (10 mm.) siedendes Oel, welches leicht unter Acetylabsplattung das Pyrazolon zurückbildet.

*Derivate des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolons.* 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-carbonsäuremethylester,



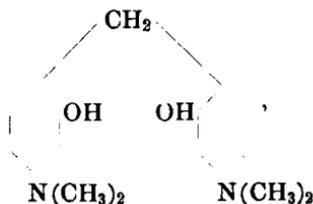
aus Chlorkohlensäureester und einer alkal. Pyrazolonlösung in der Kälte als ein selbst im Vacuum nicht ohne Zers. destillirendes Oel gewonnen, das leicht die Carboxymethylgruppe abspaltet, giebt beim Erhitzen CO<sub>2</sub> ab unter Bildung von 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-methoxy-pyrazol (s. Knorr, *diese Berichte* 28, 713) und 1-Phenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon (Methylantipyrin) vom Schmp. ca. 82°, dessen Pikrat bei 94° schmilzt. — 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-acetsäure, aus molekul. Mengen Phenyldimethylpyrazolon (in alkohol. Lösung) und monochloressigs. Natron bei 1—2 Min. langem Kochen, schmilzt bei 102° und verliert bei 115° ihr Krystallwasser. Wird das Erwärmen bei der Darstellung 25—30 Min. fortgesetzt, so entsteht ausschliesslich 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-4-acetsäure vom Schmp. 190°, welche nach ihren Eigenschaften und Schmelzpunkt als das richtige Homologe der aus dem Phenylmethylpyrazolon erhaltenen Acetsäure zu betrachten ist.

Lenze

Ueber die Farbstoffe der Pyroningruppe, von J. Biehringer (*Journ. prakt. Chem.* 54, 217—258). Da es Verf. nicht gelang, technische Pyronine (Pyronin G, aus Formaldehyd und Dimethyl-m-

amidophenol, und Pyronin B, aus Formaldehyd und Diäthyl-*m*-amidophenol) in analysenreine Form zu bringen, so hat er einige Verbb. dieser Körperklasse dargestellt. Zuerst wurde das von der Bad. Anilin- und Sodafabrik bezogene Dimethyl- und Diäthyl-*m*-amidophenol einer Reinigung unterzogen und das Verhalten und die Eigenschaften der reinen Verbb. untersucht.

*Condensation der dialkylierten Amidophenole mit fetten Aldehyden.*  
Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan,



aus Formaldehyd und Dimethyl-*m*-amidophenol in alkoholischer Lösung gewonnen (D. R.-P. 58955), schmilzt bei 178° (nach Möhlau und Koch, *diese Berichte* 27, 2895, bei 175°). Bichlorhydrat (+ H<sub>2</sub>O), Platinchlorid- und Chlorzinkdoppelsalz und Benzoylderivat wurden dargestellt, dagegen konnten ein Kaliumsalz und ein Methyläther nicht erhalten werden. Tetraäthyldiamidodioxydiphenylmethan, Schmp. 168°, entsteht analog wie vorher bei Gegenwart von wenig Mineralsäure (D. R.-P. 58955) und ist im Gegensatz zum vorigen aus saurer Lösung durch essigsaures Natron fällbar. T.<sup>1)</sup>-dioxydiphenyläthan entsteht aus Acetaldehyd und Dimethyl-*m*-amidophenol in alkohol. Lösung unter Zusatz von etwas rauch. ClH; es schmilzt bei 167° (Möhlau und Koch, l. c.: 140°),

T.-diphenylmethanoxyd,  $\text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3 < \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ , aus T.-dioxydi-

phenylmethan durch 3stündiges Erwärmen einer Lösung desselben in der fünffachen Menge engl. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad. Aus dem Reactionsproduct wird es durch Petroleumbenzin ausgezogen und daraus in farblosen Krystallen vom Schmp. 116° erhalten, welche äusserst lichtempfindlich sind. Chlorzink- und Platinchloriddoppelsalz, Pikrat (schwer löslich) wurden dargestellt. In analoger Weise wurde die Anhydrobase aus T.<sup>2)</sup>-dioxydiphenylmethan und T.-dioxydiphenyläthan erhalten. — Die Oxydation des T.-diphenylmethanoxyds

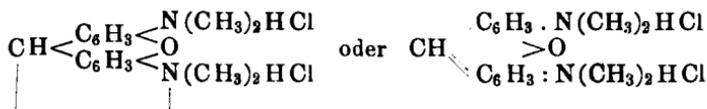
zu dem Pyronin,  $\text{CH}(\text{OH}) < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3 < \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ , wurde sowohl mit Chlor-

auil in Benzollösung, als auch mittels NaNO<sub>2</sub> herbeigeführt. Nach dem Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigt der als hellrother, flockiger Nieder-

<sup>1)</sup> T. = Tetramethyldiamido.

<sup>2)</sup> T. = Tetraäthyldiamido.

schlag gewonnene Farbstoff graulich-rothe Färbung; in Alkohol, Aceton und Chloroform löst er sich mit rother Farbe und gelber Fluorescenz, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Essigäther, mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. In Ligroïn löst er sich in der Kälte mit rother Farbe, die beim Erwärmen hellgelb und beim Erkalten wieder roth wird. Die Farbstoffbase krystallisirt nicht, wohl aber bildet sie ein schön krystallisirendes Chlorhydrat. Das Bichlorhydrat (+ H<sub>2</sub>O)



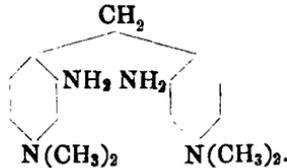
verliert beim Erhitzen im Xylolbad 1 Mol. ClH und  $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O und geht in ein beständigeres Monochlorhydrat über. Durch Oxydation mittels rothen Blutlaugensalzes in alkal. Lösung entsteht aus der Farbstoffbase in 10procentiger Ausbeute eine Subst. vom Schmp. 240—242°, welche auch in geringer Menge bei der Behandlung des T.-dioxydiphenylmethans mit conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei der Oxydation der Anhydrobase durch anorgan. Mittel, beim Kochen der Farbstoffbase mit ClH und auch aus dem technischen Pyronin erhalten wurde.

Dieselbe ist Tetramethyldiamidoxanthon,  $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$

Seine Lösungen in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Aceton und Chloroform, wie auch in conc. Schwefelsäure, zeigen stark blaue Fluorescenz; in den übrigen Säuren löst es sich mit gelber Farbe und schöner grüner Fluorescenz. Es ist eine schwache Base, deren Salze schon durch Wasser und Alkohol zerlegt werden. Die Ketogruppe lässt sich leicht zur Methylengruppe reduciren und durch Oxydation des entstandenen T.-diphenylmethanoxyds das Pyronin wiedergewinnen. *Ueber die Constitution der Pyronine.* Um festzustellen, wie der Eingriff des Formaldehyds in 2 Mol. des dialkylierten *m*-Amidophenols stattgefunden, wurde das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan systematisch aus dem T.-diphenylmethan aufgebaut, indem letzteres nach den Angaben von Pinnow (*diese Berichte* 27, 3161) zur Dinitroverbindung vom Schmp. 190—191° umgewandelt und diese mit Zinn und ClH in der Wärme zur Amidoverbindung vom Schmp. 139—140° reducirt wurde, welche gleichzeitig aus Dimethyl-*m*-phenylendiamin wenig ClH und Aldehyd in weingeistiger Lösung dargestellt wurde (Schmp. 139—141°). Für das T.-dinitrodiphenylmethan resp. für das Tetramethyltetramidodiphenylmethan nimmt Pinnow auf Grund der Reaction der Base mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an, dass die Amidogruppen in *m*-Stellung zur Dimethylamidogruppe und in *o*-Stellung zum Methylen sich befinden. Letzteres wird vom Verf. noch dadurch bewiesen, dass er die Tetramido-

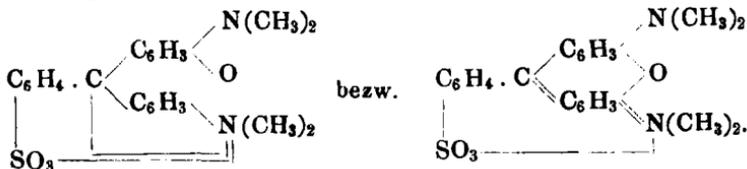
verbindung durch Ammoniakabspaltung und Oxydation in ein Acridin-derivat, Tetramethyldiamidoacridin vom Schmp. 181—182°,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \longleftrightarrow \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$
 überführt. Das Tetramethyltetramidodiphenyl-  
 methan hat also die von Pinnow angenommene Constitution:



Durch Diazotirung und Zersetzung des Diazoproductes wurde hieraus T-dioxydiphenylmethan und T-diphenylmethanoxyd gewonnen, sodass auch für diese und das daraus resultirende Pyronin die Constitution festgelegt ist.

*Condensation von Benzaldehyd mit Dimethyl-m-amidophenol.* Verf. stellt Tetramethyldiamidodioxytriphenylmethan, Schmp. 178°, durch mehrstündiges Kochen von Dimethyl-*m*-amidophenol und Benzaldehyd in verdünnter alkoholischer Lösung unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dar (vergl. hierzu Heumann und Rey, *diese Berichte* 22, 3001 und Bayer, Elberfeld D. R.-P. 62574). Es ist als Dioxyleukomalachitgrün aufzufassen, wie denn auch sein Benzoylproduct (in dem der Einfluss der Hydroxyle auf die Farbbildung beseitigt ist) in schwefelsaurer Lösung mit  $\text{PbO}_2$  die intensivgrüne Färbung der Farbstoffe der Malachitgrüngruppe liefert. Bei Darstellung der Anhydrobase hieraus mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Wasserbadtemperatur geht gleichzeitig eine Sulfurirung vor sich, indem eine Sulfosäure gebildet wird, welche durch Oxydation mittels  $\text{FeCl}_3$ - oder  $\text{NaNO}_2$ -Lösung in einen Farbstoff übergeht von der muthmaasslichen Constitution:



Lenze.

**Ueber Chinazolinsynthesen, II,** von C. Paal (*Journ. prakt. Chem.* 54, 258—288; vergl. hierzu *diese Berichte* 27, Ref. 74). Bei Versuchen, *o*-Nitrobenzylchlorid mit *o*-substituirten Anilinen in Reaction zu bringen, ergab sich, dass die Ortho-Substituenten im Gegensatz zu den *m*- und *p*-Substituenten bei diesem Process, wie auch bei der Formylirung und Chinazolinbildung eine reactionshemmende Wirkung ausüben, und dass dieser Einfluss mitbedingt wird durch die chemische

Natur des Substituenten, denn während *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin sich nicht formyliren lässt, liefern *o*-Nitrobenzyl-*o*-phenylendiamin und -*o*-anisidin die entsprechenden Formylverbindungen, und andererseits bildet *o*-Nitrobenzylformyl-*o*-anisidin bei der Reduction unter Wasserabspaltung nicht nur das entsprechende Chinazolinderivat, sondern es ist auch das Zwischenproduct,  $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 OCH \\ CH_2 \cdot N : C_6H_4(OCH_3) \end{matrix}$  erhältlich, was sich nur auf stereochemischer Grundlage deuten lässt. Dies Verhalten der *o*-substituirten Aniline gegenüber den *m*- und *p*-Verbindungen betrachtet Verf. als ein Analogon zu dem Verhalten der *o*-substituirten aromatischen Carbonsäuren bei der Esterificirung mittels Alkohol und ClH (s. V. Meyer, *diese Berichte* 27, 28 und 29). In gleicher Weise macht sich dieser störende Einfluss orthoständiger Substituenten nach den Untersuchungen von M. Busch auch auf dem Gebiete der Tetrahydro- und Tetrahydrothiochinazoline, sowie der  $\beta$ -Phentriazine geltend.

*Versuche zur Synthese des 3(n)-o-Amidophenyldihydrochinazolins*, von G. Kromschroeder (S. 265—270). *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilid, durch mehrstündiges Erhitzen (unter Rückfluss) der Componenten in concentrirter alkoholischer Lösung unter Zusatz von calcinirter Soda in geringer Ausbeute erhalten, bildet goldglänzende Blätter vom Schmp. 137°, die sich weder durch wasserfreie Ameisensäure in die entsprechende Formyl-, noch durch Acetylchlorid in die Acetylverbindung überführen liessen. *o*-Nitrobenzyl-*o*-phenylendiamin entsteht aus *o*-Nitrobenzylchlorid und *o*-Phenylendiamin durch zweistündiges Kochen derselben in concentrirter alkoholischer Lösung in rothen Nadeln vom Schmp. 115°, welche bei mehrstündigem Kochen mit überschüssiger concentrirter Ameisensäure in *o*-Nitrobenzylformyl-*o*-phenylendiamin vom Schmp. 158° übergehen. Dasselbe giebt bei der Reduction eine Verbindung mit stark basischen Eigenschaften vom Schmp. 165°, welche wahrscheinlich das gesuchte Chinazolinderivat ist. Pikrat (Schmp. 184°) und Oxalat dieser Substanz wurden dargestellt.

*Synthese des 3(n)-p-Amidophenyldihydrochinazolins*, von H. Poller (S. 271—277). *o*-Nitrobenzyl-*p*-nitranilid, Schmp. 202°, wird beim Kochen der Componenten in concentrirter alkoholischer Lösung in guter Ausbeute gewonnen. Durch Reduction mittels Zinkstaub und Eisessig (unterhalb 40°) geht es in *o*-Amidobenzyl-*p*-phenylendiamin vom Schmp. 114° über und beim Kochen mit 8 Theilen Ameisensäure in *o*-Nitrobenzylformyl-*p*-nitranilid vom Schmp. 155—156°, welches durch Zinn und concentrirte ClH in das Zinn-doppelsalz des 3(n)-*p*-Amidophenyldihydrochinazolins umgewandelt wird, aus dem durch Schwefelammon die Base vom Schmp. 175° in Freiheit gesetzt wurde. Durch Reduction mittels Natrium in

alkoholischer Lösung geht letztere in 3(*n*)-*p*-Amidophenyltetrahydrochinazolin vom Schmp. 138° über, welches sehr unbeständige, nicht krystallisierende Salze und Doppelsalze bildet.

*Synthese des 3(n)-o-Anisylidihydrochinazolins*, von W. Schilling (S. 277—283). *o*-Nitrobenzyl-*o*-anisidin vom Schmp. 80° entsteht beim Kochen von 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 3 Mol. *o*-Anisidin in concentrirter alkoholischer Lösung unter Zusatz von calcinirter Soda; bei Anwendung von 2 Mol. des letzteren und Erhitzen im Oelbad auf 130° entsteht hauptsächlich Bis-*o*-Nitrobenzyl-*o*-anisidin, Schmp. 117°, das keine basischen Eigenschaften besitzt. Ersteres geht durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung in *o*-Amidobenzyl-*o*-anisidin, Schmp. 95°, und durch die 4—5fache Menge Ameisensäure in die Formylverbindung, Schmp. 82° (in 70 procentiger Ausbeute) über, welche letztere bei vorsichtiger Reduction *o*-Amidobenzylformyl-*o*-anisidin, Schmp. 98°, liefert. Nebenher entsteht das Chinazolinderivat als farbloses, nicht krystallisierendes Oel, das in glatter Ausbeute aus dem *o*-Nitrobenzylformyl-*o*-anisidin bei der Reduction in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure gewonnen wurde. Durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es in die Tetrahydrobase vom Schmp. 96° über.

*Synthese des 3(n)-p-Anisylidihydrochinazolins*, von W. Schilling (S. 283—288). *o*-Nitrobenzyl-*p*-anisidin, Schmp. 73°, aus 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Anisidin, geht bei vierstündigem Kochen mit der 4-fachen Menge Ameisensäure in die Formylverbindung vom Schmp. 69° über, welche durch Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure zu dem Chinazolinderivat vom Schmp. 115° reducirt wird. Concentrirte Bromwasserstoffsäure (5-fache Menge) verwandelt dasselbe beim Erhitzen im Rohr auf 130° unter Abspaltung von BrCH<sub>3</sub> in *p*-Oxyphenyldihydrochinazolin vom Schmp. 235° und in ein bei 105° schmelzendes, bromhaltiges Nebenproduct. 3(*n*)-*p*-Anisyltetrahydrochinazolin schmilzt bei 134°; seine Salze krystallisiren ebenfalls nicht.

Lenze.

Ueber das Verhalten der Chinonimidfarbstoffe gegen nasirendes Brom, von W. Vaubel (*Journ. prakt. Chem.* 54, 289—291). Zwecks Aufstellung einer Configuration der Chinonimidfarbstoffe hat Verf. Phenosafranin, Indazin, Rosindulin, Rosindulindisulfosäure, Rosindon, Meldola's Blau, Methylenblau und Resorufin auf ihr Verhalten gegen Brom geprüft.

Lenze.

Ueber die Configuration der Chinonimidfarbstoffe, von W. Vaubel (*Journ. prakt. Chem.* 54, 292—304). Auf Grund der von anderen Forschern gemachten Beobachtungen über das Verhalten der Chinonimidfarbstoffe, sowie seiner eigenen Erfahrungen (s. vorst. Ref.) kommt Verf. zu der Annahme, dass diese Farbstoffe, welche er

in 2 Klassen eintheilt: a) Farbstoffe ohne Azinring (Indamine,  $\text{NH} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , und Indophenole,  $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ),

b) Farbstoffe mit dem Azinring,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \underset{\text{N}}{\text{N}} > \text{C}_6\text{H}_4$ , bei welchen ein N-Atom durch O oder S ersetzt sein kann, eine ganz bestimmte Configuration besitzen müssen, welche er dann unter Zuhilfenahme seiner Benzolconfiguration, sowie der von ihm für das N-Atom gegebenen Form aufstellt. Die Einzelheiten lassen sich ohne Formelbilder nicht gut im Auszug wiedergeben und muss deshalb auf das Original verwiesen werden.

Lenze.

**Ueber die Einwirkung von Diastase auf Stärke. I.**, von A. R. Ling und J. A. Baker (*Journ. Chem. Soc.* 67, 702—708). Bei Einwirkung von aus Grünmalz bereiteter Diastase auf Stärke erhielten Verff. eine Substanz, welche mit Phenylhydrazin ein bei  $160\text{--}170^\circ$  schmelzendes Osazon giebt, das indess als ein Gemisch von Maltosazon (Schmp.  $182\text{--}185^\circ$ ) und einem bei  $145\text{--}152^\circ$  schmelzenden Osazon erkannt wurde, das in seinen Eigenschaften mit dem von Lintner als Isomaltosazon beschriebenen übereinstimmt. Verff. nehmen deshalb an, dass die von Lintner als Isomaltosazon beschriebene Substanz kein einheitliches Product ist; sie sind der Ansicht, dass das aus der Stärke neben der Maltose entstandene Product zum grossen Theil aus einem einfachen Dextrin ( $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ ) besteht. — Mit Diastase, die aus bei höherer Temperatur gedarrtem Brauermalz bereitet war, resultirte aus der Stärke eine Substanz, welche beim Behandeln mit Phenylhydrazin Glucosazon (Schmp.  $206^\circ$ ) und ein bei  $151^\circ$  schmelzendes Osazon lieferte, welches in seinen Eigenschaften mit dem Lintner'schen Isomaltosazon übereinstimmt. Die Zusammensetzung desselben entspricht dem Osazon einer Triose.

Lenze.

**Einwirkung von Diastase auf Stärke. II.**, von A. R. Ling und J. L. Baker (*Journ. Chem. Soc.* 67, 739—746). Diese Untersuchungen der Verff. machen ihre frühere Annahme wahrscheinlich, dass Lintner's Isomaltose ein Gemisch von Maltose und dem einfachen Dextrin  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$  ist. Das Osazon vom Schmp.  $150\text{--}153^\circ$ , welches Lintner als Isomaltosazon bezeichnet, hat die Zusammensetzung eines Triosazons und ist nie bei Einwirkung von Diastase aus Grünmalz auf Stärke erhalten worden. — Wird Maltose mit Diastase (I), welche aus bei höherer Temperatur getrocknetem Malz hergestellt, behandelt, so entsteht Glucose; dieselbe wurde indess nie beobachtet bei Einwirkung von Diastase (II), die aus Grünmalz bereitet war. Ebenso entsteht, wie früher schon gezeigt war, Glucose bei Einwirkung von Diastase I auf Stärke (s. vorst. Referat). Das bei diesem Versuch neben dem Glucosazon erhaltene Osazon vom Schmp.  $151^\circ$  hatte die Zusammensetzung eines Triosazons, weshalb Verff. annehmen, dass eine Hexatriose wahr-

scheinlich bei Einwirkung von Diastase I auf Stärke gebildet wird. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse vermuthen sie, dass dies Hexatriosazon durch Condensation von Dextrin und Glucose in Gegenwart von essigsauerm Phenylhydrazin gebildet wird. Wurde Isomaltose (das Product aus Stärke und Diastase II) und Glucose mit essigsauerm Phenylhydrazin erhitzt, so wurde Glucosazon und ein zwischen 150—160° schmelzendes Osazon erhalten, das nach der Analyse ein Gemisch eines Hexatri- und eines Hexabiosazons ist.

Lenze.

Ueber die Isomaltose von »C. J. Lintner«, von H. T. Brown und G. H. Morris (*Journ. Chem. Soc.* 67, 709—738). Als Ergebniss ihrer Versuche mit dem von Lintner als Isomaltose bezeichneten Product theilen Verff. am Schluss der Abhdg. Folgendes mit: Unterwirft man die Producte der Einwirkung von Diastase auf Stärke der Fractionirung, so befinden sich Drehungsvermögen und Reductionsvermögen der Fractionen in einem bestimmten Verhältniss. Lintner's Isomaltose ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch aus Maltose und dextrinartigen Substanzen aus der Klasse des Maltodextrins oder Amyloins. Das krystallisirte Isomaltosazon von Lintner ist nichts als Maltosazon, welches verunreinigt ist durch geringe, wechselnde Mengen von Osazonen der genannten dextrinartigen Substanzen. Dies wurde von Verff. auf analytischem Wege durch sorgfältige Fractionirung der aus Stärke und Diastase gewonnenen Producte mittels Alkohol und durch Gährung nachgewiesen, auf synthetischem Wege durch Krystallisation von reinem Maltosazon in Gegenwart der nicht krystallisirbaren Producte aus Phenylhydrazin und Maltodextrin. Von den Umwandlungsproducten der Stärke durch Diastase giebt nur die Maltose ein krystallisirendes Osazon. Lenze.

Aether der Aethantetracarbonsäure, von J. Walker und J. R. Appleyard (*Journ. Chem. Soc.* 67, 768—774.) Es werden Darstellung und Eigenschaften einiger Aether der Aethantetracarbonsäure beschrieben: Tetramethyläther, Schmp. 135°, Dimethyläther, Schmp. 158—160°, dessen Kaliumverbindung bei der Elektrolyse Fumarsäuredimethylester vom Schmp. 103° liefert, aus dem mittels Br bei 100° symmetr. Dibrombernsteinsäuremethylester vom Schmelzpunkt 57° (Anschütz; 61.5—62°) gewonnen wurde, Triäthylmonomethyläther, Schmp. 58° (Tetraäthyläther hat den Schmp. 76°)

Lenze.

Die Aether der optisch activen Milch-, Chlorpropion- und Brompropionsäuren, von J. W. Walker (*Journ. Chem. Soc.* 67, 914—925.) Die Darstellung der Milchsäureäther erfolgte durch Behandlung der Silbersalze der Milchsäuren mit Jodalkylen. Die Chlorpropionsäureester wurden nach der Methode von Brühl durch Hinzufügen von syrupöser Milchsäure zu  $\text{PCl}_5$ , kurzes Erwärmen der

Mischung, Hinzufügen von Alkohol unter Kühlung, 24 - stündiges Stehenlassen und Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser gewonnen. Die Brompropionsäureäther wurden anfangs in analoger Weise wie die Chlorpropionsäureester dargestellt; als sich indess herausstellte, dass hierbei beträchtliche Mengen inactiver Substanz gebildet wurden, wurde die Darstellung durch Einwirkung von  $PBr_3$  auf die entsprechenden Milchsäureäther in Chloroformlösung bewerkstelligt. Die für das Aethylactat ermittelten Zahlen bei Bestimmung des Drehungsvermögens stimmen mit den von Klimenko (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 12, 30) angegebenen gut überein, während mit den Werthen anderer Forscher nur theilweise Uebereinstimmung vorhanden ist. Verf. schliesst sich auf Grund seiner Untersuchungen der Ansicht von Crum-Brown an, dass einem in eine optisch active Substanz tretenden Radical ein spec. Einfluss auf das Drehungsvermögen zukommt, welcher von der Zusammensetzung und Constitution des Radicals abhängt; dass also nicht wie Guye annahm, durch die Masse des am asymmetr. C-Atom haftenden Radicale (resp. Atome) allein die spec. Drehung beeinflusst wird.

Lenze.

**Optisch active Methoxy- und Propoxybernsteinsäuren**, von Th. Purdie und H. W. Bolam (*Journ. Chem. Soc.* 67, 944—956). Zur Zerlegung der Methoxybernsteinsäure in ihre optisch activen Componenten bedient sich Verf. der Strychninsalze, indem er die Linkssäure in Form ihres sauren Salzes zuerst abscheidet und alsdann aus dem Filtrat das normale Salz der rechtsdrehenden Säure krystallisiren lässt. Die Propoxybernsteinsäure, welche dargestellt wurde aus Malein- oder Fumarsäuremethylester und einer alkoholischen Lösung von Natriumpropylat, wurde in die optisch activen Säuren ebenfalls durch Krystallisation der Strychninsalze gespalten, von denen das normale und saure Salz der Linkssäure weniger löslich sind, als die Salze der Rechtssäure, sodass die letztere als normales Salz, nach Entfernung des ersteren, aus dem Filtrat desselben abgetrennt werden konnte. Angaben über Drehung der verschiedenen Rechts- und Linkssäuren in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie einiger Salze der activen Propoxybernsteinsäuren s. i. d. Abhdlg.

Lenze.

**Ester der activen Methoxy- und Aethoxybernsteinsäuren**, von Th. Purdie und S. Williamson (*Journ. Chem. Soc.* 67, 957 bis 982). Die Ester wurden dargestellt aus den Silbersalzen der Methoxy- und Aethoxybernsteinsäure durch Behandeln mit Methyl- und Aethyljodid, da es nicht gelang, dieselben direct aus den activen Aepfelsäureestern zu gewinnen. Die Trennung der beiden Aethoxybernsteinsäuren konnte ähnlich, wie dies bei den Methoxybernsteinsäuren (s. vorst. Ref.) geschah, durch die Strychninsalze bewirkt werden. Die Drehungen der normalen und sauren Strychninsalze der

Methoxy- und Aethoxybernsteinsäuren, der sauren (rhombisch krystallisirenden) Ammoniumsälze der beiden Aethoxybernsteinsäuren, der freien Aethoxybernsteinsäure, der Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butylester der Methoxy- und Aethoxybernsteinsäuren, sowie der Isopropyl- und Isobutylester der letzteren wurden bestimmt. Bezüglich der genauen Angaben hierüber, sowie der aus diesen Untersuchungsergebnissen gezogenen Schlussfolgerungen muss auf das Original verwiesen werden; hervorgehoben sei, dass auch nach der vorliegenden Untersuchung es nicht möglich ist, die Drehung allein aus der Masse der am unsymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Gruppen oder Atome zu berechnen, sondern dass noch andere Factoren hierbei berücksichtigt werden müssen.

Lenze.

Ueber die Schiff'sche Reaction, von G. Urbain (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 455—456). Aldehyde und Rosanilin bilden bei dieser Reaction Condensationsproducte, welche durch schweflige Säure nicht entfärbt und auf Zusatz von Salzsäure blau gefärbt werden.

Lenze

Beitrag zur Untersuchung aromatischer Disulfide, von F. Genvesse (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 409—426). Diphenyldisulfid,  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ , erhalten durch Eintragen von Chlorschwefel in ein siedendes Gemisch von Benzol und  $Al_2Cl_6$ , giebt beim Behandeln mit 60 pCt. anhydridhaltiger  $H_2SO_4$  Trioxyphenylendisulfid,  $C_6H(OH)_3S_2$ , welches Wolle, Baumwolle und Seide roth färbt. Dasselbe wurde mit Toluidin, *m*-Nitranilin und Anilin combinirt und Verbb.  $2C_6H(OH)_3S_2 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  u. s. w. erhalten. Rauchende  $NO_3H$  verwandelt das Diphenyldisulfid in Diphenyldithionyl,  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} SO \\ SO \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ , vom Schmp.  $273^\circ$ . — Dinetrodiphenyldisulfid,  $NO_2 \cdot C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} \rangle C_6H_3 \cdot NO_2$ , Schmp.  $112^\circ$ , wurde durch Eintragen von Chlorschwefel in ein Gemisch von Nitrobenzol  $Al_2Cl_6$  und Erhitzen des Gemenges dargestellt; analog wurde Dimethyldiphenyldisulfid erhalten, das bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Essigsäure in Dimethyldiphenyldisulfon vom Schmp.  $184^\circ$  übergeht.

Lenze.

Ueber einige Metallderivate des Dithioacetylacetons, von V. Vaillant (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 514—519). Natrium- und Kalium-Verbindungen werden durch Hinzufügen einer alkoholischen, mit wasserfreiem Aether verdünnten Lösung von Natriumäthylat zu einer ätherischen Lösung des Dithioacetylacetons dargestellt und aus ihnen durch Wechselwirkung mit löslichen Metallsalzen eine grosse Anzahl Metallderivate des Dithioacetylacetons bereitet, welche eingehend beschrieben werden.

Lenze.

**Die Darstellung von Allylen und die Einwirkung von Magnesium auf organische Verbindungen**, von E. H. Kaiser (*Amer. Chem. Journ.* 18, 328—332). Verf. leitete die Dämpfe verschiedener Alkohole, sowie von Aceton über Magnesium, das in einer in einem Verbrennungsofen befindlichen eisernen Röhre erhitzt wurde, untersuchte die entstandenen Gase, welche in der Hauptmenge aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestanden und nur Spuren von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  enthielten; der Rückstand hält einen Theil der Kohlenwasserstoffe zurück und bildet damit Magnesiumallylid, das durch Wasser (mit Chlorammonium) zersetzt wird. Von dem gleichzeitig aus der Reaktionsmasse entwickelten Wasserstoff wurde das Allylen durch ammoniakal. Silberlösung getrennt. — Am meisten Allylen lieferte unter diesen Bedingungen das Aceton.

Lenze.

**Ueber das Verhalten gewisser halogenhaltiger Derivate des Benzols**, von C. L. Jackson und S. Calvert (*Amer. Chem. Journ.* 18, 298—312). Es wird die Einwirkung von Natriumäthylat und -methylat auf das Tribromjodbenzol vom Schmp.  $104^\circ$  (erhalten aus Tribromanilin durch Diazotirung und Behandlung mit  $\text{JH}$ ), das unsymmetrische Tetrabrombenzol, Schmp.  $98^\circ$ , das symmetrische Tetrabrombenzol, Schmp.  $174 - 175^\circ$  und das Tribromchlorbenzol, Schmp.  $82^\circ$  geprüft. In dem ersteren wurde das Jod durch  $\text{H}$  ersetzt, weniger leicht erfolgte die Eliminirung des 4. Br-Atoms bei den beiden folgenden, während das Tribromchlorbenzol überhaupt nicht reagierte. Tribromtrinitrobenzol und Natriumäthylat reagieren unter Bildung von  $\text{C}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{NO}_2)_3$  und  $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_2$ , wogegen Tribromdinitrobenzol damit  $\text{C}_6\text{Br}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{NO}_2)_2\text{H}$  und  $\text{C}_6\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{NO}_2)_2\text{H}$  liefert; es werden also im Letzteren nur die Bromatome angegriffen, da der lockere Einfluss der 3 symmetrischen Nitrogruppen der ersten Verbindung auf einander durch Wegnahme einer Nitrogruppe beseitigt ist. Jodbenzol reagirt bei gleicher Behandlung wie Tribromjodbenzol mit Natriumäthylat nicht.

Lenze.

**Die Cis- und Trans-Modificationen des Benzolhexabromids**, von W. R. Orndorff und V. A. Howells (*Amer. Chem. Journ.* 18, 312—319). Verf. erhielten bei Einwirkung von Brom auf Benzol bei Gegenwart einer 1 procentigen  $\text{NaOH}$ -Lösung oder von Wasser bei niedriger Temperatur (nicht über  $0^\circ$ ) neben dem bei  $212 - 215^\circ$  schmelzenden Hexabromid eine 2. Modification desselben vom Schmp.  $253^\circ$ , welche als  $\beta$ -Benzolhexabromid bezeichnet wird und sich von der ersteren durch geringere Löslichkeit in heissem Benzol auszeichnet. Krystallform beider Verbindungen wurde untersucht.

Lenze.

**Die Einwirkung von Harnstoff und Sulfocarbanilid auf gewisse Säureanhydride**, von F. L. Dunlap (*Amer. Chem. Journ.* 18, 332—341). Dichlormaleinsäureanhydrid liefert beim Erhitzen mit 1 Mol.

Harnstoff auf 90—95° Dichlormaleïnursäure,  $\text{Cl.C.CO.NHCONH}_2$ ,  
 $\text{Cl.C.COOH}$

die unter  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Verlust in das bei 179° schmelzende Dichlormaleïnimid übergeht; analog entstehen Dibrommaleïnursäure. Schmp. 191° und Dibrommaleïnimid, Schmp. 225°, Succinursäure, Schmp. 211—211.5° und Succinimid, Schmp. 280°. Phtalsäureanhydrid und Sulfocarbanilid reagiren bei 125—130° unter Bildung von Phenylsenföf und Phtalanilsäure, Schmp. 169—169.5°, welche beim Erhitzen in Phtalanil vom Schmp. 204° übergeht. Letzteres entsteht direct aus den Componenten bei 170—175°. Bernsteinsäureanhydrid giebt bei 130—135° mit Sulfocarbanilid nur wenig Succinanil, Schmp. 150°, dagegen fast ausschliesslich bei 150—155° neben COS und Anilin.

Lenze. **£**.

**Temperaturzunahme von Cellulose bei der Absorption von atmosphärischer Feuchtigkeit**, von C. Beadle und O. W. Dahl (*Chem. News* 73, 180—183). Zu den Versuchen wurde gewöhnliche Baumwolle, fein zerkleinerte Baumwolle und ein »Viscoïd«, welches durch Lösen des Celluloseethiocarbonats in Wasser, Ausfällen durch Erhitzen, Trocknen und Pulverisiren gewonnen war, verwandt. Fein zerkleinerte Baumwolle und gepulvertes Viscoïd zeigten geringere Erhöhung des Gewichtes und der Temperatur, als nicht zerkleinertes Material. Die Zunahme des Gewichtes betrug 3—7 pCt., die Temperatur 4—7° F. Bezüglich der Kurven der Gewichtszunahme und Temperaturerhöhung sei auf das Original verwiesen.

Lenze.

**Einwirkung von Salzsäure auf Licareol, Licarrhodol und Lemonol. Beziehung zwischen diesen 3 Alkoholen**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 594—597). Lemonol reagirt nach Verff. beim Einleiten von Salzsäure unter Bildung eines bei 120—125° (10 mm) siedenden, farblosen Oeles von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ , das beim Behandeln mit Kaliumacetat ein Gemisch von Terpenen (Sdp. 170—180°) und den Essigester des Lemonols giebt. Darnach müssen bei Einwirkung von  $\text{ClH}$  2 Chlorderivate entstehen, von denen das eine mit Kaliumacetat Lemonylacetat, während das andere, welches vielleicht aus dem ersteren durch Isomerisation mittels  $\text{ClH}$  entstanden ist oder durch Addition von  $\text{ClH}$  an das aus dem Lemonol entstandene Terpen, ein Gemisch von Terpenen liefert. Licareol gab mit  $\text{ClH}$  ein identisches Product, aus dem Lemonylacetat erhalten wurde; dasselbe Chlorirungsproduct entstand auch aus Licarrhodol.

Lenze

**Ueber die Formeln der Cerotin- und Melissinsäure aus Bienenwachs**, von P. Marie (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 565—569). Nach den Untersuchungen des Verfs hat Melissinsäure aus Bienenwachs dieselbe Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ , welche für die aus Carnaubawachs erhaltene

angenommen wird. Der Cerotinsäure schreibt er die Formel  $C_{25}H_{50}O_2$  zu, da er bei der Behandlung derselben mit JH und rothem P einen Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{52}$  vom Schmp. 53—53.5° erhielt. Lenze.

**Bromderivate der Cerotin- und Melissinsäure**, von T. Marie (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 569—575). Darstellung und Eigenschaften der Monobromcerotinsäure, Schmp. 66.5°, Dibromcerotinsäure, Schmp. 30°, Monobrommelissinsäure, Schmp. 79.5° und Dibrommelissinsäure, Schmp. 47° werden beschrieben. Lenze.

**Oxy- und Amidoderivate der Cerotin- und Melissinsäure**, von T. Marie (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 576—583). Oxycerotinsäure, aus der Monobromcerotinsäure und alkoholischem Kali, Schmp. 86.5°, oder durch Behandlung des Monobromcerotinsäureesters mit Bleiacetat und Verseifen des entstandenen Acetylcerotinsäureäthylesters; Amidocerotinsäure, aus der Monobromcerotinsäure und alkoholischem  $NH_3$ , Schmp. 215. Oxymelissinsäure, analog wie die vorige Oxyssäure erhalten, Schmp. 97.5°; Amidomelissinsäure, Schmp. 205°. Lenze.

**Cyan- und Amidoderivat und zweibasische Säure aus Cerotinsäure**, von T. Marie (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 583—590). Cyanocerotinsäure, aus der Monobromcerotinsäure und KCN, Schmp. 88°; Amid, bei partieller Verseifung der vorigen, Schmp. 109—110° und die zweibasische Säure,  $C_{24}H_{28}(COOH)_2$ , Schmp. 112—114°, aus der Cyanocerotinsäure bei vollständiger Verseifung, welche beim Erhitzen  $CO_2$  abspaltet unter Bildung von Cerotinsäure. Lenze.

**Vergleich der Derivate der Säuren aus den Wachsorten mit denjenigen der Fettsäuren**, von T. Marie (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 590—591). Aus einem Vergleich der Derivate der Cerotin- und Melissinsäure mit denen der Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure kommt Verf. zu dem Schluss, dass die ersteren beiden wahre Homologe der letzteren sind. Lenze.

**Beobachtungen über einige neue Derivate der Reihe der Pentosen: Lyxonsäure und Lyxit**, von G. Bertrand (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 593—594). Verf. theilt einige Beobachtungen mit, welche als Ergänzung der Mittheilung von E. Fischer und O. Bromberg über denselben Gegenstand (*diese Berichte* 29, 581—585) dienen können und giebt gleichzeitig ein Verfahren an, aus der Melasse Xylonsäure zu gewinnen. Lenze.

**Verbindungen des Antipyrins mit den Kresolen**, von G. Patein und E. Dufau (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 609—610). *o*-Kresolantipyrin entsteht beim Schmelzen eines Gemisches von *o*-Kresol und Antipyrin in farblosen Krystallen vom Schmp. 60—62°, *m*-Kresolantipyrin und *p*-Kresolantipyrin wurden als Flüssigkeiten erhalten, welche nicht krystallisirten und bei Gegenwart von  $H_2SO_4$  in die Componenten zerfallen. Lenze.

**Eirwirkung von Antipyrin auf zwei Diphenolderivate**, von G. Patein und E. Dufau (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 611—612). Mittheilung betr. Einwirkung von Antipyrin auf Chinhydron (Entstehung von Hydrochinonantipyrin vom Schmp. 127—128°) und auf Orcin. Lenze.

**Ueber die Existenz des Pentaäthylstickstoffs**, von A. Lachmann (*Amer. Chem. Journ.* 18, 372—375). Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Tetraäthylammoniumjodid Stiffstoffpentäthyl,  $N(C_2H_5)_5$ , darzustellen, ist nicht geglückt; statt dessen wurde Tetraäthylammoniumtrijodid erhalten. Mit Triäthylamindibromid reagirte Zinkäthyl nach folgender Gleichung:  $(C_2H_5)_3NBr_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_3N + C_2H_5Br + Zn(C_2H_5)Br$ . Lenze.

**Ueber die Existenz von zwei o-Phtalsäuren**, von W. T. H. Howe (*Amer. Chem. Journ.* 18, 390—401). Die gewöhnliche o-Phtalsäure besteht nach des Verf.'s Untersuchungen aus 2 isomeren Säuren, der  $\alpha$ -Säure vom Schmp. 203—204° und der  $\beta$ -Säure vom Schmp. 183 bis 184°. Ueber die Gewinnung beider aus der käuflichen Säure, Ueberführung der einen Modification in die andere, über einige Salze (mit Anilin,  $\alpha$ -Naphthylamin, Chinolin, Brucin und Metallen), über die Ursache der Isomerie, Verhalten beim Reduciren mittels Natriumamalgam (Entstehung einer neuen Dihydrosäure, welche beim Reduciren mit Natriumamalgam in der Kälte zwei neue Tetrahydrosäuren giebt) werden genaue Angaben gemacht. Lenze.

**Die Einwirkung von Säurechloriden auf die Silbersalze der Anilide**, von H. L. Wheeler und B. B. Boltwood (*Amer. Chem. Journ.* 18, 381—389). Alkyljodide reagiren mit den Silbersalzen des Formanilids unter Bildung von Derivaten des Pseudoformanilids,  $RN : C \begin{matrix} H \\ < \\ OCH_3 \end{matrix}$ , als wenn das Silber an O gebunden wäre; dagegen reagirt nach Verff. Benzoylchlorid mit den Silbersalzen in der Weise, als ob das Ag-Atom am Stickstoff haftet unter Bildung von Verbiudungen:  $RN \begin{matrix} CHO \\ < \\ COC_6H_5 \end{matrix}$ , welche bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien Ameisensäure abspalten. Hierbei entstehen intermediäre Additionsproducte. Die Anlagerung kann einerseits an die Pseudoform erfolgen, indem die Doppelbindung gelöst wird, andererseits an das normale Formanilidsalz, indem der 3werthige Stickstoff 5werthig wird. Formylbenzanilid, Schmp. 112°, 2,4-Dichlorformanilid, Schmp. 153°, und das daraus hergestellte 2,4-Dichlorformylbenzanilid, Schmp. 77°, welches beim Kochen mit verd.  $ClH$   $HCOOH$  abspaltet und in 2,4-Dichlorbenzanilid, Schmp. 117°, übergeht, sowie Formylbenz-o-toluid, Schmp. 92°, werden beschrieben; ausserdem der Aethylformimidoäthylester, Sdp. 106°, aus Silberformanilid und Chlorkohlensäureester, welcher mit 2,4-Dichlor-

anilin Phenyl-2,4-Dichlorphenylformamidin vom Schmp. 159<sup>o</sup>,

$$\begin{array}{c} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{HC} \diagdown \\ \text{NHC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$$
 liefert, und *o*-Tolylformimidoäthylester,

Sdp. 101<sup>o</sup>. Lenze.

**Umwandlungen von *p*-Sulfaminbenzoësäure unter dem Einfluss der Wärme.** von J. Remsen und A. M. Muckenfuss (*Amer. Chem. Journ.* 18, 349—365). Bei 3stündigem Erhitzen von *p*-Sulfaminbenzoësäure auf 285<sup>o</sup> im Luftbad entsteht aus derselben eine Substanz, welche beim Behandeln mit Wasser in das saure Ammonsalz der *p*-Sulfobenzoësäure verwandelt wird; es ist also eine Wanderung der Amidogruppe erfolgt und das entstandene Amid hydrolysiert. Bei längerem Erwärmen der *p*-Sulfaminbenzoësäure auf etwas niedrigere Temperatur (220—235<sup>o</sup>) entstehen neben dem erwähnten Product 3 Verbindungen: ein dem Diamid der Sulfobenzoësäure isomerer Körper (als unschmelzbares Diamid bezeichnet), eine der *p*-Sulfaminbenzoësäure isomere Säure (*iso-p*-Sulfaminbenzoësäure) und *p*-Sulfobenzoësäure, deren Eigenschaften und Verhalten genau beschrieben werden. Lenze

**Ueber die Diaethylenkohlenwasserstoffe,** von H. Fournier (*Bull. Soc. Chim* [3] 15, 400—404). 6-Methylheptadien-1-3 (*diese Berichte* 29, Ref. 416) entsteht auch aus dem durch Behandlung des Isobutylallylcarbinols mit PCl<sub>5</sub> gewonnenen Chloride (Sdp. 150—155<sup>o</sup>) mit alkohol. KOH;  $d_{22} = 0.741$ , Sdp. 116—118<sup>o</sup>. Das mittels PCl<sub>5</sub> aus Aethylallylcarbinol dargestellte Chlorid (Sdp. 115 bis 120<sup>o</sup>) giebt mit alkohol. KOH einen Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 72—74<sup>o</sup> und  $d_{12} = 0.714$  (wahrscheinlich Hexadien-1,3, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH:CH<sub>2</sub>). Lenze.

**Bei Einwirkung von  $\alpha$ -Brompropionylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid,** erhielt A. Collet (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 715—717) Monobrompropionylbenzol als farblose Flüssigkeit von  $d_{15} = 1.42$  und dem Sdp. 135—137<sup>o</sup> (20 mm);  $\alpha$ -Brompropionylchlorid (aus  $\alpha$ -Brompropionsäure und PCl<sub>5</sub>) hatte  $d_{11} = 1.697$  und den Sdp. 131—133<sup>o</sup>. Lenze.

**Kondensation von Hydrolen und aromatischen Aminen in Gegenwart von conc. Schwefelsäure,** von M. Prud'homme (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 717—720). Lenze.

**Ueber benzylirte Parafuchsine,** von M. Prud'homme (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 720—723). Mittels *p*-Nitrodiamidotriphenylmethane, welche durch Condensation von *p*-Nitroamidobenzhydrol, *p*-Nitrodiäthylamidobenzhydrol und *p*-Nitrobenzaldehyd mit Monobenzylanilin, Dibenzylanilin und Aethylbenzylanilin mittels Alkohol und Salzsäure erhalten wurden, wurden vom Verf. einige in einem oder zwei Benzolkernen benzylirte Parafuchsine dargestellt. Lenze.

Ueber eine charakteristische Unterscheidung des gewöhnlichen und des Säurefuchsin S. Ueber die Schiff'sche Reaction, von P. Cazeneuve (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 723—724). Lenze.

Einwirkung von Säurechloriden auf Naphtoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, von L. Rousset (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 633—638). Verf. erhielt bei Einwirkung von  $Al_2Cl_6$  auf ein Gemisch gleicher Moleküle Butyrylchlorid und  $\alpha$ -Methoxynaphtalin 3 isomere Propyl- $\alpha$ -methoxynaphtylenketone, deren Trennung mittels ihrer Pikrate bewerkstelligt wurde. Acetylchlorid gab unter den gleichen Bedingungen und Erwärmen des Gemisches mit  $\beta$ -Methoxynaphtalin das von Gattermann, Erhardt und Maisch beschriebene Keton  $C_{10}H_{16} \begin{matrix} <OCH_3 \\ COCH_3 \end{matrix}$ , vom Schmp.  $57^\circ$  und Sdp.  $205^\circ$  (22 mm), dessen Pikrat bei  $135-136^\circ$  schmilzt. Nebenher entstand in geringer Menge ein öliges, isomeres Product. Lenze.

Bromderivate des *m*-Phenylendiamins, von C. L. Jackson und S. Calvert (*Amer. Chem. Journ.* 18, 465—489). Tribrom-*m*-phenylendiamin, Schmp.  $158^\circ$ , aus Phenylendiaminchlorhydrat und Bromwasser, geht durch Einwirkung von Sn und ClH (und etwas Alkohol) über in *m*-Phenylendiamin. In gleicher Weise wird Tribromdinitrobenzol vom Schmp.  $192^\circ$  unter diesen Bedingungen zu *m*-Phenylendiamin reducirt, während Zinkstaub u. Essigsäure vorwiegend Tribrom-*m*-phenylendiamin bilden. Dibrom-*m*-Phenylendiacetamid, Schmp.  $259-260^\circ$ , aus *m*-Phenylendiacetamid und Bromwasser, giebt beim Erhitzen mit conc. ClH Dibrom-*m*-phenylendiamin, Schmp.  $135^\circ$ , das beim Behandeln mit Sn und ClH ebenfalls, indess weit langsamer als die Tribromverbindung, *m*-Phenylendiamin liefert. Tetrabromdinitrobenzol, Schmp.  $227^\circ$ , wird in Monobrom-*m*-phenylendiamin, Schmp.  $93-94^\circ$  verwandelt, welches noch leichter als das Dibromphenylendiamin Salze bildet. Tetrabromphenylendiamin, Schmp.  $212-213^\circ$ , entstand aus der Monobromverbindung durch Behandlung mit Brom in ätherischer Lösung. Die in vorliegender Untersuchung gemachten Beobachtungen stehen im Gegensatz zu der Annahme von Schlieper (*diese Berichte* 26, 2465), wonach nur diejenigen Bromatome mittels Sn und ClH dem Benzolkern entzogen werden können, welche zu zwei negativen Gruppen in *o*-Stellung sich befinden. Lenze.

Ueber Benzimidoäthyl- und Benzimidomethyläther, von F. W. Bushong (*Amer. Chem. Journ.* 18, 490—491). Darstellung und Eigenschaften beider Aether werden beschrieben. Lenze.

Dianthranol, ein Dihydroxyderivat des Dianthracens, von W. R. Orndoff und C. L. Bliss (*Amer. Chem. Journ.* 18, 453—465). Dianthranol, Schmp.  $250^\circ$  unter Zersetzung, entsteht aus Lösungen von Anthranol in Benzol im directen Sonnenlicht, bei Einwirkung

von Luft auf alkalische Lösungen und bei längerem Kochen des Anthranols in Xylollösung am Rückflusskühler. Es krystallisirt monoklin, das Anthranol nach Gill rhombisch. Diacetyldianthranol, Schmp. 276—279°. Bezüglich der Constitution s. Orig. Lenze.

**Ueber die Halogenderivate der Sulfonamide**, von J. H. Kastle, B. C. Keiser und E. Bradley (*Amer. Chem. Journ.* 18, 491—502). Es werden einige Chlor- und Bromderivate beschrieben, welche durch Einwirkung von freiem Cl oder Br auf Lösungen der Sulfonamide in möglichst wenig KOH erhalten wurden: Benzoldichlorsulfonamid, Schmp. 70°, *p*-Toluoldichlorsulfonamid, Schmp. 80°, *p*-Brombenzoldichlorsulfonamid, Schmp. 106° und Benzoldibromsulfonamid, Schmp. 110° unter Zersetzung. Die Verbindungen sind explosiv. Verf. fassen sie als Derivate des Chlorstickstoffs auf. Verwendung von Benzoldichlorsulfonamid zum Nachweis von Jod beruht auf der Bildung von Perjodiden der Sulfonamide. Lenze

**Cachou de Laval**, von F. W. Richardson und H. E. Aykroyd (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 15, 328—332). Untersuchung des als Cachou de Laval bezeichneten substantiven braunen Farbstoffes für Baumwolle, welches 1873 von Croissant und Brettonière durch Schmelzen zahlreicher organischer Substanzen, vor allem Holz mit Natriumpolysulfid dargestellt wurde. Der dem technischen Product zu Grunde liegende Farbstoff ist nach Verf. ein Thiophenderivat. Lenze

**Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Alkohole**, von Fonzes-Diacon (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 762—763). Wie von Glycerin wird Sublimat auch von Aethylalkohol, und noch energischer von Mannit zu Calomel reducirt. Zunahme der Hydroxylgruppen bei den Alkoholen bewirkt scheinbar Beschleunigung der Reduction des Sublimats. Lenze.

**Ueber einige Fettketone mit hohem Molekulargewicht**, von J. Bertrand (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 764—768). Aethylpentadecylketon (Oktodekanon-3), Schmp. 53°, entsteht bei Einwirkung von 2 Mol. Palmitylchlorid auf Zinkäthyl; Oxim, Schmp. 44°. Mit Zinkpropyl resultirt Propylpentadecylketon, Schmp. 50.5°; Oxim Schmp. 28°. Mit Chromsäure oxydirt liefern beide Pentadecylsäure vom Schmp. 51°. Die Hydrazone sind unbeständige Verbindungen. Lenze.

**Ueber Anethol**, von E. Grimaux (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 778—779). Bei der Destillation des mit ClH gesättigten Anethols wurde neben dem von Kraut beschriebenen Isanethol ein zweites Polymeres, das Metanethol vom Schmp. 132°, erhalten. Durch längeres Erhitzen auf 100° wird der Schmp. des Anethols infolge Bildung der Polymeren herabgedrückt. Lenze.

**Einwirkung von Phenylhydrazin auf Gallussäure und Dibromgallussäure**, von A. Biérix (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 783—786).

Fügt man zu einer concentrirten methylalkoholischen Lösung von Gallussäure eine concentrirte Phenylhydrazinlösung und alsdann Aether, so erhält man eine Verbindung  $C_6H_2 \cdot (OH)_3 CONHNHC_6H_5$  vom Schmp. 138—139° (Zersetz.) und auf Zusatz von Chloroform zu der alkoholisch-ätherischen Lösung eine zweite von der Zusammensetzung  $C_6H_2(NH \cdot NHC_6H_5)_3 CONHNHC_6H_5$  vom Schmp. 185° (Zers.). Analog entstehen die beiden Derivate der Dibromgallussäure.

Lenze.

Ueber einen neuen Körper (Raphanol), welcher aus der Wurzel von *Raphanus niger* und aus einigen anderen Pflanzen derselben Familie erhalten wurde. Betrachtungen über das ätherische Oel von *Raphanus niger*, von H. Moreigne (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 797—806). Aus der Wurzel von R. n. wurde neben einem flüssigen Oel eine krystallinische Verbindung vom Schmp. 62° isolirt, das Raphanol oder Raphanolid,  $C_{29}H_{58}O_4$ , dessen Acetylderivat bei 122—123° schmilzt. Die neue Verbindung konnte auch in Radieschen, Rüben und anderen Pflanzen nachgewiesen werden. — Das ätherische Oel von R. n. ist schwefelhaltig, aber frei von Stickstoff; Sdp. ca. 300° unter Zers.

Lenze.

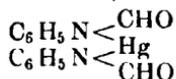
Eigenschaften der Fuchsine, von M. Prud'homme (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 780—783). Erwiderung auf die von Rosenstiehl erhobenen Einwände (s. diesen Band S. 98) und ausführliche Mittheilung seiner Versuche betr. Fällung von Fuchsinbasen mit Alkalien und Oxydation der Fuchsine mit Bleisuperoxyd und Eisessig.

Lenze.

Ueber die Anwendung von Antimontrichlorid in der Synthese aromatischer Ketone, von W. J. Comstock (*Amer. Chem. Journ.* 18, 547—552). Verf. hat nachgewiesen, dass sich Antimontrichlorid an Stelle von Aluminiumchlorid bei der Darstellung von Ketonen aus Phenoläthern verwenden lässt; dass aber in Folge der verseifenden Wirkung des Antimontrichlorids auf die Aether keine guten Ausbeuten erhalten werden.

Lenze.

Ueber einige Quecksilbersalze der Anilide, von H. L. Wheeler und B. W. Mac Farland (*Amer. Chem. Journ.* 18, 540—547). Nach den Untersuchungen der Verff. kommt den Quecksilbersalzen der Anilide, z. B. dem Merkuriformanilid, die Formel:



zu. Das Quecksilber ist demnach an Stickstoff gebunden. Darstellung und Eigenschaften von einigen Merkurisalzen von Aniliden, sowie von Derivaten derselben werden eingehend beschrieben.

Lenze.

Ueber einige neue Cyansäuren, von T. Klobb (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 773—778). Werden die früher vom Verf. dargestellten Ester mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge in der Kälte ver-

seift, so entstehen: Aethylphenacylcyanessigsäure,  $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5) \left\langle \begin{smallmatrix} CN \\ COOH \end{smallmatrix} \right.$ , Schmp. 193°, Methylphenacylcyanessigsäure, Schmp. 172°, Propylphenacylcyanessigsäure, Schmp. 188—189°, und Benzylphenacylcyanessigsäure,  $C_6H_5 \cdot COCH_2 \cdot C(C_7H_7) \left\langle \begin{smallmatrix} CN \\ CO_2H \end{smallmatrix} \right.$ , Schmp. 177°. Lenze.

**Die Proteide der Kartoffel**, von Th. B. Osborne und G. F. Campbell (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 575—582). Die Proteide der Kartoffel bestehen aus einem Globulin, das von Verff. als Tuberin bezeichnet wird, und in geringer Menge aus einer Proteose. Bezüglich der Gewinnung, der Eigenschaften und des Verhaltens (Fällung durch Salze und Säuren etc.) sei auf das Original verwiesen. Lenze.

**Legumin und andere Proteide der Erbse und Wicke**, von Th. B. Osborne und G. F. Campbell (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 583—609). In den Erbsen und Wicken sind dieselben in Kochsalzlösung fast vollständig löslichen Eiweisskörper enthalten; dieselben bestehen vorwiegend aus einem Globulin, dem Legumin Braconnot's, dem nach den Analysen von 31 Proben die Zusammensetzung: C: 55.15 pCt., H 6.96, N 17.98, S 0.43, O 22.48 zukommt. Ausser diesem ist in den Erbsen und Wicken noch ein zweites Proteid von der Zusammensetzung: C 53.48 pCt., H 6.89 pCt., N 16.43 pCt., S 1.01 pCt., O 22.19 pCt. enthalten. Lenze.

**Conglutin und Vitellin**, von Th. B. Osborne und G. F. Campbell (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 609—623). Verff. berichten über 6 verschiedene Proteide, welche bisher unter den Namen Conglutin und Vitellin in der Literatur geführt wurden, besonders über ihre Zusammensetzung und ihre wichtigsten Unterscheidungsmerkmale. Lenze.

**Ueber die Ester von secundären Allyl-Alkoholen**, von H. Fournier (*Bull. Soc. Chim.* [3], 15, 884—889). Einige Ester (auch Salzsäure- und Schwefelsäure-Ester) des Aethyl-, Isopropyl- und Isobutyl-Allylcarbinols werden beschrieben. Lenze.

**Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Trimethyltrimethylentriamin**, von M. Delépine (*Bull. Soc. Chim.* [3], 15, 889—891). Trimethyltrimethylentriamin bildet beim Einleiten von  $H_2S$  unter Bildung zweier Schichten 2 verschiedene Producte. Die obere, wasserlösliche Schicht besteht aus Methylaminschwefelwasserstoff, während die untere, wasserunlösliche Methylthioformaldin, Schmp. 68°, darstellt, das mit dem von Wohl erhaltenen, das gleiche Jodmethylat vom Schmp. 163° liefernden Product identisch ist. Lenze

**Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Trimethyltrimethylentriamin**, von M. Delépine (*Bull. Soc. Chim.* [3], 15, 891—899). Dimethylformocarbthialdin,  $CS_2(CH_2 \cdot N \cdot CH_3)_2$ , Schmp. 96°,

entsteht beim Vermischen von  $\text{CS}_2$  und Trimethyltrimethylen-triamin; es zeigt die Eigenschaften der Carbothialdine. Bei Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Alkohol wird es umgewandelt in ein Jodhydrat der Base  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NS}_2$  vom Schmp.  $142^\circ$ , Methylaminjodhydrat und Methylenäther. Aus dem Jodhydrat wurde die Base als Flüssigkeit vom Sdp.  $192^\circ$  gewonnen; sie ist Dimethylmethyylimidothio-carbonat,  $\text{CH}_3 : \text{N} : \text{C} < \begin{matrix} \text{SCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{matrix}$ ; Chloroplatinat und Chloromercurat desselben werden beschrieben. — Bezüglich der Ausführungen über die Constitution über Carbothialdine s. Original. Lenze.

Ueber Diäthylformocarbthialdin, von M. Delépine (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 899—900). Verwendet man bei der im vorsteh. Ref. beschriebenen Reaction  $\text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , resp.  $(\text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$  an Stelle des Trimethyltrimethylen-triamins, so wird Diäthylformothialdin, Schmp.  $75^\circ$ , erhalten. Lenze.

Ueber einige Reactionen des *m*-Dimethylaminophenols, von L. Lefèvre (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 900—904). Die Mittheilung bezieht sich auf Angaben von R. v. Rothenburg (*Journ. prakt. Chem.* 51, 578—580) über Resorcinphtalein und über *m*-Dimethylaminophenol, welche mit den Versuchsergebnissen nicht in Einklang stehen. Lenze.

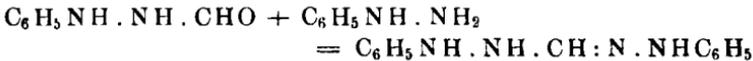
Unterschied zwischen Salzen und Estern; Constitution der Fuchsine, von A. Rosenstiehl (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 843). Erwiderung auf die von Tortelli (*diese Berichte* 28, 1702) erhobenen Einwände bezüglich der Richtigkeit der vom Verf. vorgeschlagenen Formel für Fuchsine. Lenze.

Die Einwirkung von Natrium auf Aldehyd, von P. C. Freer (*Amer. Chem. Journ.* 18, 552—562). Aldehyd bildet mit Natrium in ätherischer Lösung einen krystallinischen Körper, welcher in Folge leichter Zersetzlichkeit indess nicht isolirt werden konnte. Seine Constitution liess sich indess aus dem beim Behandeln mit Benzoylchlorid gewonnenen Reactionsproduct bestimmen. Dies ist eine krystallinische Verbindung vom Schmp.  $86$ — $87^\circ$ , welche beim Erhitzen mit Wasser in Benzoesäure, Aldol und Aldehyd und bei der Destillation in Benzoesäure, Croton- und Acet-Aldehyd gespalten wird. Sie entsteht nur bei Anwendung der theoretischen Menge von Na und Benzoylchlorid und überschüssigem Aldehyd. Ihr Verhalten spricht dafür,

dass sie Aldehydoaldolbenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ .

$\text{CH} < \overset{\text{O}}{\text{O}} > \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , ist. Das neben diesem krystallinischen gleichzeitig entstehende flüssige, syrupartige Product ist wahrscheinlich Aldolbenzoat. Lenze.

Ueber die Constitution einiger Derivate der Ameisensäure, von P. C. Freer und P. L. Sherman jr. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 562—584). Verff. beabsichtigten, die Aufklärung der Constitution der CHO-Gruppe der Ameisensäure durch Untersuchungen am Formylphenylhydrazin, Formamid und Ameisensäureäther herbeizuführen. Sie fanden, dass Formylphenylhydrazin, dem Pechmann auf Grund der Entstehung von Formazylwasserstoff bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ameisensäureäther Aldehydcharakter zuschrieb, indem er annahm, dass der Formazylwasserstoff aus zuerst entstandenem Formylphenylhydrazin und Phenylhydrazin nach der Gleichung:



entstanden sei, überhaupt nicht mit Phenylhydrazin reagirt. Weiter wird von Verff. nachgewiesen, dass es falsch ist, wenn Comstock u. Kleeberg (*diese Berichte* 23, 2274 und Ref. 659) dem Silbersalz des Formanilids auf Grund der Entstehung von Methylisofornanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CHOCH}_3$  mittels Jodmethyl aus ersterem die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CHOAg}$  zuschreiben, da die Alkylgruppe nicht immer an die Stelle des aus der Verbindung ausgetretenen Metallatoms tritt, wie die Entstehung zweier Monoäthylformylphenylhydrazine aus dem Natriumsalz des Formylphenylhydrazins lehrt. In ätherischer Lösung entstand die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$ , vom Schmp. 106°, in alkoholischer Lösung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NHCHO}$ , vom Schmp. 78—79°. — Dass im Formylphenylhydrazin keine Hydroxylgruppe vorhanden ist, geht mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit aus seinem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid hervor.

Lenze.

Ueber die Esterification von halogensubstituirten Essigsäuren. II, von D. M. Lichty (*Amer. Chem. Journ.* 18, 590—600; vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 726). Angaben über die bei 80° nach bestimmten Zeiten (und zwar nach kürzeren Zeitintervallen wie bei den früher beschriebenen Versuchen) aus Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure entstehenden Estermengen.

Lenze.

Die Constitution der Säureamide, von A. Lachman (*Amer. Chem. Journ.* 18, 600—608). Auf Grund der über die Säureamide bekannt gewordenen Reactionen kommt Verf. zu dem Schluss, dass

die Säureamide nicht im Allgemeinen entweder die Formel  $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$   
 oder die Formel  $\text{RC} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH} \end{array}$  besitzen, noch dass sie tautomer reagiren,

sondern dass ein Theil immer die eine, ein zweiter Theil die andere Structur besitzt. — Einige Versuche zur Aufklärung der Natur der Säureamide werden mitgetheilt.

Lenze.

**Aluminiumalkoholate**, von H. W. Hillyer (*Amer. Chem. Journ.* 18, 621—622). Bei Einwirkung einer alkohol. Sublimatlösung, wie auch einer alkohol. Zinntetrachloridlösung auf Aluminium wurde eine flüchtige Verbindung erhalten, der wahrscheinlich die Formel  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{H}$  zukommt. Mit Zinntetrachlorid reagiren in ähnlicher Weise Propyl- und Isopropyl- und Amylalkohol, nicht aber Methylalkohol. Versuche werden fortgesetzt.

Lenze.

**Mittheilungen über Pyroxilin**, von C. T. Tyrer (*Pharm. Journ.* 1896, 109—110)

Lenze.

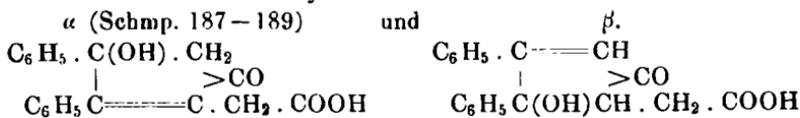
**Phtalimid**, von J. A. Mathews (*Amer. Chem. Journ.* 18, 679 bis 682.) Durch Einwirkung von Phtalsäure auf Propionitril, und zwar von 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  auf 2 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  bei 180—200°, erhielt Verf. Phtalimid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH}$  und zwar in einer Ausbeute bis zu 92 pCt. Schmp. 229.5—230°.

Lenze.

**$\alpha$ -Isopropylglutarsäure**, von W. H. Perkin jun. (*Chem. News.* 74, 107—108.) Dieselbe wurde erhalten aus der Isopropylpropantricarbonsäure durch Erhitzen auf 165°, wobei sie sich in  $\text{CO}_2$  und  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure spaltet. Die Isopropylpropantricarbonsäure wurde durch Verseifung ihres Aethyläthers erhalten, und dieser wiederum dadurch, dass man das bei der Einwirkung von Chinolin auf Methylisopropyl- $\alpha$ -bromessigsäureäthyläther entstehende Gemisch der Aether von Isopropylglutarsäure und Trimethylglutarsäure mit Natriummalonsäureester in alkohol. Lösung digerirt.

Lenze.

**Synthese von Pentacarbonringen. III. Condensation von Benzil mit Lävulinsäure**, von Fr. R. Japp und T. S. Murray (*Chem. News* 74, 105). Erhitzt man Benzil mit Lävulinsäure in verdünnter alkohol. Kalilauge, so tritt Condensation ein unter Bildung der beiden isomeren Anhydrobenzillävulinsäuren:



Die  $\beta$ -Säure ist nur in ihren Salzen bekannt und geht bei der Abscheidung aus denselben sofort in das Lacton über. Beim Erhitzen mit rauchender HJ werden die  $\alpha$ -Säure und das Lacton der  $\beta$ -Säure in Diphenylcyclopentenonylessigsäure, verwandelt, wobei die Doppelbindung den Platz wechselt.

Lenze.

**Derivate von Camphensulfonsäuren**, von A. Lapworth und St. Kipping (*Chem. News* 74, 107). Die bei der Sulfonirung von Campher als Nebenproducte erhaltenen beiden Chlorcamphensulfonsäurechloride wurden in eine Anzahl neuer Derivate verwandelt, deren Beziehung zum Camphen indessen experimentell noch nicht sicher gestellt ist.

Lenze.

**Vorläufige Mittheilung über eine neue aus Campheroxim entstehende Base**, von M. O. Forster (*Chem. News* 74, 104—105). Beim Erhitzen von Campheroxim mit Methyljodid in geschlossenem Rohr auf 170—180° entsteht das Hydrojodid einer neuen Base neben Campholennitril. Aus dem Oxim wurden ein Hydrobromid, ein Acetyl- und Methylderivat gewonnen.

Lenze.

**Bakterien im Milchzucker**, von A. R. Leeds (*Amer. Chem. Journ.* 18, 687—688). Alle bei der Untersuchung aus Droguengeschäften bezogenen Milchzuckerproben enthielten ein Ferment, das Milchsäure erzeugte, und virulente Bakterien. Krystallisirte Lactose von Kahlbaum dagegen war keimfrei.

Lenze.

**Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäureäthyläther auf das Natriumderivat von Isopropylmalonsäureäthyläther**, von J. Z. Heinke und W. H. Perkin jun. (*Chem. News* 74, 119). In alkohol. Lösung entsteht hierbei ein Product, das identisch ist mit dem früher beschriebenen Isopropylpropantricarbonsäureäthyläther.

Lenze.

**Die Condensation von Aethern der Fettsäuren mit Ketonen und Ketonensäuren**, von W. H. Perkin jun. und F. J. Thorpe (*Chem. News* 74, 119—120). Durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Körpern, welche die CO-Gruppe enthalten, mit Halogenderivaten nach der Methode von Frankland und Duppa wurden eine ganze Reihe von Condensationsproducten hergestellt, deren Eigenschaften näher beschrieben werden. So durch Zusammenbringen von Acetessigäther mit Bromisobuttersäureäther  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -trimethylglutarsäureäther. Ferner wurden dargestellt:  $\beta$ -Brom- $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -trimethylglutarsäureester,  $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -Trimethylglutarsäureester und  $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -Trimethylglutarsäure. Ferner aus Lävulinsäure mit Bromisobuttersäureester der Aether des Lactons der  $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -hydroxyadipinsäure nebst einer ganzen Anzahl anderer Esterderivate der Glutarsäure der Isovaleriansäure, der Akrylsäure und der Propionsäure.

Lenze.

**Ueber Atisin, das Alkaloïd von Aconitum heterophyllum**, von H. F. D. Jowett (*Chem. News* 74, 120). Dasselbe ist ein nicht giftiges Alkaloïd und wird aus der gepulverten Wurzel von A. heterophyllum mit einem Gemisch von Aethyl- und Methylalkohol als Hydrochlorid oder Jodid abgeschieden.

Lenze.

**Der Farbstoff des sicilianischen Sumachs, Rhus coriariae**, von G. A. Perkin und G. Y. Allen (*Chem. News* 74, 120). Der Farbstoff wurde durch eine Reihe von Reactionen als identisch mit Myricetin, dem Farbstoff von Myrica nagi erkannt.

Lenze.

**Der Farbstoff von Quebracho colorado**, von A. G. Perkin und O. Gunell (*Chem. News* 74, 120). Der Gerbstoff des Quebrachoholzes (von Quebracho colorado) färbt Leder hellgelb (statt der beim gewöhnlichen Gerbeprocess entstehenden dunkelen Färbung), ist ver-

schieden von dem des Kastanienholzes und der Eichenrinde und scheint identisch mit Fisetin, dem Farbstoff von *Rhus cotinus* zu sein.

Lenze.

**Constitution der Kohlenhydrate des Getreidestrohes, IV**, von C. F. Cross und Claud Smith (*Chem. News* 74, 177—178). Die Furfural liefernden Bestandtheile des reifen Strohes (Furfuroide) sollen einen Pentose- und einen Formaldehydrest enthalten und die Formel  $C_5H_8O_3 < \overset{O}{\text{O}} > CH_2$  besitzen. Dagegen enthalten die Halme der wachsenden Pflanzen Furfuroide von anderen Eigenschaften. Dieselben sind die Uebergangsproducte für die ersteren.

Lenze.

**Einwirkung von  $\alpha$ -Brombutyrylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid**, von A. Collet (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1100—1103). In der früher angegebenen Weise wurde aus  $\alpha$ -Brombutyrylchlorid und Benzol auf Zusatz von Aluminiumchlorid das Monobrombutyrylbenzol hergestellt; daraus wurden einige Derivate gewonnen.

Lenze.

**Ueber die Einwirkung von Antipyrin auf Körper mit 3 Phenolhydroxylen**, von G. Patein und E. Dufau (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1048—1050). Ist die Fortsetzung von früheren Untersuchungen über Antipyrin-Verbindungen mit ein und zweiwerthigen Phenolen. Neu beschrieben werden: Pyrogallolmonoantipyrin und Phloroglucinmonoantipyrin.

Lenze.

**Ueber die Hydrolyse methylirter Farbstoffe**, von A. Rosenstiehl (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 977—978). Gestützt auf frühere Untersuchungen sucht Verf. durch Versuche darzulegen, dass methylirte Farbstoffe, wie Malachitgrün, Krystallviolett, Methyleneblau, in wässriger Lösung theilweise hydrolysiert sind.

Lenze.

**Ausdehnung der Legal'schen Reaction auf Körper, welche die Acetylgruppe enthalten und ihre Derivate**, von G. Denigès (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1058—64). Es wurden eine Reihe von Substanzen, welche einen Carbonylrest enthalten, speciell Keton-, Aldehyd- und Essigsäure-Derivate daraufhin untersucht, ob sie die Legal'sche Reaction geben, und gefunden, dass: 1. alle Körper, welche diese Reaction geben, die Acetylgruppe  $CH_3CO-$ , deren Carbonylrest ausserdem in Verbindung mit H oder einem Kohlenwasserstoffring steht, enthalten. Die Verbindungen können Derivate dieser Gruppe und durch Substitution der  $CH_3$ -Gruppe entstanden sein. 2. Diejenigen Verbindungen, welche eine Acetylgruppe enthalten, deren Carbonylrest indessen mit einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest verbunden ist, geben bei der Legal'schen Reaction eine blaue Färbung. 3. Andere Körper, welche eine einfache oder im  $CH_3$ -Rest modificirte Acetylgruppe enthalten, deren Carbonyl aber in Verbindung steht mit OH, OR, OM,  $NX_2$  oder Cl, geben die Reaction nicht.

Lenze.

**Ueber eine Reinigungsmethode von Kohlenwasserstoffen, welche Thiophen, dessen Homologen und andere Verunreinigungen enthalten, mittels Aluminiumchlorid. Anwendung zur Reinigung von Benzol und Toluol,** von Haller und E. Michel (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1065—1070). Das Benzol wird entweder mit  $\text{AlCl}_3$  destillirt oder digerirt; trockenes Benzol kann am Rückflusskühler erhitzt werden. Je nach der Menge des vorhandenen Thiophens entsteht ein rother Niederschlag oder nur eine Rothfärbung unter Entwicklung von Salzsäure oder Schwefelwasserstoff. Nachdem die Einwirkung vorüber ist, wird destillirt, das Destillat mit Sodälösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Anscheinend werden dem Benzol ausser Thiophen auch noch andere Verunreinigungen entzogen. Ein so gereinigtes Benzol giebt weder die Iodpheninreaction, noch bräunt es sich mit conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — In gleicher Weise lässt sich Toluol von Thiotolen reinigen. Wasserdampf darf zum Ueberdestilliren nicht angewandt werden, da sich sonst die durch  $\text{AlCl}_3$  gebildeten Verbindungen wieder zersetzen. Lenze.

**Ueber *p*-Benzoyltoluol,** von A. Bourut (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 945—952). Dasselbe entsteht durch Zusammenbringen von Benzoylchlorid mit Toluol und Aluminiumchlorid und Abdestilliren des Toluols. Ausser diesem wurden noch eine ganze Reihe Derivate hergestellt, so: *p*-Benzoylbenzylbromid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ , *p*-Benzoylbenzylalkohol, *p*-Benzoylbenzylacetat, *p*-Benzoyldiphenylmethan; ferner *p*-Benzoylbenzylidendibromid, *p*-Benzoylbenzaldehyd, *p*-Benzoyltriphenylmethan, *p*-Benzoyltriphenylcarbinol. Lenze.

**Ueber die Hydrolyse von Methyljodid,** von A. Rosenstiehl (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 964—965). Jodmethyl zersetzt sich in wässriger Lösung, jedoch langsam. Schneller ist die Zersetzung bei Gegenwart von Silbernitrat. Verf. giebt eine Tabelle, aus der hervorgeht, dass die Zersetzung anfangs schneller vor sich geht, als zum Schluss. Lenze.

**Ueber Condensationsproducte des Isovaleraldehyds,** von A. Reychler (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 970—973). Anlässlich einer Mittheilung von A. Kohn über denselben Gegenstand wird von gleichen Versuchen in dieser Richtung Mittheilung gemacht. Durch Erhitzen von Isovaleraldehyd mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  3—4 Stunden lang und Fractioniren des Endproductes wurden eine ganze Anzahl Condensationsproducte erhalten. Die Constitution derselben ist noch unaufgeklärt. Das Hauptproduct hält Verf. für ein Aldol, das möglicher Weise zur Citronellalgruppe gehören und so den Uebergang von dem Isovaleraldehyd zu den Terpenen bilden dürfte. Lenze.

**Chinon-*o*-aminobenzoësäure,**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O} : \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , von Charles Astre (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1025—1027). Bei der Einwirkung von *o*-Aminobenzoësäure auf Benzochinon in alkoholischer

Lösung entstehen zwei Chinonderivate nebeneinander: die Chinon-*o*-aminobenzoësäure und die Chinondi-*o*-aminobenzoësäure. Bei der Einwirkung von *m*-Aminobenzoësäure und *p*-Aminobenzoësäure auf Benzochinon konnten Chinondi-*m*-aminobenzoësäure, Chinondi-*m*-aminobenzoësäure-*m*-iminobenzoësäure und Chinondi-*p*-aminobenzoësäure gewonnen werden.

Lenze.

**Einwirkung von *o*-Aminobenzoësäure auf Trichlorchinon,** von Ch. Astre (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1027—1029). Die Versuche sind eine Fortsetzung früherer Arbeiten. Wenn man 3 Mol. Trichlorchinon mit 2 Mol. *o*-Aminobenzoësäure in gleichen Theilen Alkohol und Essigäther löst und auf 70—80° erhitzt, so erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung:



Lenze.

**Einwirkung von *o*-Aminozimmtsäure auf Trichlorchinon,** von Ch. Astre und H. Stévignon (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1029 bis 1034). Die im vorstehenden Referat beschriebene Reaction wurde auch auf andere Amidosäuren, speciell die *o*-Aminozimmtsäure angewandt. Es entstanden dabei Dichlorchinondi-*o*-aminozimmtsäure,  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ , und Trichlorchinon-*o*-aminozimmtsäure,  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CC}_2\text{H}$ . Bringt man siedende Lösungen von Trichlorchinon und *o*-Amidozimmtsäure in Eisessig zusammen, so erhält man: Dichlorchinondi-*o*-aminozimmtsäure-*o*-iminozimmtsäure,  $\text{C}_6\text{Cl}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{O} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$ , und Di-

chlorchinondi-*o*-aminozimmtsäure; letztere fällt beim Erhitzen aus, erstere bleibt in Lösung und kann durch Eindampfen gewonnen werden.

Lenze.

**Einwirkung von Bromwasserstoff auf Eugenol,** von Moureu (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 983.) Beim Einleiten von Bromwasserstoff in Eugenol bei Gegenwart von Wasser wird  $\text{CH}_3\text{Br}$  frei und man erhält durch verschiedentliches Reinigen aus der Lösung eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ , wahrscheinlich ein Oxypropylbrenzcatechin.

Lenze.

**Ueber Diphenacylcyanessigsäure,** von C. Klobb (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1008—1014.) Die Verseifung der Ester der Säure mit KOH ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Säure lässt sich jedoch gewinnen, wenn man die Lösung des Esters in Aceton mit der theoretischen Menge alkohol. Kalis versetzt, die Mischung in Wasser giesst und mit 20 procentiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuert. Setzt man wenig Alkali zu einer warmen, alkoholischen Lösung des Esters, so färbt sich die Flüssigkeit blau; nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern fällt ein rother Niederschlag von der Formel  $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3)_n$ .

Lenze.

**Ueber die Isolemonium- (Isogeranium-) Verbindungen. Darstellung und Constitution des Jonons**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1002—1008.) Als das von Tiemann und Semmler zur Isomerisation der Geraniumsäure angegebene Verfahren von den Verff. auf das Geraniumsäurenitril angewendet wurde, erhielt man schlechte Ausbeuten und in der Hauptmenge einen glycerin-ähnlichen Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{15}N + H_2O$  und dem Sdp.  $152^{\circ}$  (10 mm); es ist dies ein Hydratationsproduct der Isogeraniumnitrils, das beim Erhitzen mit 60—70 procentiger Schwefelsäure in Isolemonnitril vom Schmp.  $97^{\circ}$  (10 mm) übergeht. Das Isolemonnitril (Isogeraniumsäurenitril) kann aus dem Lemonnitril durch Eintröpfeln in eine 60—70 procentige Schwefelsäure gewonnen werden. Daneben bildet sich noch ein krystallinisches Hydratationsproduct des Isogeraniumnitrils (Isolemonnitrils). Verff. geben ausserdem Constitutionsformeln an für das Isogeraniumsäurenitril und die Isogeraniumsäure; desgleichen für das Jonon und seine Derivate, das ein Isogeraniumderivat ist. Jonon konnte von ihnen nach dem beim Geraniumnitril angewandten Isomerisationsverfahren mit einer Ausbeute von 50 pCt. Pseudoionon in Jonon verwandelt werden. Für Pseudoionon, Jonon und Ionen werden Constitutionsformeln angegeben. Lenze.

**Campholid**, von A. Haller (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 984—986.) Von den zwei möglichen Campholiden hat Verf. eines früher beschrieben ( $\alpha$ - oder *o*-Campholid), das andere durch Reduction von Camphorylchlorid zu gewinnen gesucht, jedoch andere Producte erhalten. Durch Einwirkung von Camphorylchlorid auf Diphenylamin kam er zu dem Tetraphenylcamphoramid, und stellte ausserdem ein Anhydrid des  $\alpha$ -Camphorsäureäthylesters dar. Lenze.

**Bromderivat des Benzal- und Benzylcamphers**, von A. Haller und Minguin (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 988). Durch Zusatz von Br zu in  $CS_2$  gelöstem Benzalcampher oder durch Erhitzen von Benzylcampher mit Br entsteht ein Bromid,  $C_{17}H_{21}BrO$ , vom Schmp.  $82^{\circ}$  und  $[\alpha]_D = + 32.7^{\circ}$ . Daneben entsteht ein Dibromid. Wird dagegen Benzylidencampher in Eisessig gelöst und mit HBr, HCl oder HJ behandelt, so wird eine Säure erhalten. Lenze.

**Diphenylanthron**, von A. Haller und Guyot (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 988—989). Durch Einwirkung von Phtalyltetrachlorid auf Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht ein grüner Farbstoff, dessen Bildung nach den Verff. das Vorhandensein eines Diphenylanthrons voraussetzt. Rosenstiehl giebt dafür eine andere Erklärung; welche die richtige ist, soll aufgeklärt werden. Lenze.

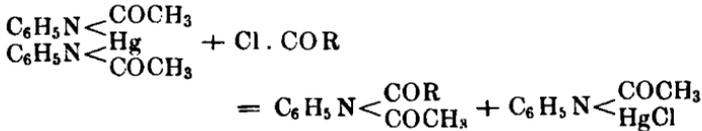
**Die Einwirkung von Methylalkohol auf Aconitin, Bildung von Methylbenzaconitin**, von R. Dunstan, Th. Tickle und D. H. Jackson (*Chem. News* 74, 120—121). Wenn Aconitin oder

eines seiner Salze mit Methylalkohol im Rohre auf 120—130° erhitzt werden, so bildet sich Methylbenzaconitin. Es wird Essigsäure dabei abgespalten und eine Methylgruppe aufgenommen. Lenze.

**Ueber einige Phenylsulfamide**, von Ch. Rabaud (*Bull. Soc. Chim.* [3], 15, 1035—1037). Fortsetzung einer früheren Arbeit. Es wurden dargestellt: Phenylsulfo-*p*-amidotoluol, Phenylsulfo-*α*-*m*-amidoxylol, Phenylsulfo-*p*-amidoxylol und Derivate derselben. Lenze

**Ueber das Trioxyphenylendisulfid**, von P. Genvresse (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1038—48). Verf. beschreibt früher von ihm unter anderem Namen gewonnene Schwefelverbindungen, so das Diphenylendisulfid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ , das auch Krafft und Lyons unter dem Namen Thianthren dargestellt haben, und die von diesen beiden Thianthrendioxyd bezeichnete, von ihm Diphenylendithionyl genannte Verbindung. Ausserdem werden eine ganze Anzahl analoger Schwefelverbindungen angeführt und die Eigenschaften einer Verbindung des Trioxyphenylendisulfids mit Phtalsäureanhydrid beschrieben. Lenze.

**Ueber Diacidanilide**, von H. L. Wheeler (*Amer. Chem. Journ.* 18, 695—702). Wird zu einer Suspension von Formanilid resp. Mercuriacetanilid in trockenem Aether oder Benzol 1 Mol. eines aliphatischen Säurechlorids gesetzt, so entstehen analog wie bei der Anwendung von Benzoylchlorid (s. Wheeler und Boltwood und Wheeler und Mac Farland, dieses Heft, S. 1141 u. 1145) gemischte Säureanilide gemäss der Gleichung:



Bei Einwirkung von Alkalien auf die Diacidanilide wird stets das Säureradical mit dem niedrigeren C-Gehalt abgespalten, woraus sich ihr Character als Stickstoffderivate ergibt. Diacetanilid,  $C_6H_5N(COCH_3)_2$ , Schmp. 37°, Formylacetanilid,  $(C_6H_5N(CHO)(COCH_3))$ , Schmp. 56°, Formylpropionanilid, Formylnormalbutyranilid, Formylstearanilid, Schmp. 61°, Acetylpropionanilid, Sdp. 159—160°, Acetylnormalbutyranilid, Sdp. 163° (18 mm), Acetylisovaleranilid, Sdp. 164—165° (18 mm) und Acetylpalmitanilid, Schmp. 60—61°, werden beschrieben. — Auf die Salze des Benzamids wirkten die Säurechloride unter Bildung von Benzonitril ein. Lenze.

**Ueber gewisse Derivate der Trichlordinitrobenzole**, von C. L. Jackson und W. R. Lamar (*Amer. Chem. Journ.* 18, 664 bis 685). Trichlordinitrobenzol, Schmp. 129.5°, ist von den Verff. dargestellt worden, um es in gewissen Reactionen mit dem Tribromdinitrobenzol zu vergleichen. Es ergab sich hierbei Folgendes: Analog

wie bei dem Tribromdinitrobenzol entsteht auch bei dem Trichlor-dinitrobenzol Trianilidodinitrobenzol, Schmp. 179<sup>o</sup>, und Chlor-dinitroresorcindiäthyläther, Schmp. 160<sup>o</sup>; mit Natriumäthylat in der Wärme wird indess abweichend vom Tribromdinitrobenzol nicht Dinitroresorcindiäthyläther erhalten, sondern ein Gemisch von Dinitrochloroglucintriäthyläther, Schmp. 104—105<sup>o</sup>, und Dinitrochloroglucindiäthyläther, Schmp. 166<sup>o</sup>. Natriummalonsäureester liefert bei Einwirkung auf Trichlordinitrobenzol Dichlordinitrophenylmalonsäureester, Schmp. 101<sup>o</sup>, während aus dem Tribromdinitrobenzol unter den gleichen Bedingungen Bromdinitrophenylmalonsäureester entstand. Beide Verbindungen zeigen indess grosse Aehnlichkeit, indem sie beide durch Salpetersäure in Nitrite umgewandelt werden u. s. w. Durch Kochen mit Schwefelsäure (1.44) tritt bei beiden substituirten Malonsäureestern Verseifung unter Bildung der entspr. Phenylessigsäuren ein. Dichlordinitrophenylessigsäure, Schmp. 140<sup>o</sup>, ist im Gegensatz zur Bromdinitrophenylessigsäure, welche schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol sich in Bromdinitrotoluol zersetzt, sehr beständig. Erst bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol wurde sie zersetzt und zwar entstand dabei Dichlordinitrophenylessigsäureäthyläther, Schmp. 67—68<sup>o</sup>; es erfolgt also hier ohne Gegenwart von Mineralsäure die Esterbildung.

Lenze.

**Analytische Untersuchungen der Stärkehydrolyse durch Säuren**, von G. W. Rolfe und G. Defren (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 869—900). Ausführliche Mittheilung über Versuche, welche unternommen wurden zur Aufklärung der Frage, ob unter bestimmten Bedingungen eine constante Beziehung zwischen dem optischen Drehungsvermögen und dem Kupferreductionsvermögen der Producte der Stärkehydrolyse existirt und ob die Bildung der Producte der Hydrolyse: Maltose, Dextrose und Dextrin bestimmten Gesetzen unterworfen ist. Hierbei werden einige neue Beobachtungen über Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Säuren und eine genauere Bestimmung des Kupferreductionsvermögens mittels Fehling'scher Lösung gemacht. Die Einzelheiten der Arbeit lassen sich im Auszug schlecht wiedergeben und muss deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Lenze.

**Derivate der Dihydro-cis-campholytischen Säure**, von E. B. Harris (*Amer. Chem. Journ.* 18, 692—694). Beim Behandeln des Amids der dihydro-cis-campholytischen Säure in alkalischer Lösung mit Kaliumhypobromit entsteht das Amin,  $C_8H_{15}NH_2$ , als farblose bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 156.5<sup>o</sup> und  $d_{20} = 0.8431$ . Das Sulfat dieser Base giebt in schwach alkalischer Lösung mit  $NaNO_2$  ein grüngelbes Oel von Terpentingeruch, das bei der Wasserdampfdestillation zuerst ein bei 122<sup>o</sup> siedendes helles Oel giebt, welches

wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$  ist, während der weniger flüchtige Theil des grünlichen Oeles wahrscheinlich ein Alkohol  $C_8H_{15}OH$  ist. Das hieraus durch Chromsäuremischung erhaltene Product giebt ein Oxim, Schmp. 112—113°, das Verf. für identisch hält mit dem von Kipping erhaltenen Oxim des Dimethyl-1.3-cyklohexanon 2 (Schmp. 114—115°).

Lenze.

**Beitrag zum Studium einiger zweibasischer Säuren**, von L. Etaix (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 356—409). Verf. untersuchte die Chloride der Adipin-, Kork- und Azelaänsäure auf ihre Structur. Die Adipinsäure wurde nach Brown und Walker durch Elektrolyse des Kaliumsalzes der Aethylbernsteinsäure dargestellt, Kork- und Azelaänsäure durch Oxydation des Ricinusöls. Von jener, wie von den zuletzt genannten wurden Chlorid und Anhydrid dargestellt. Durch Einwirkung von Benzol auf das Adipinsäurechlorid bei Gegenwart von  $Al_2Cl_6$  wurde Diphenyl-1.6-hexandion-1.6, auf Suberylchlorid Dibenzoylhexan und auf Azelaänsäurechlorid Dibenzoylheptan erhalten, welche sämmtlich Diketoxime bilden, woraus hervorgeht, dass die Säurechloride symmetrische Structur besitzen, resp. dass die Benzolverbindungen Diketone sind. Gleichfalls wurden die Diamide dargestellt. Durch Einwirkung von trockenem  $NH_3$  auf die Anhydride entstanden nicht die Imide, sondern Adipamsäure, Suberamsäure und Azelamsäure neben den Amidn.

Lenze.

**Ueber die Alkaloide der Lupinensamen**, von E. Schmidt (*Pharm. Centr.* 37, 538—539). Auf Veranlassung des Verf.'s untersuchte L. Berend die Samen der gelben Lupine auf Alkaloide und bestätigte die von Baumert hierüber gemachten Angaben. Für das schön krystallisirende Lupinin wurde die Formel  $C_{21}H_{40}N_2O_2$ , für das flüssige Lupinidin  $C_8H_{15}N$  (resp.  $C_{16}H_{30}N_2$ ) ermittelt. Dieselben Bestandtheile wurden auch in den Samen der schwarzen Lupine von C. Gerhard aufgefunden. Aus den Samen der perennirenden Lupine wurde von demselben eine dem Rechts-Lupanin der weissen und blauen Lupine in Verhalten und der Zusammensetzung ähnliche Base isolirt.

Lenze.

**Ueber ein merkwürdiges Verhalten des Chloralhydrates zu Stärkemehl und Jod**, von Ed. Schär (*Pharm. Centr.* 37, 540—542). Aus den Untersuchungen des Verf.'s über obigen Gegenstand geht hervor, dass die Entstehung von Jodstärke, welche durch Verkleisterung der Stärke mit reinem Wasser bedeutend erleichtert wird, durch die Gegenwart überschüssigen Chloralhydrates unter gewissen Umständen eine auffällige Hemmung erleiden kann.

Lenze.

**Einwirkung des Chloroforms auf Stärke**, von F. Musset (*Pharm. Centr.* 37, 587—588). Nach drei monatelangem Stehen einer mit etwas Chloroform versetzten Chlorzinkstärkelösung ist in dieser die Stärke in Dextrine übergegangen. Durch Eindampfen dieser

Lösung und Fällungen mit Alkohol wurden letztere abgeschieden und dann ihre Trennung herbeigeführt. — Verkleisterte Stärke wird durch Chloroform in eine der durch ClH löslich gemachten, Stärke ähnlichen Modification übergeführt. Wird die Mischung nach einigen Monaten erhitzt, so löst sich die Stärke auf und scheidet sich beim Erkalten als zarter Kleister wieder ab.

Lenze.

Ueber die Diazotirung des Anilins, von S. Niementowski und J. Roszkowski (*Anz. Acad. Wiss. Krakau* 1896, 324—325). Die Arbeit schliesst sich an ältere Untersuchungen von Niementowski (*diese Berichte* 26, 49) an. In 4 Kapiteln behandeln Verff. 1. Löslichkeitsverhältnisse und elektrolytische Leitfähigkeit des Na-, K- und Ag-Nitrits, des Anilinsulfates und -Chlorhydrates; 2. die Einwirkung jener Nitrite auf freies Anilin in wässrigen Lösungen; 3. die Einwirkung des Na- und Ag-Nitrits auf neutrale Lösungen des Anilinsulfates und -Chlorhydrates und 4. auf stark durch freie Mineralsäuren angesäuerte Lösungen. — Bei den unter 2. genannten Versuchen ergab sich, dass freies Anilin mit Nitriten in wässriger Lösung unter Bildung von Diazoamidobenzol resp. seiner Metallsalze reagirt, z. B.  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{AgNO}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_3\text{Ag}$ . Ebenso reagiren die Anilinsalze mit Nitriten, in sauren Lösungen dagegen entstehen die Salze des Diazobenzols. Die Abhängigkeit dieser Reactionen von Concentrationsverhältnissen und elektrolytischer Leitfähigkeit wird bestimmt.

Leuze.

---

### Physiologische Chemie.

Die Thätigkeit der Nieren im Lichte der Theorie des osmotischen Druckes, von G. Tammann (*Z. physik. Chem.* 20, 180—197). Die Ergebnisse seiner Untersuchung spricht Verf. folgendermassen aus: Im Glomerulus wird enteweisstes Blutplasma abfiltrirt. Alle anderen Annahmen führen zu physiologisch unwahrscheinlichen Verhältnissen oder stehen im Widerspruch mit dem Princip von der Energieerhaltung. Betreffs der weiteren Schicksale des Glomerulus-Filtrates in den Harnkanälchen ist eines sicher, dass dasselbe nicht durch einen Resorptionstrom concentrirt wird. Wie aber im Speciellen und an welchen Stellen der Harnkanälchen die einzelnen das Glomerulusfiltrat im Harn verwandelnden Prozesse vor sich gehen, bleibt dahingestellt.

Foerster.