

Indenoxalsäure.

2 g fein gepulverter Indenoxalester werden in 100 ccm Natronlauge von 2 pCt. kalt gelöst. Die anfangs tief braunrothe Lösung wird nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gelbroth. Man versetzt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die Indenoxalsäure fällt als orangerohes krystallinisches Pulver aus, das sich beim Umkrystallisiren in der Wärme sehr leicht zersetzt. Man löst sie daher in wenig Aether, setzt viel Benzol zu und stellt über Schwefelsäure. In dem Maasse, wie der Aether verdunstet, fällt die Säure in rothen Krystallkrusten aus, die aus kleinen glänzenden Prismen bestehen. Schmp. 153—154° (zers.), sehr löslich in Aether, schwer in Benzol.

0.1658 g Subst.: 0.4263 g CO₂, 0.0677 g H₂O.

C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.21, H 4.26.

Gef. » 70.11, » 4.54.

Bei den vorstehenden Versuchen wurde ich zuerst von Hrn. Dr. E. Winter, dann von Hrn. F. Straus trefflichst unterstützt.

564. Hans Rupe und Karl von Majewski: Notizen.

(Eingegangen am 22. November.)

I. Ueber osmophore Gruppen.

Im Jahre 1899 erschien ein Werk von J. Klimont (Die synthetischen und isolirten Aromatica, Leipzig 1899), in welchem versucht wird, die Chemie der Riechstoffe in ein gewisses System zu bringen. Wir haben uns vor einiger Zeit ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt, und es hat der Eine von uns im Jahre 1897 in der Naturforschenden Gesellschaft von Basel eine Mittheilung darüber gemacht¹⁾. Im Hinblick auf das Buch von Klimont möchten wir in nachfolgender Notiz²⁾ einige unserer Ergebnisse bringen, in der Absicht, diese Versuche gelegentlich fortzusetzen. Gleichzeitig bemerken wir noch, dass diese Versuche weder in experimenteller Hinsicht, noch im Rückblick auf die theoretischen Schlüsse irgend einen Anspruch auf Vollständigkeit machen sollen, waren wir uns doch von vorne herein klar darüber, welch' grosse Schwierigkeiten einer Systematik der Riechstoffe heute noch entgegen stehen, denn es müssen hier doch viel mehr Factoren berücksichtigt werden, als z. B. bei einer Systematik der organischen Farbstoffe.

¹⁾ Sitzung vom 1. December 1897.

²⁾ Auszug aus der Inaugural-Dissertation von K. v. Majewski. Basel 1898.

Klimont stellt, indem er auf den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution mit dem Geruchscharakter (eines ausgesprochenen Aromas) eingeht, eine Reihe von geruchstragenden Gruppen auf, von Gruppen, die einen charakteristischen (angenehmen) Geruch bedingen, und nennt dieselben »aromatophore« Gruppen.

Wir gelangten unsererseits zu einer ganz analogen Zusammenstellung und wählten für diese Gruppen den Namen: »osmophore« (von ὀσμη, der Geruch).

In der That wird man bei allen Riechstoffen auf einen dieser Reste stossen, es sind dies speciell die Gruppen: .OH, .O., .CHO, CO.CH₃, .O.CH₃, .NO₂, .CN, .N₃, indessen lässt sich der Einfluss, den dieselben auf die verschiedenen Klassen von Verbindungen in Bezug auf das Aroma ausüben, nur in wenigen Fällen genau definiren, er ist sehr verschieden und wird oft durch andere Gruppen derartig verändert, dass überhaupt kein Riechstoff entsteht.

Zieht man ausschliesslich, wie wir es gethan, Benzolderivate in Betracht, so lassen sich hier verschiedene Fragen discutiren. Zunächst die Analogie des Geruches oder die Ersetzbarkeit einer osmophoren Gruppe durch eine andere, ohne dass eine wesentliche Aenderung im Charakter des Geruches eintritt. Bekannt ist hier die Reihe: C₆H₅.CHO, C₆H₅.NO₂, C₆H₅.CN, C₆H₅.N₃: diese vier Reste können einander aber gewissermaassen ersetzen. Etwas Aehnliches ist, wie der Eine von uns vor einigen Jahren zeigte, beim Guajacol der Fall¹⁾, *p*-Nitroguajacol riecht schwach, *p*-Cyanguajacol (Vanillinsäurenitril) deutlich nach Vanille. Die Darstellung des Diazoimids des Guajacols aus dem *p*-Amidoguajacol wollte uns bis jetzt noch nicht gelingen, dagegen haben wir im Piperonal die .CHO-Gruppe durch den Rest .N₃ ersetzen können; auch dieser Körper besitzt den Geruch des Aldehydes. Schon vor unserer Arbeit hat Bischler im künstlichen Moschus eine Nitrogruppe durch die Cyangruppe ersetzt, und etwa gleichzeitig mit unserer Untersuchung führte Noeltling an Stelle eines NO₂-Restes denjenigen der Stickstoffwasserstoffsäure, .N₃, in denselben Riechstoff ein. In beiden Fällen war eine Aenderung des Geruches nicht wahrzunehmen. Wir haben speciell der Diazoimidogruppe (Triazogruppe)²⁾ .N $\begin{matrix} \diagup N \\ \vdots \\ \diagdown N \end{matrix}$, die wir als eine sehr starke osmophore Gruppe erkannten, unsere Aufmerksamkeit gewidmet.

Eine sehr schwierige Frage ist auch diejenige nach der Beeinflussung des Geruches durch Combination osmophorer Gruppen, durch die Häufung derselben in ein und demselben Benzolkern; wir

¹⁾ Diese Berichte 30, 2444.

²⁾ Vergl. Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., Bd. IV, S. 1140.

stellten einige neue Verbindungen her, in welchen solche Combinationen vorkommen, das bis jetzt vorliegende Material ist aber ein noch viel zu dürftiges, um es wagen zu können, irgend welche Gesetzmäßigkeiten hier aufzustellen. Das Gleiche gilt auch für den Einfluss der Stellung der osmophoren Gruppen im Benzolkern, sei es zu einander, sei es zu anderen, nicht geruchstragenden Complexen. Wir wählten hierfür die drei Triazobenzoësäure-Methylester, ferner einige Acetophenonderivate, zwei Triazo-Methoxybenzole usw.

1. Einige Abkömmlinge des Brenzcatechinmethylenäthers.
Nitril der Piperonylsäure, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$.

Das Nitril¹⁾ wurde aus dem Aldoxim des Piperonals mittels Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Der Geruch erinnert stark an Piperonal, ist nebenbei aber nitrilartig.

Amid der Piperonylsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$.

Wir benutzten zur Umwandlung des Nitriles in das Säureamid mit gutem Erfolge die von Radziszewski²⁾ beschriebene Methode der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf das Cyanid in schwach alkalischer Lösung.

Zu 600—650 ccm einer Wasserstoffsperoxydlösung (von 3 pCt.) werden 6—7 g Kalilauge und, unter gelindem Erwärmen, 20 g Cyanid portionenweise unter Umschütteln zugegeben. Ist Alles gelöst (nach 30—40 Minuten), so lässt man erkalten, das Amid krystallisirt aus. In der alkalischen Lösung findet sich etwas Piperonylsäure. Glänzende Prismen oder Nadeln, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, Schmp. 169°.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Bor. N 8.50. Gef. N 8.76.

Amidobrenzcatechinmethylenäther, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2$.

Das Säureamid wurde nach der Hofmann'schen Methode in das Amin verwandelt, nur muss man hier denselben Kunstgriff gebrauchen, zu dem Graebe und Ullmann³⁾ bei der Bereitung des *o*-Aminobenzophenons ihre Zuflucht nahmen, d. h. man muss frisch ausgefülltes, feuchtes Säureamid anwenden, mit einmal getrocknetem tritt die Reaction garnicht mehr ein.

16 g Piperonylsäureamid werden mit einer Lösung von 6 g Natronlauge in 60 ccm Wasser gut durchgerieben und in eine Lösung von

¹⁾ Marcus, diese Berichte 24, 3655.

²⁾ Diese Berichte 18, 355.

³⁾ Ann. d. Chem. 291, 8.

36 g Brom in 300 ccm Wasser und 36 g Natronlauge eingetragen. Die klare, hellgelbe Flüssigkeit wird 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, sie wird dabei trübe und färbt sich tiefbraun. Man extrahiert mit Aether, nimmt den Abdampfrückstand der Aetherlösung in verdünnter Salzsäure auf, kocht mit Thierkohle und engt das Filtrat im Vacuum ein.

Das Chlorhydrat krystallisiert in schönen Tafeln aus. Ausbeute schlecht, aus 70 g Amid höchstens 20 g reines Chlorhydrat.

$C_6H_8O_2NCl$. Ber. N 8.07, Cl 20.46.

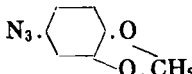
Gef. » 8.21, » 20.50.

Die freie Base wurde aus der Lösung des Chlorhydrates mit Natriumsulfit als Oel abgeschieden; der Körper destilliert bei 16 mm bei 144° und erstarrt nach dem Abkühlen zu einer weissen Krystallmasse vom Schmp. $44-46^\circ$.

Acetylderivat, $CH_3CO.NH.C_6H_3O_2CH_2$.

Aus der Base mit Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung. Lange, farblose Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 135° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

$C_9H_9O_3N$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.83.

Triazo-Brenzcatechinmethylenäther, 

10 g salzsaurer Amidobrenzcatechinmethylenäther in 200 ccm $H_2O + 2$ Mol.-Gew. HCl wurden bei 0° diazotirt, auf Zusatz von 10 g Brom (in 25 ccm $H_2O + 10$ g KBr) fiel das rothe Perbromid aus. Nach der Zersetzung mit Ammoniak wurde das harzige Diazoimid zunächst mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert und schliesslich mit Wasserdampf destilliert. Gelbliche Blättchen, Schmp. $128-130^\circ$, sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln¹⁾. Geruch derjenige des Piperonuls (nur schwächer), daneben noch der charakteristische Anisgeruch der Diazoimidogruppe.

2. Combinationen einiger osmophorer Gruppen.

p-Triazo-Benzoësäuremethylester, $N_3.C_6H_4.CO_2CH_3$.

p-Amidobenzoësäureester wurde diazotirt und die Diazoniumverbindung vermittelt des Perbromides, besser mit hydroxylaminsulfosaurem Salze (vgl. die folgende Notiz) in das Diazoimid verwandelt.

Schwach gelbe, grosse Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. $39-40^\circ$. Mit Wasserdampf flüchtig.

$C_8H_7O_3N_3$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.91.

¹⁾ Die Analyse ging verloren.

Geruch stark, charakteristisch süßlich, an Obst und Anis erinnernd.

Zum Vergleiche damit wurde der noch nicht beschriebene

p-Cyan-Benzoësäuremethylester, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$, aus dem *p*-Amidoester nach Sandmeyer dargestellt. Mit Wasserdampf übergetrieben, aus Alkohol krystallisirt. Grosse, farblose Blättchen, Schmp. 62° .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.89.

Geruch stark, nicht unangenehm, dem der *p*-Diazoimidoverbindung ziemlich ähnlich, aber charakteristisch nach Nitril, steht auch dem Obstgeruche der *p*-Brom- und Chlor-Benzoësäuremethylester nicht fern.

m-Triazo-Benzoësäuremethylester.

Aus dem *m*-Amidoester (Oel, erhalten durch Reduction des *m*-Nitrobenzoësäureesters mit Schwefelammonium) über das Perbromid. Hellgelbes Oel.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.91.

Geruch etwas schwächer und weniger angenehm als der der *p*-Verbindung.

o-Triazo-Benzoësäuremethylester.

Hellgelbes Oel, schwerer als Wasser.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.95.

Geruch wie derjenige der *m*-Verbindung, nur noch etwas schwächer. Bei diesen drei Benzoësäureestern ist also eine Abnahme der Geruchsstärke von *p* nach *o* zu bemerken.

p- und *o*-Triazo-Methoxybenzol.

$\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ (1.4 und 1.2) wurden aus den entsprechenden Anisidinen vermittelt der Perbromide erhalten, die Körper wurden durch Wasserdampfdestillation gereinigt.

Die *p*-Verbindung stellt gelblich-weiße Blättchen (aus Alkohol) vor, vom Schmp. 36° , die den starken, typischen Anisgeruch der Diazoimide besitzen, die *o*-Verbindung ist ein schweres gelbliches Oel, dessen Geruch dem *m*- und *o*-Triazobenzoësäuremethylester ähnlich ist.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_3$. Ber. N 28.19.

para Gef. » 28.50.

ortho » » 28.42.

p-Triazobenzaldehyd, $\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$.

p-Amidobenzaldehyd (durch die Bisulfidverbindung gereinigt) wurde diazotirt, in das Perbromid und das Diazoimid verwandelt. Das Reactionsproduct, mit Wasserdämpfen destillirt, stellt ein gelbliches

Oel dar, welchem ein krystallinischer Körper beigemischt war. Das Oel, das Diazoimid, wurde von der später zu beschreibenden, festen Substanz getrennt (indem man es von Thon aufsaugen liess und daraus mit Aether extrahirte) und nochmals mit Wasserdampf destillirt.

Farblose Flüssigkeit, färbt sich an der Luft rasch braun.

$C_7H_5ON_3$. Ber. N 28.57. Gef. N 28.78.

Der Geruch des *p*-Triazobenzaldehyds ist stark, ziemlich unangenehm, an Anis und Anisaldehyd (aubépine) erinnernd.

Zum Vergleiche wurde versucht, in dem eben beschriebenen Triazobenzaldehyd die Aldehyd- durch die Cyan-Gruppe zu ersetzen.

p-Triazobenzonitril, $N_3.C_6H_4.CN$.

Um zu dieser Verbindung zu gelangen, wurde zunächst versucht, aus Monoacetyl-*p*-phenylendiamin das Diazoimid darzustellen und dies zu verseifen.

p-Triazo-Acetanilid, $N_3.C_6H_4.NH.COCH_3$.

Farblose Krystalle (aus heissem Wasser) bräunen sich rasch an der Luft. Schmp. 124° .

$C_8H_8ON_4$. Ber. N 31.82. Gef. N 31.75.

Die Verseifung dieses Körpers bereitete indessen Schwierigkeiten, weder mit Alkalien, noch mit Säuren konnte die Acetylgruppe abgespalten werden.

Es wurde nun versucht, *p*-Nitrodiazobenzolimid mit Schwefelammonium zu reduciren, um zum Diazoimidoanilin zu kommen, es wurde jedoch die Diazoimidogruppe zuerst reducirt und Nitranilin gebildet.

Schliesslich wurde nun *p*-Nitrobenzonitril mit Eisen und Essigsäure reducirt.

Eisenfeile wurde mit 10-procentiger Essigsäure zu einem dicken Brei angerührt und der Nitrokörper portionenweise dazu gegeben. Das Gemisch erwärmt sich, man lässt die Temperatur nicht über $40-50^\circ$ steigen, von Zeit zu Zeit fügt man etwas verdünnte Essigsäure hinzu. Zur Beendigung der Reaction lässt man noch 1—2 Stdn. unter Umrühren bei $50-60^\circ$ stehen, versetzt mit Wasser und extrahirt das Amidbenzonitril mit Aether. Das gereinigte Amin wurde diazotirt, in das Perbromid und das Diazoimid verwandelt.

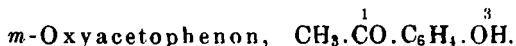
Das *p*-Triazobenzonitril krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen Nadeln, die bei 70° schmelzen und leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind.

$C_7H_4N_4$. Ber. N 38.88. Gef. N 38.88.

Der Geruch ist nur schwach.

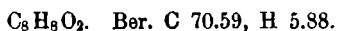
3. Ueber einige Abkömmlinge des Acetophenons.

Da das *p*-Methoxyacetophenon sich durch einen sehr angenehmen Geruch auszeichnet und auch die *o*-Verbindung nach Tabara¹⁾ ein »aromatisch riechendes Oel« ist, so unternahmen wir es, die noch nicht beschriebene *m*-Verbindung, sowie dann auch das *m*-Cyanacetophenon und die *m*-Acetophenoncarbonsäure, bezw deren Ester darzustellen.



20 g *m*-Amidoacetophenon²⁾ werden in 200 g Wasser + 3 Mol.-Gew. Schwefelsäure gelöst und diazotirt, darauf 1½ Stdn. gelinde erwärmt. Am Ende entwickelt sich der Stickstoff stürmisch und die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst. Das Reactionsproduct scheidet sich zum Theil als tiefbrauner Theer ab, der Rest krystallisirt nach einigen Stunden aus dem Filtrat in hübschen Kryställchen. Aus dem Theer gewinnt man die Substanz durch Auskochen mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle.

Farblose Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, auch in heissem Wasser, wenig in kaltem. Schmp. 95°.



Gef. » 70.11, » 5.94.

Methyläther. Das Phenol wird mit Kalilauge und Jodmethyl 1 Std. im Rohr auf 100° erwärmt. Helles, farbloses Oel, kocht unter 12 mm Druck bei 128—129°.



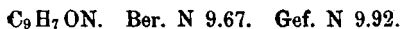
Gef. » 71.56, » 6.56.

Im Gegensatz zu der *p*- und *o*-Verbindung ist dieses *m*-Derivat fast geruchlos, es riecht nur ganz schwach acetophenonartig.

m-Cyanacetophenon (*m*-Acetobenzonitril),



Aus *m*-Amidoacetophenon nach Sandmeyer; durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Weisse Nadelchen (aus Alkohol), Schmp. 98—99°.



Auch dieses Cyanid ist fast geruchlos.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1308.

²⁾ Gute Vorschriften zur Darstellung von *m*-Nitro- und *m*-Amidoacetophenon sollen in nächster Zeit bei Gelegenheit anderer Untersuchungen über Acetophenonderivate veröffentlicht werden.

Acetophenon-*m*-Carbonsäure (*m*-Acetobenzoësäure),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

Das Nitril wird mit 20-procentiger, wässriger Kalilauge 1—1½ Stunden gekocht. Aus der Lösung fällt man die Säure mit Salzsäure.

Feine, weisse Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmp. 172°, leicht löslich in kochendem Wasser, in Aether und in Alkohol, schwer in Benzol und in Chloroform.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 65.85, H 4.87.
 Gef. » 65.64, » 4.85.

Methylester. Durch Behandeln der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas erhalten. Gänzlich geruchloses Oel.

m-Triazoacetophenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3$.

Gelbliches Oel, fast geruchlos.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass in der Acetophenonreihe die *m*-Stellung für osmophore Gruppen die ungünstigste ist.

II. Ueber die Darstellung von Diazoimiden.
 (Triazoverbindungen.)

Die Methode, die Diazoimide vermittelt der Perbromide darzustellen, führt in sehr vielen Fällen (wenn auch oft mit schlechter Ausbeute, was von der Natur der zu diazotirenden Base abhängt) zum Ziel; bequem kann man sie indessen nicht nennen, vor Allem gestattet sie das Arbeiten im Grossen nicht. Von den vielen anderen Verfahren, nach welchen man zu Diazoimiden gelangt, dürfte wohl dasjenige, das auf der Einwirkung der Diazoverbindungen auf Hydroxylamin beruht, als sehr brauchbar bezeichnet werden. Es würde ihm aber der verhältnissmässig hohe Preis des Hydroxylamins entgegenstehen; wir versuchten deshalb, ob nicht an Stelle desselben das billigere und leicht zu erhaltende hydroxylamin-disulfosaure, bezw. -monosulfosaure Kalium zu verwenden wäre. Einige Versuche, welche wir mit diesen Salzen anstellten, zeigten, dass die Brauchbarkeit dieses Verfahrens auf Basen mit negativen Substituenten im Benzolkern beschränkt bleibt; mit stärkeren Basen, bezw. mit deren Diazoverbindungen scheint hydroxylamin-sulfosaures Salz nicht zu reagiren.

Das hydroxylamin-disulfosaure Kalium wurde nach den Angaben von Raschig¹⁾ dargestellt; zum Gebrauch wurde das Salz durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 183.

kurzes Erwärmen mit Wasser (1:40) gelöst, sodass sich in der Lösung grösstentheils das Monosulfonat befand.

1. *p*-Nitranilin. 2 g *p*-Nitranilin, kalt mit 4 Mol.-Gew. Salzsäure und 1 Mol.-Gew. Nitrit diazotirt, wurden zu einer kalten Lösung von 8 g ($2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) hydroxylaminsulfosaurem Salz in 320 ccm Wasser gegeben. Nach wenigen Minuten schon erfolgt die Abscheidung der gelben Flocken des Diazoimids; das Filtrat davon kuppelt nicht mehr.

Die Ausbeute ist nahezu theoretisch, das Rohproduct zeigt den Schmp. 70° statt 72°.

2. *m*-Nitranilin. Wurde bei Gegenwart von 3 Mol.-Gew. Salzsäure diazotirt, auch hier trat nach wenigen Minuten Ausscheidung hellgelber Kryställchen des Diazoimids ein; sie besaßen sofort den richtigen Schmp. von 52°.

3. *p*-Amidobenzoësäuremethylester. 2 g Chlorhydrat des Esters, mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure diazotirt, 2 Mol.-Gew. hydroxylaminisulfosaures Kalium kamen zur Verwendung. Die Flüssigkeit beginnt sich nach einer Viertelstunde zu trüben, allmählich scheidet sich das Diazoimid in einer Ausbeute von 90 pCt. in schönen, gelblichen Blättchen aus.

Gleichzeitig mit den Versuchen mit diesen drei Basen wurden auch Parallelversuche mit denselben Mengen angestellt, bei denen aber salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.-Gew.) zur Verwendung gelangte.

Bei den Nitranilinen begann die Ausscheidung des Diazoimids einige Minuten später, als mit dem sulfosauren Salze, beim Amidobenzoësäureester dagegen fängt dieselbe erst nach anderthalb Stunden an.

4. *p*-Bromanilin. Nach dem Zusammenbringen der Diazoniumlösung mit der Hydroxylaminverbindung trübt sich die Flüssigkeit nach 20—30 Minuten, nach einigen Stunden ist die Abscheidung des Diazoimids vollendet. Angenehm aromatisch riechende Krystalle vom Schmp. 20°.

5. Versuche mit Anilin und *p*-Toluidin. Bei Anwendung von Diazobenzolchlorid und Diazotoluolchlorid wurde nach dieser Methode nur eine minimale Spur der Diazoimide nach langem Stehen durch Extraction der kaum getrübbten Lösungen mit Aether erhalten (der Aether wurde, um etwa vorhandenes Phenol zu entfernen, mit einigen Tropfen Natronlauge gewaschen), aus 9.3 g Anilin z. B. weniger als 0.5 g eines Oeles, von dem noch nicht einmal mit Sicherheit gesagt werden kann, dass es vielleicht Diazoimidobenzol war.

Macht man die Lösungen mit Soda alkalisch, so fällt, da unter diesen Bedingungen aus hydroxylaminmonosulfosaurem Kalium Hydroxylamin entsteht, das Diazoimid zusammen mit Anilin oder Toluidin¹⁾ aus.

Mülhausen i. Els. Chemie-Schule.

565. St. v. Kostanecki, A. Różycki und J. Tambor:
Synthese des Luteolins.

(Eingegangen am 26. November.)

Der im Wau (*Reseda luteola*) enthaltene gelbe Farbstoff wurde im Jahre 1832 von Chevreul²⁾ isolirt und mit dem Namen Luteolin belegt. Alsdann haben Moldenhauer³⁾, Schützenberger und Paraf⁴⁾, Rochleder und Breuer⁵⁾, sowie Hlasiwetz und Pfaundler⁶⁾ das Luteolin weiter untersucht.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Luteolin besitzt die Formel $C_{20}H_{14}O_6$ (Moldenhauer), $C_{12}H_8O_5$ (Schützenberger und Paraf), $C_{15}H_{10}O_6$ (Hlasiwetz und Pfaundler).

2. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es nach Rochleder und Breuer: Phloroglucin (Nachweis durch Krystallform, Geschmack, Eisenchloridreaction, Analyse) und Protocatechusäure (Nachweis durch Eisenchloridreaction, Analyse).

In neuerer Zeit (1896) haben A. G. Perkin⁷⁾ und Herzig⁸⁾ Arbeiten über das Luteolin veröffentlicht.

Es ist das Verdienst Perkin's, die Richtigkeit der Hlasiwetz'schen Formel für das Luteolin bewiesen zu haben. Er stellte ferner fest, dass beim Acetyliren des Luteolins eine Tetraacetylverbindung entsteht. Seine übrigen Ermittlungen über das Luteolin waren aber anfangs unrichtig und wurden durch das Eingreifen Herzig's verbessert.

¹⁾ Vergl. J. Mai, diese Berichte 25, 372.

²⁾ Journ. de Chimie méd., Bd. 6, 157 (Berz. Jahresb. 11, 280).

³⁾ Ann. d. Chem. 100, 180.

⁴⁾ Bull. soc. chim. I. Série, 1861, 18.

⁵⁾ Wiener Acad. Ber. 54 (2. Abth.), 127 (Zeitschr. f. Chemie 1866, 602)

⁶⁾ Journ. für prakt. Chem. 94, 94.

⁷⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 206 und 799.

⁸⁾ Diese Berichte 29, 1013 und Monatshefte f. Chemie 17, 421.