

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 18.

30. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. G. Green, C. F. Cross und E. J. Bevan, *Der Diazotypprozess beim photographischen Druck*. Die Vff. polemisieren gegen einen Passus in der Arbeit von RUFF und STEIN (S. 351), der sich auf ihre Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit der Thioamidbasen bezieht. Sie glauben, daß der dort gegebene Hinweis auf ihre Arbeit den Anschein erwecken könnte, als hätten sie sich ein Verf. patentieren lassen, dessen wissenschaftliche Grundlage von ANDRESEN aufgeklärt wurde, u. erinnern deshalb zur Klarstellung der Sachlage an ihre bereits 1890 erschienenen Abhandlungen über die Verwertung des Diazotypprozesses für das photographische Färben u. Drucken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2495. 28/9. [1/7.] London.) STELZNER.

Joh. Pinnow, *Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntnis der Sensibilatorenwirkung*. Substanzen, welche sich im Licht zers., vermindern die Fluoreszenzhelligkeit von Lsgg. des Fluoresceins, Akridinsulfats, Chinindisulfats, Anthracens, β -Naphthylamins. Andererseits erweisen sich die Körper, welche das Fluoreszenzlicht schwächen, als lichtempfindlich. Lichtempfindlich sind wiederum nur die Verb., welche Licht absorbieren. (Vgl. J. pr. Chem. [2] 63. 239; C. 1901. I. 985.) Zu diesen Verb. gehört auch die Jodwasserstoffsäure, über deren photochemische Zers. Vf. in der vorliegenden Abhandlung berichtet. Letztere zerfällt in folgende Abschnitte: Versuchsordnung u. Übelstände des Verf., Jodkalium und Schwefelsäure, Jodkalium und Salzsäure, bezw. Phosphorsäure, gleichzeitige Wirkung der verschiedenen SS., Zers. im Dunkeln, Einfluß von Salzen, Einfluß des Chinins und Akridins, Wiederbelebung der Fluoreszenz durch H_2SO_4 , Steigerung der Akridinkonzentration, Steigerung der Jodwasserstoffkonzentration. Chinindisulfat wirkt bisweilen, Akridin stets auf HJ als optischer Sensibilator und diese Wirkung wird eingeschränkt oder vernichtet durch Zugabe von H_2SO_4 . Die Verminderung des Fluoreszenzlichtes beruht auf der Lichtabsorption des HJ. Gegen die ausschließliche Verwertung der vom HJ. beschlagnahmten Lichtenergie für einen chemischen Prozess spricht der geringe Umfang derselben und gegen die alleinige Umwandlung in Wärme die sensibilatorische Wirkung des Chinins und Akridins. Bei diesen Kombinationen, wie bei der Belichtung einzelner Substanzen findet man, daß nur ein sehr geringer Bruchteil der Lichtenergie für chemische Prozesse in Frage kommt. Bezüglich der Einzelheiten vgl. das Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2528—43. 28/9. Stettin. Privatlab.) DÜSTERBEHN.

G. Oddo, *Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie*. (Gaz. chim. ital. 31. II. 138—51. [28/5]. — C. 1901. II. 159.) FROMM.

de Forcrand, *Über die Verflüchtigungs- und Schmelzwärme einiger Elemente*. Aus der allgemeinen Gleichung:

$$\frac{L + S}{T} = \frac{(l + s)M}{T} = 30$$

(vgl. S. 676) kann man den Wert $L + S$ berechnen, wenn M u. I bekannt sind. Vf. führt diese Berechnung aus für *Phosphor* unter der Annahme von $M = P_4 = 124$ beim Kp., für *Arsen* unter der Annahme von $M = As_4 = 300$ beim Kp., für *Selen* unter der Annahme von $M = Se_4 = 160$ beim Kp. und für *Kohlenstoff* unter der Annahme von $M = C_2 = 24$ beim Kp. Einzelheiten vgl. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 513—15. [30/9.*]) HESSE.

Geoffrey Martin, *Einige Bemerkungen über die Stellung des Wasserstoffs im periodischen System*. Es sind neuerdings von mehreren Seiten, insbesondere von ORME MASSON (Chem. News 73. 283; C. 96. II. 336) Gründe dafür angeführt worden, daß der Wasserstoff nicht an die Spitze der Alkalimetalle, sondern an die der Halogene zu stellen sei. Diese Gründe widerlegt der Vf. Daß die physikalischen Eigenschaften des Wasserstoffs denen der Metalle unähnlich sind, kann nicht als Beweis gegen die Stellung an die Spitze der Alkalimetalle geltend gemacht werden, weil dann auch Stickstoff nicht in der Gruppe Phosphor, Arsen, Antimon stehen dürfte. Daß die Differenz der Atomgewichte $Li - H$ nur 6 ist, während $Na - Li = 16$ ist, ist ebenfalls kein gültiger Einwand, weil man statt der Differenzen auch die Verhältnisse der Atomgewichte in Betracht ziehen kann. Dann erhält man $K : Na = 1,7$, $Na : Li = 3,3$, $Li : H = 7$, also angenähert für die Verhältnisse die regelmässige Proportion 1 : 2 : 4. Daß man mit H an der Spitze des Systems zwischen ihm und dem Lithium noch 6 bis auf das Helium unbekannte Elemente annehmen muß, ist dem Vf. ganz plausibel. Daß Wasserstoff mit seinen zweiatomigen Molekülen den Halogenen näher steht als den einatomigen Metallen, kann die Stellung des Elementes nicht beeinflussen, weil ja auch Stickstoff vor Phosphor steht, obwohl es zweiatomig, dieses vieratomig ist. Daß in den organischen Verb. Wasserstoff durch Halogene substituiert wird, beweist nicht den ähnlichen Charakter von Halogenen u. Wasserstoff, weil es bei den Substitutionen mehr auf die Lagerung der Atome als auf ihren chemischen Charakter ankommt. Andererseits spricht gegen die Stellung des Wasserstoffs an der Spitze der Halogene, daß die Sauerstoffverb. der Halogene vom Jod zum Fluor an Stabilität abnehmen, während das W. eine sehr stabile Verb. ist. Die Halogene bilden mit Natrium sehr energisch Verb., der Wasserstoff nur ein höchst unbeständiges Hydrid. (Chem. News 84. 154—55. 27/9. Bristol.) BODLÄNDER.

James Walker, *Die Nomenklatur der Ionen*. Die Kationen will der Vf. durch Anhängung der Silbe ion an den Stamm des griechischen Namens des Metalls oder der Gruppe bezeichnen. Giebt ein Metall Ionen von verschiedener Wertigkeit, so sollen diese durch Präfixe unterschieden werden. Die Namen sind z. B. Hydrion für H^+ , Ammonion für NH_4^+ , Calcion für Ca^{+} , Monomercurion für Hg^+ , Dimercurion für Hg^{+} , Triferion für Fe^{+} . Die Anionen der —ate sollen das Suffix anion, die der —ite das Suffix osion, die der —ide das Suffix idion führen, also Sulfanion für SO_4^{+} , Sulfosion für SO_3^{+} , Sulfidion für S^{+} ; Hydrophosphanion für HPO_4^{+} etc. Wohl zu unterscheiden von den Ionen ist die Substanz derselben; als Chloridion soll das Ion Cl^+ , als Ion der Chloride das darin enthaltene Chlor bezeichnet werden. (Chem. News 84. 162—63. 4/10. Dundee.) BODLÄNDER.

Jacob Friedländer, *Über merkwürdige Erscheinungen in der Umgebung des kritischen Punktes teilweise mischbarer Flüssigkeiten*. Gemische von zwei oder drei teilweise mischbaren Fl. werden bei Erwärmung über eine bestimmte Temperatur homogen, während sie bei der Abkühlung in zwei Schichten zerfallen. Es zeigt sich nun oft, daß beim Erwärmen nach dem Verschwinden der Schichten die Fl. trübe ist und erst bei höherer Temperatur ganz klar wird, während umgekehrt beim Abkühlen der Schichtenbildung eine Trübung vorangeht. Es wäre möglich, daß die Trübung von der B. kleinster Tröpfchen der einen Schicht in der anderen herrührt.

Es wäre dann zu erwarten gewesen, daß die kleinen Tröpfchen bei konstanter Temperatur im Laufe der Zeit allmählich zu größeren Tropfen zusammentreten würden, und daß, auch wenn das makroskopisch nicht zu erkennen wäre, mit der Zeit eine Änderung der Eigenschaften der Mischung sich zeigen müßte. Die Versuche an Gemischen aus Wasser u. Isobuttersäure ergaben, daß Reibung, Leitfähigkeit u. Volum sich mit der Zeit nicht ändern, während das bei einer wirklichen Suspension, der von Kolophonium in W., der Fall ist. Das Auftreten der Trübung bei fallender oder steigender Temperatur ist nicht verknüpft mit einer stärkeren Änderung des Ausdehnungskoeffizienten, der Leitfähigkeit u. der Brechungsexponenten, wohl aber mit einer starken Änderung des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung. Es fällt das Maximum der Änderung dieses Temperaturkoeffizienten mit dem Maximum der Opaleszenz — „der falschen inneren Dispersion“ — nahe zusammen, und beide erreichen wahrscheinlich ihr Maximum bei der kritischen Temperatur, d. h. unmittelbar vor der Entmischung. Das ergab sich an Versuchen mit Isobuttersäure u. W., mit Phenol u. W. und mit dem ternären Gemisch Benzol—Wasser—Essigsäure. Bemerkenswert ist, daß hier kein Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit besteht. Die letztere zeigt keine merkliche Änderung, wo die erstere eine starke Änderung erleidet.

Eine theoretische Erörterung der Erscheinungen hat zu keinem sicheren Ergebnis geführt. Wenig wahrscheinlich ist es, daß die Trübung durch scharf abgegrenzte Tröpfchen hervorgerufen wird, die in der heterogenen Hauptmenge der Fl. schweben. Vielleicht sind es aber Tröpfchen ohne markierte, diskontinuierliche Begrenzung. Die Erscheinungen bei trüben Fl. sind von denen bei wahren Suspensionen oder Emulsionen verschieden. Auch darin tritt der Unterschied hervor, daß ein hohes Potentialgefälle in der Fl. keine Entmischung, keine Wanderung der Trübung an den einen Pol hervorruft. Der Unterschied zwischen der auf gewöhnlichem Wege u. der in der Nähe des kritischen Mischungspunktes getrüben Fl. besteht wahrscheinlich darin, daß bei ersteren hauptsächlich die äußere Reibung, bei letzteren die innere Reibung der die Heterogenität verursachenden Gebilde in Frage kommt; sei es, daß diese Mischungsflächen die Oberflächen von Tröpfchen oder Schlieren sind. — Der Sättigungspunkt in Flüssigkeitsgemischen läßt sich bis auf 0,01—0,02° genau bestimmen. (Z. physik. Ch. 38. 385—440. 1/10. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) **BODLÄNDER.**

W. Nernst, Zur Theorie der Lösungen. Bei endlichen Konzentrationen zeigen die Lsgg. Abweichungen von den Gasgesetzen, die namentlich dann stark hervortreten, wenn die Lsgg. Ionen enthalten. Im Gegensatz zu **JAHN** (Z. physik. Ch. 37. 490; C. 1901. II. 162) glaubt **Vf.**, daß nicht nur die gegenseitige Einw. der Ionen diese Störungen herbeiführe, sondern auch die Einw. der Ionen auf die nicht dissociierten Moleküle. Der Dampfdruck π_1 einer Molekülart müßte bei der Konzentration c_1 diesem Werte proportional sein, also $\pi_1 = A_1 c_1$, wo A_1 der Proportionalitätsfaktor ist, wenn die Gasgesetze Geltung hätten. Sind aber noch andere Moleküle oder Ionen in der Konzentration c_2 u. c_3 vorhanden, so treten Abweichungen infolge der gegenseitigen Einw. ein. Man kann die Abweichungen zum Ausdruck bringen durch einen Ausdruck der Formel:

$$\pi_1 = A_1 c_1 e^{a_{11} c_1 + a_{12} c_2 + a_{13} c_3}.$$

Darin bedeutet a_{11} den Einfluß der gleichartigen Moleküle oder Ionen aufeinander, a_{12} , a_{13} den der Moleküle 1 auf die Moleküle 2 u. 3 oder umgekehrt, c_2 , c_3 die Konzentration der Moleküle 2 u. 3. Analoge Formeln gelten für die Dampfdrucke der anderen in der Lsg. vorhandenen Molekülarten. Aus diesen Ausdrücken kann man, wie der **Vf.** im einzelnen nachweist, die Abweichungen der endlich konzentrierten Lsgg. von den Forderungen der Gasgesetze berechnen, für den osmotischen Druck,

die Gefrierpunkterniedrigung, das Massenwirkungsgesetz, die Löslichkeit, die elektromotorische Kraft u. die Verdünnungswärme. Jede von diesen Größen ermöglicht demnach eine Bestimmung der Werte von a_1 sowie von a_{12} , a_{13} etc.

In einem Anhang weist der Vf. darauf hin, daß ARRHENIUS in seiner letzten Entgegnung (Z. physik. Ch. 37. 315; C. 1901. II. 86.) den Standpunkt des Vf.'s insofern falsch dargestellt hat, als gerade der Vf. darauf hingewiesen hat, daß man die Gültigkeit der Gasgesetze nicht als Prämisse einführen dürfe, wenn man das Gesetz der Massenwirkung beweisen wolle, während ARRHENIUS es jetzt so hinstellt, als wenn der Verfasser denselben Fehler begangen habe. Übrigens begeht ARRHENIUS diesen Fehler von neuem in derselben Arbeit, indem er die Dissociationsgrade aus dem Gefrierpunkte berechnet, was auch nur möglich ist, wenn die Gasgesetze gelten. (Z. physik. Ch. 38. 487—500. 1/10. Göttingen.)

BODLÄNDER.

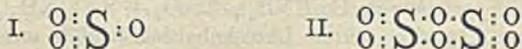
Anorganische Chemie.

St. Meyer, Über Krystallisation im magnetischen Felde. Der Vf. brachte einige Tropfen der betreffenden Lsg. in einem Uhrsälchen oder auf einem Objektglase in ein sehr starkes Magnetfeld und zum Vergleiche einige Tropfen derselben Lsg. in ein zweites Gläschen außerhalb des Feldes. Mischungen von Kobalt- u. Zinksulfat krystallisierten in langen, roten Nadeln, welche, im Magnetfelde entstanden, großenteils der Richtung der Kraftlinien parallel waren. Mangansulfat lieferte eine rhomboëdrische Tafel, deren längere Diagonale parallel N—S war. Vom Ferroammoniumsulfat entstanden Tafeln, deren kurze Diagonale mit den Kraftlinien zusammenfiel. Kobaltchlorid krystallisiert in rektangulären Täfelchen, deren Längsrichtung N—S läuft. Die Kontrollverss. außerhalb des Feldes lieferten stets unregelmäßige Orientierung der Krystalle, wie aus den beigegebenen Photographien ersichtlich. Im Felde krystallisierten stets die Salze rascher aus, als außerhalb desselben. Lsgg. von Eisensulfat, Nickelsulfat, von Mischungen beider mit Zinksulfat, von rotem und gelbem Blutlaugensalz, Kaliumdichromat, Kupfersulfat, Zinksulfat u. Wismutnitrat lieferten keine Beeinflussung durch den Magnet erkennen. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien. [IIa.] 108. 513; Z. Krystall. 35. 207—8. Ref. GROTH.) ETZOLD.

V. von Lang, Magnetische Orientierung einer Anzahl einaxiger Krystalle. Die Krystalle wurden mit Kokonfäden zwischen den Polen eines sehr starken Elektromagneten aufgehängt. Sie werden als positiv bezeichnet, wenn die größte Induktion mit der Hauptaxe c zusammenfällt. Quecksilberchlorür, HgCl (nat. Kryst.); $a:c = 1:1,7414$. Stark diamagnetisch. Negativ. Ammoniumkupferchlorid, $2(\text{NH}_4)\text{Cl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $a:c = 1:0,7395$. Paramagnetisch, negativ. Magnesiumplaticyanür, $\text{MgPtCy}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $a:c = 1:0,5863$. Diamagnetisch, negativ. Zinn-erz, SnO_2 , $a:c = 1:0,6724$. Stark paramagnetisch, positiv. Rutil, TiO_2 , $a:c = 1:0,644$. Paramagnetisch, positiv. Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$, $a:c = 1:0,7124$. Stark diamagnetisch, negativ. Kaliumphosphat, $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$, $a:c = 1:0,664$. Diamagnetisch, negativ. Ammoniumarseniat, $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$, $a:c = 1:0,715$. Diamagnetisch, negativ. Kaliumarseniat, $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{K}$, $a:c = 1:0,666$. Diamagnetisch, negativ. Kupfercalciumacetat, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{CuCa} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $a:c = 1:1,032$. Stark paramagnetisch, positiv. Harnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $a:c = 1:0,813$. Diamagnetisch, negativ. Erythrit, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$, $a:c = 1:0,3762$. Diamagnetisch, negativ. Nickelsiliciumfluorid, $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $a:c = 1:0,5135$. Stark paramagnetisch, positiv. Kobaltsiliciumfluorid, $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $a:c = 1:0,521$. Stark paramagnetisch, positiv. Kaliumkadmiumchlorid, K_2CdCl_6 , $a:c = 1:0,615$. Diamagnetisch, positiv. Ammoniumkadmiumchlorid, $(\text{NH}_4)_2\text{CdCl}_6$. Auschei-

nend ebenso. Kaliumeisencyanür - Kaliumnatriumnitrat, $K_4FeCy_6 \cdot 2(NO_3)_2 \cdot KNa$, a : c = 1 : 0,8585. Diamagnetisch positiv. Korund, Al_2O_3 , a : c = 1 : 1,3629. Diamagnetisch + (ein roter Krystall erwies sich als paramagnetisch). Beryll, $Si_6O_{12}Al_2Be_3$, a : c = 1 : 0,4989. Paramagnetisch —. Unterschwefelsaures Calcium, $S_2O_6Ca \cdot 4H_2O$, a : c = 1 : 1,4976. Diamagnetisch + mit starker Axenwirkung. Unterschwefelsaures Strontium, $S_2O_6Sr \cdot 4H_2O$, a : c = 1 : 1,5024. Diamagnetisch +. Unterschwefelsaures Blei, $S_2O_6Pb \cdot 4H_2O$, a : c = 1 : 1,516. Diamagnetisch +. Anhang: Magnesiumchromat, $CrO_4Mg \cdot 7H_2O$, rhombisch, a : b : c = 0,99 : 1 : 0,57. Die frühere Beobachtung von GRAILICH u. LANG, wonach das Salz eine andere magnetische Orientierung besitze als das isomorphe Bittersalz, ist wegen der schwachen Axenwirkung unrichtig ausgefallen, der Diamagnetismus desselben nach den Axen ist vielmehr $a > b > c$. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien. [IIa.] 108. 557; Z. Krystall. 35. 208. Ref. GROTH.) RTZOLD.

G. Oddo, *Über Schwefelsäureanhydrid und Dischwefelsäureanhydrid*. Von einer ganzen Reihe von Autoren sind zwei Verbb. von der Zus. des Schwefelsäureanhydrids beobachtet worden. Die Natur dieser Verbb. und ihre gegenseitige Beziehung sind bis heute umstritten. In der vorliegenden Arbeit stellt Vf. beide Verbb. mit großer Sorgfalt dar und bestimmt ihr Molekulargewicht kryoskopisch in Phosphoroxychlorid. Hierdurch wird die Streitfrage endgültig dahin entschieden, daß diejenige Verb., welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und bei $13,8^\circ$ schmilzt, einfaches Molekulargewicht hat, also dem *Schwefelsäureanhydrid* SO_3 entspricht, während die faserige, unschmelzbare Modifikation das doppelte Molekulargewicht besitzt und als *Dischwefelsäureanhydrid*, S_2O_6 , anzusprechen ist. — Das flüssige *Schwefelsäureanhydrid* SO_3 verwandelt sich sehr leicht in wenigen Stunden in die andere Modifikation und kann am besten nach dem von WEBER angegebenen Verf. in beständigem Zustande erhalten werden. Um bei der Molekulargewichtsbestimmung in Phosphoroxychlorid zuverlässige Resultate zu bekommen, bedient sich Vf. folgenden Kunstgriffes: Er setzt zum Phosphoroxychlorid erst eine kleine, nicht gewogene Menge von Schwefelsäureanhydrid, um das Lösungsmittel vollständig zu entwässern, bestimmt E., setzt nunmehr die gewogene Menge zu und bestimmt die Depression. — *Dischwefelsäureanhydrid* löst sich in Phosphoroxychlorid etwas schwerer, aber hinreichend; sein Molekulargewicht wurde unter ähnlichen Vorsichtsmaßregeln bestimmt. Schwefelsäureanhydrid bildet Prismen, F. $14,8^\circ$, und hält sich bei $27-30^\circ$ unverändert, Dischwefelsäureanhydrid schm. nicht, sondern zers. sich bei 50° langsam, bei 100° rasch in Schwefelsäureanhydrid. Schwefelsäureanhydrid verbrennt Stoffe oder organ. Gewebe augenblicklich und macht tiefe Wunden, Dischwefelsäureanhydrid greift viel schwerer an und kann sogar mit den Fingern angefaßt werden. Schwefelsäureanhydrid löst sich in H_2SO_4 augenblicklich, Dischwefelsäureanhydrid nur sehr langsam. Auch gegenüber vielen organischen Substanzen ist die monomolekulare Verb. viel aktiver als die dimolekulare. Merkwürdigerweise reagieren die Schwefelsäureanhydride in absolut trockenem Zustande weder mit Metallen, noch mit deren Oxyden. Vf. schreibt dem Schwefelsäureanhydrid die Formel I., dem Dischwefelsäureanhydrid



die Formel II. zu. (Gaz. chim. ital. 31. II. 158—70. 22/9. [28/5.] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

G. Oddo, *Über die beiden Jodmonochloride*. (Gaz. chim. ital. 31. II. 146—51. [28/5.]. — C. 1901. II. 616.) FROMM.

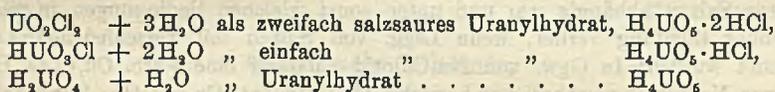
Eberhard Brauer, *Über das elektrische Verhalten des Chroms bei der Auflösung in Säuren*. Im Anschluß an die Versuche von OSTWALD (Z. physik. Ch. 35. 33.

204; C. 1900. II. 935. 1053) untersuchte der Vf. die Veränderungen der Spannung von Chrom, welches die Erscheinung der periodisch wechselnden schnelleren und langsamen Wasserstoffentwicklung in Salzsäure zeigt, gegen die S. Es werden die Prinzipien erörtert, nach denen selbstschreibende Apparate aufgebaut sind, und die vom Vf. selbst benutzten Registriermethoden beschrieben. Zur Messung gelangten die Spannungen des schwingenden Chroms gegen ein nicht schwingendes Chrom. Letzteres zeigte bei der Auflösung ein nahezu unveränderliches Potential. Es ergab sich, daß die Spannungsänderungen des schwingenden Chroms den Änderungen der Wasserstoffentwicklung vollkommen parallel verliefen, abgesehen davon, daß die ersten Kurven schärfer waren als die anderen. Bei einer vermehrten Wasserstoffentwicklung beim Auflösen des Chroms ist dieses unedler; dagegen ist das schwingende Chrom bei langsamer Wasserstoffentwicklung edler als das sich gleichmäßig auflösende Metall. Wenn man das Chrom nicht in derselben S. läßt, sondern diese kontinuierlich erneuert, so kann man durch eine mit der Temperatur veränderliche Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstroms es erreichen, daß das Schwingen des Chroms aufhört. Sehr reines Chrom zeigt keine Schwingungen. Einen eigentümlichen Einfluß auf die Schwingungen üben Zusätze von Schwefelwasserstoff oder von Arsenverbindungen zur Salzsäure aus. Es werden durch Arsenzusätze bei der Auflösung des sehr reinen Chroms rudimentäre Schwingungen hervorgerufen. (Z. physik. Ch. 38. 441—86. 1/10. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

T. Klobb, *Krystallographische Untersuchung einiger Luteokobaltiaksalze*. 1. *Luteokobaltiakseleniät*, $(\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3)_2(\text{SeO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Durch Neutralisation des Luteokobaltiakhydrats mit Selensäure und langsame Verdunstung erhaltene, dicke, braungelbe, rundliche, monokline Krystalle mit $1,1350:1:1,4023$ und $ac = 90^\circ 35'$. — 2. *Luteokobaltiakulfat*, $(\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Glänzende, monokline Krystalle mit $1,1230:1:1,4143$, $ac = 90^\circ 18'$. — 3. *Saures Luteokobaltiakulfat*, $2[(\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3)_2 \cdot 3\text{SO}_4] + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Durch Zusatz reichlicher Schwefelsäure zur w. Lsg. des normalen Sulfats dargestellt, in W. l., kleine rhombische Oktaëder mit $0,99913:1:1,0006$. Deutlich doppeltbrechend und senkrecht zur Basis auslöschend. In W. zersetzbar. — 4. *Saures Luteokobaltiakseleniät*, $(\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3)_2 \cdot 3\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{SeO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Durch Zusatz überschüssiger Selensäure zum Luteokobaltiakhydrat oder zum neutralen Seleniät. Ziemlich häufig verzwilligte, in W. nicht zersetzbare triklinen Krystalle mit $0,84550:1:0,47285$, $bc = 88^\circ 50'$, $ac = 80^\circ 50'$, $ab = 86^\circ 47'$. — 5. *Luteokobaltiakchlorürsulfat*, $(\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Direkt aus Kobaltchlorür u. -sulfat oder durch Behandlung des Luteokobaltiakchlorürs mit Schwefelsäure oder mit einem Sulfat. Schwer meßbare rhombische Nadeln oder Säulen mit $0,99855:1:1,0538$. — 6. *Luteokobaltiakchlorürseleniät*, $(\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3)_2\text{SeO}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Dem vorigen isomorph, $0,99869:1:1,0563$. — 7. *Luteokobaltiakdoppelsulfat*, $(\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3)_2 \cdot 3\text{SO}_4 + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Durch Auskrystallisieren des Luteokobaltiakulfats in Ggw. von reichlichem Ammoniumsulfat. Dicke, durch Domen abgestumpfte rhombische Oktaëder oder dicke Tafeln oder Platten. $0,97472:1:1,1993$. Die Krystalle werden mit W. benetzt opak, in konz. Ammoniumsulfatlsg. lösen sie sich durchsichtig bleibend. — 8. *Luteokobaltiakdoppelseleniät*, $(\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3)_2 \cdot 3\text{SeO}_4 + \text{SeO}_4(\text{NH}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Durch Neutralisation einer Lsg. des sauren Luteokobaltiakseleniäts mit Ammoniak erhält man bald das dem vorigen Salz isomorphe Doppelseleniät mit $8\text{H}_2\text{O}$ ($0,95953:1:1,2024$), bald das monokline Doppelseleniät mit $4\text{H}_2\text{O}$ ($1,4285:1:0,64688$, $ac = 94^\circ 42'$). Ersteres bildet Oktaëder, letzteres große Prismen. — Beim Verdunsten einer Lsg. des Chlorürsulfats nach Zusatz von überschüssigem Ammoniumsulfat bildet sich das reguläre (Oktaëder vorherrschend!), in W. zersetzbare Doppelsalz: $(\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2 + 3[\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2] + 6\text{H}_2\text{O}$. (Bull. Soc. franç. Minéral. 24. 307—22.) HAZARD.

F. Mylius u. **R. Dietz**, *Uranylchlorid und Wasser*. Die gelben Krystalle des

beim Glühen von Uranoxydul im Chlorstrom entstehenden *Uranylchlorids*, UO_2Cl_2 , sind an der Luft zerfließlich und in W. ll. Die Prodd., welche beim Konzentrieren einer solchen Lsg., die man übrigens auch durch Lösen von gelber Uransäure, H_2UO_4 , in der äquivalenten Menge Salzsäure bereiten kann, entstehen, waren noch nicht mit Sicherheit bekannt. Die Vff. beobachteten, daß beim Eindampfen einer solchen Lsg. auf dem Wasserbade sich eine gelbe, krystallinische, wenig einheitlich aussehende M. bildet, welche beim Erwärmen mit starker Salzsäure das *Trihydrat des Uranylchlorids*, $UO_2Cl_2 + 3H_2O$, liefert. Gelbgrüne, fluoreszierende, schiefwinkelige Prismen; an der Luft zerfließlich; sl. in W., A., Ä.; 1 Tl. der Verb. l. sich in 0,134 Tln. W. von 18° zu einem gelbgrünen Öl der D. 2,740; die getrockneten Krystalle werden bei 100° noch nicht zers., geben aber bei höherer Temperatur W., HCl , sowie Cl ab und hinterlassen oberhalb 400° einen braunschwarzen, uranoxydhaltigen Körper. Natronlauge ruft in der wss. Lsg. des Trihydrats eine wieder verschwindende gelbe Trübung hervor u. fällt schließl. Na -Uranat. Heißes W. wirkt auf das Trihydrat unter Abspaltung von Salzsäure ein; beim Abdampfen der Fl. hinterbleiben platte, citronengelbe Nadelchen einer Verb. $HUO_3Cl + 2H_2O$, die man als *Chloruransäure* bezeichnen kann, weil die Verbb. UO_2Cl_2 und HUO_3Cl zu einander in demselben Verhältnis stehen wie Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , und Chlorsulfonsäure, HSO_3Cl . Die Chloruransäure besitzt allerdings kaum saure Eigenschaften und giebt mit Natronlauge gelbe, chlorfreie Ndd.; sie ist in W. ll., jedoch nicht hygroskopisch; A. l. sie schwieriger. — Behandelt man eine 5%ige wss. Chloruransäurelsg. mit weniger als der zur quantitativen Fällung des gesamten Chlors nötigen Menge Silberoxyd, so bildet sich eine gelbe Lsg. von adstringierendem Geschmack, die Eiweiß fällt, Lakmus rötet, beim Erwärmen, sowie bei mehrtägigem Stehen gelbe Uransäure, $H_2UO_4 + H_2O$, abscheidet und als eine übersättigte Lsg. von Uransäure zu betrachten ist. Von „kolloidaler“ Uransäure darf man in diesem Falle nicht sprechen, da bei dem Vers., die gesamte Salzsäure durch Ag_2O zu entfernen, sofort Abscheidung von Uransäure, bezw. Ag -Uranat eintritt. — Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß in den Einwirkungsprodd. des W. auf Uranylchlorid das W. fester gebunden ist als das Chlor, könnte man die obigen Verbb. als salzartige Derivate der Uransäure auffassen und:



formulieren; hiermit stimmt überein, daß diese „basischen Salze“ um so leichter hydrolysiert werden, je mehr der Säureanteil in ihnen vorwaltet. Diesen Salzen wäre dann die noch HCl -reichere, sehr leicht zers. Verb. $H_5UO_6 \cdot 3HCl$ anzureihen, welche ALOY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 154; C. 1901. I. 608) aus einer salzsauren Uranylchloridlsg. durch Abkühlen auf -10° erhalten hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2774—78. 28/9. [10/7.] Phys.-chem. Reichsanstalt Charlottenburg.) STELZNER.

Carl Renz, Über Indium. Das Indium läßt sich, analog dem Zink, Magnesium u. Kupfer, durch organische Basen (Dimethylamin, Guanidin, Piperidin) quantitativ als *Hydroxyd* fällen. Diese Fällung muß in der Hitze vorgenommen werden, damit sich der Nd. gut absetzt. Das beim Trocknen hornartig gewordene Hydroxyd wird vom Filter möglichst vollständig abgelöst u. mit der Filterasche verglüht; der Rückstand ist *Indiumoxyd*, In_2O_3 . — Das Hydroxyd des Indiums vermag, gleich den Hydroxyden des Au u. Al , Salze (*Indate*) zu bilden, welche sich von der Metasäure, $InO \cdot OH$, ableiten; so erhält man z. B. das Salz $Mg(O \cdot OIn)_2 + 3H_2O$ als weißes, in W. unl. Pulver, wenn man wss. $InCl_3$ -Lsgg. mit etwas überschüssigem $MgCl_2$ zum Sieden erhitzt. Zur Bestimmung des In in diesem Salz l. man die Substanz

in möglichst wenig verd. Salzsäure, neutralisiert annähernd mit Ammoniak, fügt viel Salmiak hinzu u. fällt mit Dimethylamin. — *Indiummolybdat*, $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich als weiße, voluminöse, nach dem Trocknen hornartige M. aus, wenn man wss. Indiumsalzlgg. mit NH_4 -Molybdat vermischt; es kann zur Trennung des In von Zink benutzt werden. — Mit Na-Wolframat, -Uranat und -Metavanadinat entstehen ähnliche, weiße, resp. gelbe Fällungen. — *Indiumplatincyannür*, $\text{In}_2(\text{PtCy}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (?), aus Indiumsulfat u. Ba-Platincyannür in wss. Lsg.; weiße, hygroskopische Blättchen, die sich bei stärkerem Erhitzen gelb färben und zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2763—65. 28/9. [5/8.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

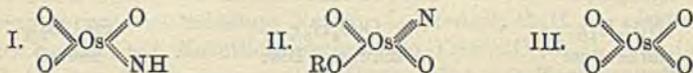
M. Stoermer, *Über die Flüchtigkeit des Bleioxyds*. Aus mitgeteilten Verss. schließt Vf.: Beim Einfrüthen von Bleigläsern geht ein Teil des Bleioxyds verloren, und zwar um so mehr, je reicher das Gas an Bleioxyd ist. Wird reduzierend eingefrüttet, so ist der Verlust an Blei noch größer. Die einmal gebildeten Bleigläser gaben, nochmals im oxydierenden Feuer erhitzt, kein Flusmittel mehr ab, sondern sind wie die Alkalikalkgläser beständig. Im reduzierenden Feuer jedoch wird das Bleisilikat zerstört und Blei frei gemacht, welches verdampft. Es verflüchtigt sich nicht Bleisilikat, sondern das Blei als solches und beim Einfrüthen ein Teil als Bleioxyd. (Chem.-Ztg. 25. 818. 25/9.) Wox.

O. Kühling, *Über die gemeinschaftliche Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Kupferoxyd*. Durch Einwirkenlassen von CO_2 unter sechs Atmosphären Druck auf in W. suspendiertes, basisch kohlen-saures Kupferoxyd erhielt R. WAGNER (Z. anal. Ch. 6. 169) eine grüne Lsg., welche vielleicht Cu-Dicarbonat enthielt, beim Kochen aber gewöhnliches basisches Cu-Carbonat abschied; das nicht gel. Cu-Carbonat war in krystallin. Malachitpulver übergegangen. — Der Vf. hoffte, zum *neutralen Kupfercarbonat* zu gelangen, wenn er das W. durch konz. Salzlgg. ersetzte; hierdurch erübrigte sich auch die Anwendung von Druck, da der Gasdruck des CO_2 in Salzlgg. ein weit höherer als in W. ist. Aber auch als das basische Cu-Carbonat durch frisch gefälltes Kupferoxyd ersetzt wurde, entstanden ausschliesslich basische Salze; doch zeigte es sich, daß der Reaktionsverlauf in hohem Grade von den angewendeten Salzen abhängig war und unter sonst gleichen Bedingungen in ganz abweichender Richtung verlief, wenn Lsgg. von Salzen mit verschiedenen Anionen verwendet wurden: In Ggw. von Na-Chlorid entstand eine Verb. $\text{Cu}_7\text{Cl}_3\text{O}_{11}\text{H}_{11}$, in Ggw. von Na-Nitrat gewöhnliches basisches Cu-Carbonat, $\text{Cu}_2\text{CH}_2\text{O}_6$. Zur Erklärung dieser Thatsache läßt sich weder die verschiedene Löslichkeit der Salze, noch die verschiedene Acidität des Säurerestes heranziehen, denn die Differenzen in diesen Faktoren sind hier nur geringfügig. Da die Kationen die gleichen sind, so erscheint es möglich, daß die verschiedene Flüchtigkeit oder Beweglichkeit der Säurereste den Unterschied bedingt; vielleicht wirken aber auch ganz andere Umstände mit, denn es zeigte sich, daß die Rk. sehr träge verläuft, wenn das NaCl durch NaBr, oder die Na-Salze durch K-Salze ersetzt werden. — 7—8 g frisch gefälltes CuO wurden in hohen Glas-cylindern mit der betreffenden Salzlgg. übergossen und nun so lange CO_2 eingeleitet, bis der nach einiger Zeit auftretende, grüne, bezw. graugrüne Farbenton des Prod. sich nicht mehr änderte; hierzu waren in NaCl-Lsg. 2—3 Tage, in NaNO_3 -Lsg. 4—5 Tage erforderlich. Die entstandenen, äußerst feinkörnigen Cu-Salze ließen sich vom unveränderten, grobkörnigeren CuO mittels eines feinmaschigen Gazesiebes trennen. — Die in Ggw. von NaCl sich bildende *Verbindung* $\text{Cu}_7\text{Cl}_3\text{O}_{11}\text{H}_{11}$ ist ein hellgrüngraues, amorphes, in W. unl. Pulver, das von anhaftendem Na-Dicarbonat nicht völlig zu befreien war; die Substanz gab erst oberhalb 200° W. ab und ging bei 240° in ein braunschwarzes Pulver der Zus. $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}_6$ über; durch Kochen mit W. spaltete sie allmählich Salzsäure ab; ihre Formel ist in $\text{HO} \cdot \text{CuCl}$, CuCl_2 , $5\text{Cu}(\text{OH})_2$

aufzulösen. — Das bei Anwesenheit von Na-Nitrat entstandene, hellgrüne, amorphe, in W. unl. Pulver färbte sich beim Erhitzen braunschwarz und erwies sich als das gewöhnliche basische Kupfercarbonat, $\text{CO}(\text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OH})_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2849—52. 28/9. [10/8.] Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

A. Werner und K. Dinklage, *Über nitrilpentachlorosmiumsaure Salze und die Konstitution der Osmiumsäure*. Für die Salze der Osmiumsäure stellte JOLY die Formel OsNO_3R fest, welche von BRIZARD bestätigt wurde. JOLY wies ferner den Salzen die Konstitution $\text{NO}-\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OR} \end{array}$ zu. Vff. sind nun auf Grund von Verss. über die Einw. von HCl auf Osmiamate zu anderen Resultaten gelangt.

Sie stellten fest, daß die bei Einw. von HCl auf Kaliumosmiamat entstehende rote Verb. die Zus. $(\text{OsNCl}_5)\text{K}_2$ besitzt, und bezeichnen die S., von welcher sich das Salz ableitet, als *Nitrilpentachlorosmiumsäure*. Da unter den Versuchsbedingungen der B. der Salze dieser S. aus Osmiamaten eine Verwandlung der Stickoxydgruppe in Stickstoff nicht stattfinden kann, muß auch die Osmiumsäure die sauerstofffreie Stickstoffgruppe enthalten. Sie besitzt daher jedenfalls die Konstitution I., während ihren Salzen die tautomere Formel II. zukommt. Zu Überosmiumsäure III. steht sie daher in der Beziehung von Imido- zu Ketoverb.



Experimenteller Teil. Nitrilpentachlorosmiumsaures Kalium, $(\text{OsNCl}_5)\text{K}_2$, scheidet sich beim Stehen von 1 g Kaliumosmiamat mit 4 ccm konz. HCl unter Kühlung in roten Krystallen aus. Löslich in W. mit kirschroter Farbe, beim Verdunsten der Lsg. krystallisiert es in rubinroten Prismen. Unl. in organ. Lösungsmitteln, l. in konz. HCl mit roter Farbe. Aus dem K-Salz wurden dargestellt: Ammoniumsalz, $(\text{OsNCl}_5)(\text{NH}_4)_2$, braunviolettes Pulver, l. in W. mit kirschroter Farbe. Rubidiumsalz, $(\text{OsNCl}_5)\text{Rb}_2$, rotviolettes Pulver. Cäsiumsalz, $(\text{OsNCl}_5)\text{Cs}_2$, graues, rötlich schimmerndes Pulver, l. in W. mit hellroter Farbe. Alle Salze zers. sich in verd. wss. Lsg. schnell. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2698—2703. 28/9. [Juli.] Zürich. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

Organische Chemie.

Adolf Baeyer u. Victor Villiger, *Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs*. Von einigen stickstofffreien sauerstoffhaltigen organischen Substanzen sind seit längerer Zeit salzartige Verbb. bekannt. Von COLLIE u. TICKLE (J. Chem. Soc. London 75. 710; C. 99. II. 370) wurde versucht, die Natur der salzartigen Verbb.

des Dimethylpyrons, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\parallel}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$, durch Vierwertigkeit des Sauerstoffs zu erklären; sie nehmen an, daß der Sauerstoff sich Säuren gegenüber in ähnlicher Weise vierwertig verhalten könne, wie der Stickstoff im Ammoniak fünfwertig, und bezeichnen deshalb jene Verbb. als Oxoniumsalze. Die Vff. haben nun gefunden, daß das Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in organischen Verbb. vorkommt, zur Salzbildung befähigt ist, u. daß mit geeigneten SS. und unter geeigneten Bedingungen ganz allgemein wohl charakterisierte Sauerstoffsalze zu erhalten sind. Die Zus. der Sauerstoffsalze entspricht ganz derjenigen der Ammoniaksalze. Auf jedes Wasserstoffion der S. kommt 1 Mol. der Sauerstoffbase; mehrbasische SS. geben neutrale und saure Salze. Ist die Base leicht flüchtig, so verdunstet sie an der Luft, u. es hinterbleibt ein saures Salz oder die Säure selbst.

Was die Konstitution der Sauerstoffsalze anbetrifft, so sprechen aufser der Analogie mit den Ammoniumsalzen folgende Umstände für die Oxoniumtheorie: 1. Die Salze können nicht als chemische Verb. im Sinne der älteren Valenztheorie aufgefasst werden. Für die Salze des einfach gebundenen Sauerstoffs ergibt sich dies von selbst. Für den doppelt gebundenen Sauerstoff, z. B. im Dibenzalacetone, $(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CO$, erweisen die Vff. für das rotgefärbte Chlorhydrat die Konst. $(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CO + HCl$ dadurch, dass sie das Dichlorid des Ketons, $(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2CCl_2$, als farblose Verb. erhielten, wonach auch die dem Chlorhydrat etwa zuzuschreibende Konst. $(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2C(OH)Cl$ nur für eine ungefärbte Verb. annehmbar wäre. Auch spricht für erstere Formel das ganz gleiche Verhalten der Äther einerseits u. der Ketone u. Aldehyde andererseits bei der Salzbildung. — 2. Die Einflüsse, welche die Basizität des Stickstoffs erhöhen und erniedrigen, wirken in demselben Sinne auf die Basizität des Sauerstoffs. Das Wasser wird durch Eintritt von Alkyl für H zu einer schwachen Base, gerade wie der Eintritt von Alkyl das Ammoniak stärker basisch macht. In demselben Sinne wird auch beim Schwefelwasserstoff der saure Charakter durch Alkylierung abgeschwächt, wie folgende Zusammenstellung verdeutlicht:

NH_3	OH_2	SH_2
Base	neutral	sauer
$N(C_2H_5)_3$	$O(C_2H_5)_2$	$S(C_2H_5)_2$
starke Base	schwache Base	neutral
$N(C_2H_5)_4OH$	$O(C_2H_5)_3OH$	$S(C_2H_5)_3OH$
sehr starke Base	hypothetische Base	Base.

Eine Bestätigung dieser Ansicht liefern auch die Betrachtungen von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1636; C. 1900. II. 115), wonach den Salzen des Trialkylaminoxids die Konstitution von Oxoniumverbindungen zukommen muss, z. B. $(CH_3)_3N : O < \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$. Durch den Eintritt negativer Gruppen, z. B. Phenyl, wird dem Sauerstoff keine Basizität verliehen, wie auch durch Phenylierung des Ammoniaks dessen Basizität schliesslich aufgehoben wird; Phenol oder Benzophenon sind daher wie Triphenylamin ohne basischen Charakter.

Gegen die Richtigkeit der Oxoniumtheorie scheint die Beobachtung zu sprechen, wonach zur B. der Oxoniumsalze Zeit erforderlich ist, während die Ammoniumsalze momentan gebildet werden. Versetzt man eine wss. Lsg. von Dimethylpyron mit der berechneten Menge Salzsäure, so hat man nicht eine Lsg. des Salzes, sondern die Komponenten neben einander; das Salz bildet sich erst langsam, wenn man Dimethylpyron mit einem grossen Überschuss konz. Salzsäure verdunsten lässt. Dieses Verhalten erinnert an die B. komplexer Verb., und man könnte das salzsaure Dimethylpyron als komplexe Verb. auffassen, indem man dem Sauerstoff zwei gewöhnliche und eine komplexe Valenz zuschreibt. Endlich ruft noch die Thatsache, dass die Kohlenstoffdoppelbindung unter ähnlichen Umständen wie das Sauerstoffatom Salze bildet, Bedenken gegen die Oxoniumtheorie wach. Wie die Vff. gefunden haben, bilden Amylen, Tetrahydrobenzol, Menthen, Camphen mit Kobaltcyanwasserstoffsäure feste Verb., die den Oxoniumsalzen dieser Säure ganz ähnlich sind. Eine Theorie dieser Verb. kann erst durch weiteres Studium gegründet werden.

Experimentelles. Die zur Darst. salzartiger Verb. in Anwendung gebrachten Säuren sind: *Ferrocyanwasserstoff*, *Ferricyanwasserstoff*, *Kobaltcyanwasserstoff*, *Phosphorwolframsäure*, *Platinchloridchlorwasserstoffsäure*. Manche „Sauerstoffbasen“ verbinden sich mit diesen SS. direkt in wss. Lsg., bei den meisten ist jedoch HCl-Zusatz erforderlich. Die Lsgg. hatten für qualitative Versuche folgende Zus.: 1) 5 g Ferrocyanalkalium, 25 g W., 25 g 20%ige Salzsäure, 2) 20 g Ferricyanalkalium, 50 g

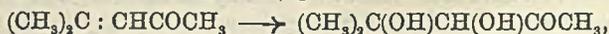
W., 60 g konz. Salzsäure; die wss. Lsg. des Salzes wurde in die Salzsäure gegossen und vom KCl abfiltriert, 3) 3 g Kobaltcyankalium, 9 g W., 9 g konz. Salzsäure; die Lsg. wurde vom KCl abfiltriert.

I. Klasse: Äther. *Diäthyläther*, $(C_2H_5)_2O$ giebt mit Ferrocyanwasserstoffsäure einen krystallinischen Nd., der sich an der Luft schnell verändert, mit Ferricyanwasserstoff eine in braunen Nadeln, mit Kobaltcyanwasserstoff eine in farblosen, flachen Nadeln krystallisierende Verbindung. — *Disoamyläther*, $(C_5H_{11})_2O$, giebt mit Kobaltcyanwasserstoff u. Salzsäure die *Verb.* $C_{10}H_{22}O + H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$ (salmiakähnliches, durch W. zersetzbares Pulver). — *Anisol*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$, giebt mit Ferricyanwasserstoff sechsseitige Tafeln. — *Paraldehyd*, $C_3H_4O_3$, giebt mit Ferrocyanwasserstoff große, rhombische Blätter. — II. Klasse: Äthylenoxyd u. verwandte Substanzen. *Äthylenoxyd*, C_2H_4O , giebt mit Ferrocyanreagens eine eisähnliche Verb., die noch genauer untersucht werden soll. — *Cineol*, $C_{10}H_{18}O$, verbindet sich mit Phosphorsäure im Verhältnis von 2:1 Mol. Mit Ferrocyanwasserstoff bildet es die *Verb.* $2C_{10}H_{18}O + H_3Fe(CN)_6 + \frac{1}{2}H_2O$, mit Ferricyanwasserstoff die *Verb.* $2C_{10}H_{18}O + H_3Fe(CN)_6 + 3H_2O$ (gelbe Prismen), welche beim Verreiben mit einer Lsg. von Cineol in Aceton in die *Verb.* $2C_{10}H_{18}O + C_3H_8O + H_3Fe(CN)_6 + 3H_2O$ übergeht. Mit Kobaltcyanwasserstoff bildet Cineol eine in farblosen Nadeln krystallisierende Verb. — III. Klasse: Alkohole. *Amylalkohol*, $C_5H_{12}O$, giebt mit Ferricyanreagens und viel Salzsäure Nadeln. — *Borneol*, $C_{10}H_{18}O$, giebt mit Ferricyanreagens Nadeln, mit Kobaltcyanreagens die *Verb.* $2C_{10}H_{18}O + H_3Co(CN)_6$. — *Menthol*, $C_{10}H_{20}O$ u. *Tetrahydrocarveol*, $C_{10}H_{20}O$, geben mit Ferricyanreagens u. Salzsäure undeutlich krystallinische Pulver. — *Trimethylcarbinol*, $C_4H_{10}O$ und *Amylenhydrat*, $C_6H_{12}O$, geben mit Ferrocyanreagens Nadeln. — IV. Klasse: Säuren. Hierher gehört das von STEINER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 184) beschriebene *Perbromid des Bromhydrats der Essigsäure*. — V. Klasse: Ester. Mit Ferricyanreagens und Salzsäure geben *Essigester*, $C_4H_8O_2$, flache Prismen, *Benzoesäureäthylester*, $C_6H_{10}O_2$, orangefarbene Nadeln, *Oxalsäureäthylester*, $C_8H_{10}O_4$, rhombische Täfelchen, *Valeriansäureisoamylester*, $C_{10}H_{20}O_2$, undeutlich krystallinisches Pulver. — Das *Ferrocyanhydrat des Oxalsäureäthylesters* hat die Zus. $C_8H_{10}O_4 + H_4Fe(CN)_6$. — VI. Klasse: Aldehyde. *Önanthol*, $C_7H_{10}O$, giebt mit Ferricyanreagens ein krystallinisches Pulver. — *Benzaldehyd*, C_7H_8O , giebt mit Ferrocyanreagens eine amorphe Verb., mit Ferricyanreagens orangefarbene Nadeln, mit Kobaltcyanreagens dünne Prismen. — *Zimmtaldehyd*, C_9H_8O , giebt mit Ferrocyanreagens rhombische Täfelchen, mit Ferricyanreagens ein Krystallpulver, mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure orangefarbene Prismen. — VII. Klasse: Ketone. *Diäthylketon*, $C_6H_{12}O$, giebt mit Ferrocyanreagens rhombische Blätter, mit Ferricyanreagens ein Krystallpulver. — *Dipropylketon*, $C_7H_{14}O$, giebt mit Ferrocyanreagens unregelmäßige Krystallblätter, mit Ferricyanreagens ein Öl. — *Acetophenon*, C_8H_8O , giebt mit Ferrocyanreagens rhombische u. sechsseitige Täfelchen, mit Ferricyanreagens eine amorphe Verbindung. — *1-Methylcyclohexanon(3)*, $C_7H_{12}O$, giebt mit Ferrocyanreagens ein aus Stäbchen bestehendes Krystallpulver, mit Ferricyanreagens Nadelchen. — *Menthon*, $C_{10}H_{18}O$, giebt mit Ferrocyanreagens ein undeutlich krystallinisches Pulver, mit Ferricyanreagens kleine Nadeln. — *Tetrahydrocarvon*, $C_{10}H_{16}O$, giebt mit Ferrocyanreagens lange Nadeln, mit Ferricyanreagens ein krystallinisches Pulver. — *Suberon*, $C_7H_{12}O$, giebt mit Ferrocyanreagens kleine Prismen, mit Ferricyanreagens kleine Nadelchen. — *p-Diketohexamethylen*, $C_8H_8O_3$, giebt mit Phosphorwolframsäure lange Nadeln. — *Campher*, $C_{10}H_{16}O$, giebt mit Kobaltcyanwasserstoff die in Nadeln krystallisierende *Verb.* $2C_{10}H_{16}O + H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$. — *Fenchon*, $C_{10}H_{16}O$, giebt mit Ferrocyanreagens amorphe Verbb. — *Caron*, $C_{10}H_{16}O$, giebt mit Ferrocyanreagens ein amorphes Pulver, mit Ferricyanreagens Nadeln. — *Mesityloxyd*, $C_9H_{10}O$, und *Phoron*, $C_9H_{10}O$, geben mit Ferrocyanreagens Krystallpulver. — *Benzalacetone*, $C_{10}H_{10}O$,

gibt mit Ferrocyanreagens Tafelchen, mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure die in orangegelben Prismen krystallisierende *Verb.* $2C_{10}H_{10}O + H_2PtCl_6 + 2H_2O$. — *Ketochlorid des Dibenzalacetons*, $(C_6H_5 \cdot CH : CH)CCl_2$. B. Bei der Einw. von PCl_5 auf eine mit HCl-Gas gesättigte Suspension von Dibenzalacetone in Äther. Weiße, glänzende Blätter; F. ca. 78°; verharzt an der Luft, reagiert mit einer Eg.-Lsg. von Kaliumacetat unter Rückbildung des Ketons; färbt sich mit Salzsäure gelb. — *Inaktives Dihydrocarvon*, $C_{10}H_{16}O$, und *Carvon*, $C_{10}H_{14}O$, geben mit Ferrocyanreagens krystallinische Verbindungen. — *Carvenon*, $C_{10}H_{16}O$, giebt mit Ferricyanwasserstoff Nadelchen. — *Chinon*, $C_6H_4O_2$, giebt mit Phosphorwolframsäure hellgelbe, sechseckige Tafelchen. — *Dimethylpyron*, $C_7H_8O_2$, giebt mit Ferrocyanreagens ein schwerlösliches Krystallpulver, mit Ferricyanreagens gelbe, dicke Prismen und Tafelchen, mit Kobaltcyanreagens rhombische Tafelchen, mit Phosphorwolframsäure weiße Nadelchen. Mit Salzsäure bildet das Dimethylpyron außer dem schon von COLLIE u. TICKLE erhaltenen Chlorhydrat auch ein Dichlorhydrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2679—98. 28/9. [1/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) PRAGER.

A. Peratoner u. B. Spallino, *Über das sogenannte Jodacetylen*. Von PATERNÒ und PERATONER wurde im Jahre 1889 (Gaz. chim. ital. 19. 587) ein *Jodacetylen*, C_2HJ , beschrieben, welches aus Acetylen durch Schütteln mit Jod, Jodsäure und A. erhalten worden war und im Gegensatz zu den anderen giftigen, übelriechenden, bezw. selbstentzündlichen Halogenacetylenen ein nicht giftiges, angenehm riechendes, niedrig siedendes Öl darstellte. Die Vff. konstatieren nun, daß dieses Öl sich nur bei Verwendung eines unreinen Acetylens (aus Acetylenkupfer u. Salzsäure bereitet) gewinnen läßt, daß es chlorhaltig ist und eine Lsg. von festem, bei 71° schm. Dijodäthylen, $CH_2 : CH_2$, u. von viel Acetylen, wahrscheinlich auch von Vinylchlorid, in Äthylidenchlorid, $CH_2 \cdot CHCl_2$, darstellt. Das Jodacetylen von PATERNÒ und PERATONER ist daher aus der Litteratur zu streichen, und es existiert nur eine Art halogenierter Acetylene, welche alle übelriechende und sehr reaktionsfähige Körper sind. Die Vff. machen darauf aufmerksam, daß hiermit einer von den Gründen fortfällt, welche NEF (LIEBIG's Ann. 298. 333. 361) veranlaßten, die giftigen Halogenacetylene als Derivate des Acetylidens, $CH_2 : C$, aufzufassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2718—22. 28/9. [2/8.] Palermo. Chem. Inst. der Univ.) PRAGER.

C. Harries und Pappos, *Über eine Trimethyltriöse*. Mittels $KMnO_4$ erhielten Vff. aus dem Mesityloxyd unter Intaktbleiben seines Kohlenstoffskeletts den entsprechenden Glykol, die *Trimethyltriöse*, gemäß dem Schema:



und zwar verfahren Vff. in der Weise, daß sie unter fortwährendem Rühren zu einer gut gekühlten Mischung von 10 g Mesityloxyd in 20 ccm Aceton langsam eine Lsg. von 21,6 g $KMnO_4$ in 40 ccm W. + 750 ccm Aceton (vgl. SACHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 500; C. 1901. I. 685) zutropfen ließen. Die abfiltrierte, mit CO_2 gesättigte und im Vakuum bei 25° Heiztemperatur eingeeengte Lsg. wird mit Kaliumcarbonat übersättigt, mit Ä. extrahiert und das getrocknete, vom Ä. befreite Öl im Vakuum fraktioniert. Das so gewonnene *Dioxydihydromesityloxyd*, $C_8H_{10}O_3$, hellgelbe, wie verbrannter Zucker riechende, sirupöse Fl., D^{20}_4 1,077, Kp_{19} 109° (Ausbeute bis zu 60%), wird leicht von A., Ä., Chlf. und W. aufgenommen, reduziert FEHLING'sche Lsg. schon in der Kälte und ergab bisher nur ein öliges *Hydraxon* u. *Osaxon*. Bei Einw. von p-Bromphenylhydrazin entsteht anscheinend ein Derivat eines Zersetzungsprod. des Dioxydihydromesityloxyds. Letzteres scheint nämlich sehr leicht, so wohl schon bei der Dest. des Rohprod., gemäß der Gleichung:



in Aceton u. Acetol zu zerfallen. So erhielten Vf. aus dem Vorlauf, Kp_{20} . 50—100°, mittels Phenylhydrazinacetats das *Osaxon des Methylglyoxals*, $C_{15}H_{16}N_4$, aus A. Nadelchen, F. 146° (vgl. v. PECHMANN. Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 2453; 21. 2755), dessen B. durch Einw. von Phenylhydrazin auf Acetol zu erklären ist (vgl. PERKIN, J. Chem. Soc. London 59. 791), u. ferner das *Semicarboxon des Acetols*, $C_4H_6O_2N_3$, aus A. weiße Blättchen, F. 196°. Vf. beabsichtigen, aus dem Dioxidihydromesityloxyd dimethylierte Tetrosen darzustellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2979—80. 28/9. [14/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.)

ROTH.

J. Klimont, *Vorläufige Mitteilung über die Zusammensetzung der Kakaobutter*. Dem Vf. ist es gelungen, durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton die *Kakaobutter* im wesentlichen in drei Bestandteile zu zerlegen: 1. ein bei 70° schm. Gemisch von Palmitin- und Stearinsäuretriglycerid, 2. *Palmitinsäureölsäurestearinsäuretriglycerid*, $C_{55}H_{104}O_8$ (warzenförmige Drusen; F. 31—32°), 3. *gemischtes Glycerid*, $C_{51}H_{98}O_6$ (F. 26—27°; Verseifungszahl 210,5; Jodzahl 31,7). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2636. 28/9. [27/7.] Wien.)

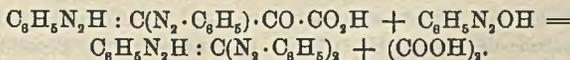
PRAGER.

Eug. Bamberger u. Jens Müller, *Über die Einwirkung von Diazobenzol auf einige aliphatische Aldehyde und Ketone*. In den Referaten über die vorläufigen Mitteilungen (BAMBERGER, KUHLEMANN u. MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2978; 27. 147; C. 94. I. 272 und 381) ist folgendes nachzutragen. *Phenylazoformazyl*, $C_{19}H_{18}N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(N_2 \cdot C_6H_5)_2$. Darst. Diazoniumchlorid (aus 9,3 g Anilin wird zu einer eiskalten Lsg. von 40 g Ätzkali in 400 g W. gegossen u. unter gutem Rühren mit 4,4 g Acetaldehyd versetzt; das Harz wird partiell mit sd. A. extrahiert. Glänzende, rubinrote Nadeln oder schwarzrote Blätter. F. 162°. In h. A. l., in Chlf., Bzl. u. h. Eg. ll. H_2SO_4 löst mit grünblauer Farbe. $Ag \cdot C_{19}H_{18}N_6$, dunkelvioletter, fast schwarzer Nd.; verpufft beim Erhitzen. $C_{19}H_{18}N_6Cu$, grünschwarzes Pulver, durch Cupriacetat gewonnen.

Formazylglyoxalsäure, $C_{15}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(N_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$. Darst. Diazoniumchlorid wird in 3 Mol. k. 10%ige Kalilauge eingerührt und dann zu einer k. Lsg. von 1 Mol. Brenztraubensäure (in 3 Mol. wss. Kali gelöst) eingetragen; vom nebenher entstehenden Phenylazoformazyl wird abgesaugt u. das Filtrat bei 0° mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Ausbeute 94% der Brenztraubensäure. (Giebt man umgekehrt das Gemisch der sauren Diazoniumlsg. mit Brenztraubensäure zu k. Natronlauge, so entsteht fast nur Phenylazoformazyl.) Poncaureote Nadeln aus verd. A. F. 166°. In h. A., Chlf., Ä., Bzl. ll., in W. wl. Alkalien lösen mit orangeroter, konz. Mineralsäuren mit tiefvioletter Farbe. $Ag_2 \cdot C_{15}H_{10}O_3N_4$; schwarzes, grünlich schimmerndes Pulver; verpufft in der Hitze. $Cu_3(C_{15}H_{10}O_3N_4)_2$; B. durch Cupriacetat; explodiert beim Erhitzen. — *Brenztraubensäureester* liefern mit Diazobenzol und Ätzalkalien dieselben Prodd. wie die freie S. — *Isoformazylglyoxalsäure*, $C_6H_5NH \cdot N : C(N_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$. B. Aus Formazylglyoxalsäure beim Eintragen in ein Gemisch von Chlorzink u. Essigsäureanhydrid. Goldgelbe, glänzende, wollige Nadeln aus Bzl. F. unscharf 158—162°. In A., h. Bzl. und Chlf. ll., in Lg. swl. Wird von konz. Schwefelsäure grün gelöst u. dadurch allmählich in Formazylglyoxalsäure zurückverwandelt. $Ag \cdot C_{15}H_{11}O_3N_4$; dunkelbraunes, metallisch glänzendes Pulver.

Phenylazophenylsotriazolcarbonsäure, $C_{15}H_{11}O_2N_5$. Salze. $Ag \cdot C_{15}H_{10}O_2N_5$; gelber, gelatinöser Nd.; wird beim Erhitzen krystallinisch; verpufft in der Hitze. Bariumsalz, gelbe, krystallinische Wärcchen. Bleisalz, gelbe Flocken. Kupfersalz, graugrüne Flocken. Merkurisalz, gelber Nd.; in h. W. l. Zinksalz, gelbe Flocken.

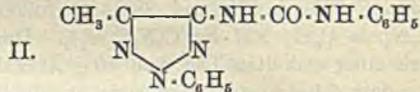
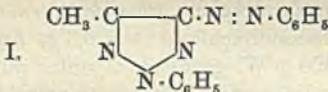
Formazylglyoxalsäure geht durch alkal. Diazobenzol in Phenylazoformazyl und Oxalsäure über:



Diformazyl, $C_{26}H_{32}N_8$. Darst. Alkal. Levulinsäurelsg. wird in der Kälte mit einem Mol. Diazobenzol in stark alkal. Fl. versetzt; nebenher entsteht Essigsäure. Ausbeute kaum 10% der Levulinsäure. Das Rohprod. wird nach dem Extrahieren mit Bzl. aus A.-Chlf. krystallisiert. Gelbgrün glänzende, dunkelbraune Blättchen. F. 226°. Aus Hydrochelidonsäure entsteht durch Diazobenzol dasselbe Prod. (J. pr. Chem. [2] 64. 199—221. 16/9.) Rassow.

Eugen Bamberger u. Paul de Gruyter, *Über Formazylmethylketon*. Zu den Referaten über die vorläufigen Mitteilungen (BAMBERGER und WULZ, LORENZEN, DE GRUYTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2793; 25. 3545; 26. 2783; C. 91. II. 796; 93. I. 307; 94. I. 145) ist folgendes nachzutragen. *Formazylmethylketon*, $C_{16}H_{14}ON_4$. Salz: $Na \cdot C_{16}H_{13}ON_4 + C_2H_6O$; hochrote Prismen durch Natriumäthylat; wird durch W. hydrolysiert. $Ag \cdot C_{16}H_{13}ON_4$; grünschimmerndes, schwarzes Pulver. — *1-Phenyl-3-phenylazo-4-methylsotriazol*, $C_{16}H_{13}N_5$ = I. Darst. Formazylmethylketon-phenylhydrazon wird mit Eg. einige Minuten gekocht und dann mit W. gefällt. Goldgelbe, seidenglänzende Prismen. F. 122°. In W. swl., in Lg. zl., in Eg. und sd. A. ll., in Ä. sl. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelorange-roter Farbe.

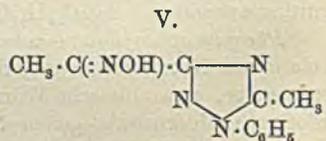
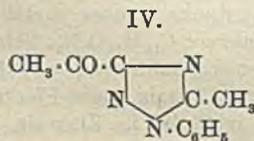
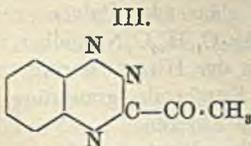
Phenylamidomethylsotriazolphenylharnstoff, $C_{16}H_{15}ON_5$ = II. B. Aus Phenyl-3-amido-4-methylsotriazol durch Phenylisocyanat in Ä. Feine, weiße Nadeln aus



A. F. 240°. In k. A., Bzl., Chlf. wl., in Ä. swl., in Eg. ll. — *Phenylamidomethylsotriazolphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_5S$. B. Aus dem Amidoosotriazol durch Phenylsenfö in sd. A. F. 195°. In k. A., Ä., Bzl. wl., in Chlf. zll.

α -*Phentriaxylmethylketon*, $C_9H_7ON_3$ = III. B. Aus Formazylmethylketon durch b. konz. Salzsäure; die mit W. verd. Lsg. wird filtriert und die Lsg. mit Chlf. ausgeschüttelt. Ausbeute 17,5%. Goldgelbe, glitzernde Nadeln aus Lg. F. 121,5—122,5°. In sd. W. zl., in A., Bzl., Eg., Ä. ll., in Chlf. sl. Liefert mit Zinnchlorür eine farblose Base, kleine, kalkspatähnliche Prismen; F. 165°.

Acetylamidrazon, $C_9H_{11}ON_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C(NH_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Darst. Aus Formazylmethylketon durch Einleiten von Ammoniak und H_2S in alkoh. Lsg. unter allmählicher Steigerung der Temperatur. Ausbeute 65% des Ketons. Gelbe, flache, atlasglänzende Nadeln aus Lg., die in der Krystallisationsmutterlauge violett leuchten. F. 185°. In A., Ä., Chlf. ll., in k. Bzl. wl. In SS. ll. Das Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2784 beschriebene Harnstoffderivat ist möglicherweise nur unverändertes Acetylamidrazon. — *Acetylacetylamidrazon*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C(NH \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Durch Essigsäureanhydrid bei 40—50°. Gelbweiße, sternförmig gruppierte, atlasglänzende Nadeln aus Bzl. durch Lg. F. 143°. In W. und Lg. fast unl., in Ä. zl., in Chlf. sl. In Säuren unl. — *1-Phenyl-2-methyl-4-acetyltriaxol*, $C_{11}H_{11}ON_3$ = IV. B. Aus Acetylamidrazon durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid. Zentimeterlange, glasglänzende, weiße, büschelförmig gruppierte Nadeln



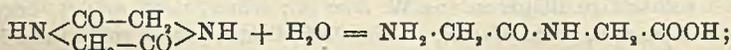
aus W. oder Lg. F. 88—89°. In Eg., Chlf. u. h. W. sl., in Ä. ll., in k. Lg. swl. Wird von Mineralsäuren nicht aufgenommen. — *Natriumbisulfitverbindung des Phenylmethylacetyltriaxols*, $Na \cdot C_{11}H_{12}O_4N_3S$. B. Durch warme Bisulfitlsg. Glänzend

weiße Krystalle. In W. ll. — *Oxim des Phenylmethylacetyltriaxols*, $C_{11}H_{12}ON_4 = V$. B. Durch Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in sd. verd. A. Große, rhombische Tafeln aus A. F. 211—212°. In verd. SS. ll. — *Phenylhydrazon des Phenylmethylacetyltriaxols*, $C_{17}H_{17}N_5$. B. Durch Phenylhydrazin in k. verd. Essigsäure. Diamantglänzende, sternförmig gruppierte Nadeln aus A. oder Bzl. Schm. bei langsamem Erwärmen bei 135,5° (korr.); in ein Bad von 110—112° getaucht, sofort. Krystallisiert nicht mit Essigsäure (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2786).

Phenylhydrazon des Acetylamidrazons, $C_{15}H_{17}N_5 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(NH_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Acetylamidrazon durch Phenylhydrazin bei 115 bis 120° u. Eingießen der Schmelze in k. Bzl. Weißes Krystallpulver aus Bzl., kleine, wasserhelle Nadeln aus Lg. F. 224°. Oxydiert sich an der Luft. In Ä., Chlf., Aceton ll., in h. Lg. wl. Konz. Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe. Alkalien färben die Base rot. Liefert prachtvoll krystallisierende, gelbe Salze mit Mineralsäuren; in W. ll., in h. A. l. Chlorhydrat, F. 114—115°. Sulfat, F. 211°. — Acetylamidrazon liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure einen Nd. des Sulfats des Phenylhydrazons des Acetylamidrazons, das durch aus einem Teil der Verb. abgepaltenes Phenylhydrazin aus dem Rest gebildet wird.

Nitrosamin des Brenztraubensäurephenylhydrazids, entsteht aus dem Acetylamidrazon durch salpetrige S., vergl. BAMBERGER u. GROB, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 539; C. 1901. I. 733. (Anm. *Brenztraubensäureäthylesterphenylhydrazon*, $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, bildet farblose, glasglänzende Säulen. F. 116—117° (korr.); vgl. dagegen JAPP und KLINGEMANN, LIEBIG'S ANN. 247. 208.) (J. pr. Chem. [2] 64. 222—44. 16/9.) RASSOW.

Emil Fischer u. Ernest Fournéan, *Über einige Derivate des Glykokolls*. Verss., die aus den Proteinstoffen durch Hydrolyse entstehenden Aminosäuren durch Anhydridbildung wieder zu größeren Komplexen zu vereinigen, sind von SCHAAL, GRIMAU, SCHIFF, SCHÜTZENBERGER, LILIENTHAL, BALBIANO u. A. ausgeführt worden, haben aber immer zu amorphen, schwer charakterisierbaren Prodd. geführt. — Wie bekannt, lassen sich α -Aminosäuren, sowie deren Ester (E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 435; C. 1901. I. 678) in dimolekulare Anhydride überführen, deren einfachster Repräsentant das Glycinanhydrid (2,5-Diacipiperazin) von CURTIUS und GOEBEL (J. pr. Chem. [2] 37. 173) ist. Nach den Beobachtungen der Vff. spaltet sich diese Verb. bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure wie folgt auf:



die neue Substanz, welche das einfachste Anhydroprod. des Glykokolls (Glycins) ist, wurde Glycylglycin genannt unter Benutzung der Bezeichnung *Glycyl* für den Rest $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$. Aus dem Glycinanhydrid entsteht durch Kochen mit alkoh. Salzsäure analog der Glycylglycinäthylester, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, welcher, wie auch die S. selbst, leicht wieder in Glycinanhydrid übergeht u. durch die Reaktionsfähigkeit seiner NH_2 -Gruppen ausgezeichnet ist. — *Darstellung des Glycinanhydrids (2,5-Diacipiperaxins)*. 100 g Glycinester (l. c.) werden unter Abkühlen mit 60 g W. versetzt; bei Zimmertemperatur scheidet sich dann innerhalb 1—2 Tagen das Glycinanhydrid zu 67% der Theorie krystallisiert ab. Dasselbe ist nur eine schwache Base, deren Salze durch W. oder A. zerlegt werden. Das von CURTIUS u. GOEBEL durch Kochen mit starker Salzsäure gewonnene, gegen W. beständige Chlorhydrat gehört nicht dieser Base, sondern dem Glycylglycin an; es bildet sich auch, wenn man das Glycinanhydrid mit k. konz. Salzsäure mehrere Tage stehen läßt. Aus 95%-igem A. krystallisiert es mit $1H_2O$; aus konz. Salzsäure scheidet es sich in großen Krystallen, bei raschem Abkühlen als Brei feiner Nadeln ab. Bei der Zerlegung mit

Silberoxyd liefert es das freie *Glycylglycin*, $C_4H_8O_3N_2$. Perlmutterglänzende Blättchen aus W. + A.; zers. sich, rasch erhitzt, nach vorhergehender Dunkelfärbung bei 215—220°, ohne zu schm.; ll. in h. W.; swl. in A.; unl. in Ä.; löst frisch gefälltes Kupferoxyd zu einer tiefblauen Fl., aus welcher beim Eindampfen sich das Cu-Salz als tiefblaue, aus kleinen Prismen bestehende, schon in k. W. ll. Krystallmasse abscheidet. (Unterschied vom Glycinanhydrid, welches bei kurzem Kochen mit Kupferoxyd nur eine kaum gefärbte Fl. liefert.) — *Glycylglycinäthylester*, $C_6H_{12}O_3N_2$, bildet sich durch Sättigen einer gekühlten Suspension von 10 g Glycinanhydrid in 270 ccm absol. A. mit HCl und rasches Erhitzen zum Sieden. Beim Erkalten scheidet sich dann das Chlorhydrat, $C_6H_{12}O_3N_2 \cdot HCl$, in glänzenden Nadeln ab, die, rasch erhitzt, gegen 182° (korr.) unter Zers. schm. u. in k. W. ll., in sd. A. zll. sind. — Zur Gewinnung des freien Esters wird die mit Chlf. überschichtete wss. Lsg. des Salzes mit Natronlauge versetzt. Nadeln aus Chlf. + PAe.; F. 88—89° (korr.); in W. mit stark alkal. Rk. sl.; sl. auch in Chlf. u. A., schwerer in Aceton, zwl. in Ä.; geht beim Aufkochen für sich, in wss. Lsg., sowie unter der Einw. von alkoh. Ammoniak oder Na-Äthylat wieder in Glycinanhydrid über. Beim Erhitzen auf etwa 190° liefert es, neben viel Glycinanhydrid, kleine Mengen eines Körpers, der mit Alkali u. Kupfersalzen die Biuret färbung giebt u. wahrscheinlich mit der „*Biuretbasis*“ von CURTIUS und GOEBEL identisch ist. — Durch Behandlung in k., mit Normalnatronlauge versetzter, wss. Lsg. mit Phenylisocyanat geht der Ester in das Na-Salz des *Phenylcarbamino-glycylglycins*, $C_8H_8 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, über, das sich als dichter Krystallbrei abscheidet u. mit verd. Essigsäure zerlegt wird. Seidenglänzende Nadeln aus wenig W., schm. gegen 175° (korr.) unter Zers., zll. in h. A., swl. in Ä.; giebt keine Biuretrk. — Wird durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit A. + konz. Schwefelsäure in den Äthylester, $C_{18}H_{17}O_4N_3$, übergeführt; Krystalle aus der 20-fachen Menge h. W.; F. 165—166°; ll. in h. A.; wl. in Toluol, Chlf.; swl. in Ä. — Der *Carboxäthyl-glycylglycinester*, $C_2H_5O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, wird aus dem Glycylglycinester u. Chlorkohlensäureester in k. Sodalsg. gewonnen; häufig zu Büscheln vereinigte Spiefse aus wenig W., flache Prismen oder Spiefse aus Essigester, F. 87° (korrigiert); ll. in heißem W., A., Aceton, Bzl., schwerer in Essigester, Ä., PAe.; giebt keine Biuretrk. — Durch 24-stündige Einw. von fl. Ammoniak, sowie durch 4- bis 5-stündiges Erhitzen mit der 20-fachen Menge bei 0° gesättigten alkoh. Ammoniaks auf 100° geht der Ester in den *Carbaminoglycylglycinäthylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ oder $C_2H_5O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, über; feine, meist sechseckige Blättchen aus W. oder A.; schm., rasch erhitzt, gegen 183° (korr.) unter Zers.; sl. in h. W., A.; wl. in Chlf., Bzl., Ä.; wird von k. wss. Alkalien unter B. einer krystallisierten S. verseift, welche gegen 180° unter Zers. schm. und keine Biuretrk. giebt. — Die Ester der Aminosäuren wirken schwerer als Ammoniak auf den Carboxäthyl-glycylglycinester ein; doch entstand mit *Leucinester*, $C_6H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot COOC_2H_5$, unter Austritt von A. bei 130° eine *Verbindung* $C_{16}H_{27}O_6N_3$, welche bei 109—110° schm. und die Biuretrk. zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2868—77. 28/9. [10/8.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

Emil Fischer, *Synthese der α, γ -Diaminobuttersäure*. Die Reaktionsfolge war bei dieser Synthese die gleiche wie bei dem künstlichen Aufbau der α, δ -Diaminvaleriansäure (*racem.* Ornithin; Vf., Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1900. 1111; Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 454; C. 1901. I. 251. 679); als Ausgangsmaterial diente der β -Phtaliminoäthylmalonsäurediäthylester, $C_8H_8 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, von ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2264; Ztschr. physiol. Ch. 19. 301). Da dieser Ester jedoch nur unter großen Verlusten krystallisiert zu erhalten ist, wurde das nicht völlig gereinigte, ölige Prod., welches sich bei 4-stündigem

Kochen von 100 g Malonester und 100 g β -Bromäthylphtalimid mit einer Lsg. von 12 g Na in 120 ccm A. bildet, direkt bromiert. Bei Anwendung von 100 g Ester, 500 ccm Chlf. und 60 g Brom ist bei intensivem Licht die Rk. innerhalb 2—3 Tagen beendet. Der β -Phtaliminoäthylbrommalonsäurediäthylester, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr \cdot (COOC_2H_5)_2$, krystallisiert aus auf -20° abgekühltem A. in abgestumpften Prismen, die bei $76-78^\circ$ (korr.) schm. und sich gegen $220-230^\circ$ unter Gasentw. zers.; sll. in Chlf., weniger in Ä.; zwl. in Lg. — 50 g dieses Esters wurden mit 250 ccm bei 0° gesättigtem HBr 3 Stdn. auf $50-55^\circ$ erhitzt, die entstandene S. aus Ä. durch PAe. als Krystallmasse gefällt und $\frac{3}{4}$ Stdn. auf $140-150^\circ$ erhitzt. Die so gewonnene γ -Phtalimino- α -brombuttersäure, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$, scheidet sich aus $4\frac{1}{2}$ Tln. sd. Bzl. auf Zusatz von PAe. in flachen Tafeln ab; F. 154 bis 156° (korr.) nach vorhergehendem Sintern; sll. in Aceton, Chlf., A., Ä.; zll. in h. W., wl. in Lg. — Liefert bei 12-stündiger Einw. von flüssigem Ammoniak, glatter jedoch beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem, wss. Ammoniak auf $50-55^\circ$ das Ammoniumsalz der α -Amino- γ -phtalaminobuttersäure, welche durch Eindampfen der Lsg. in α -Amino- γ -phtalaminobuttersäure, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, übergeht. Zu kugeligen Aggregaten vereinigte Blättchen aus W.; schm., rasch erhitzt, gegen 197° unter Zers.; zwl. in h. W. — Wird durch 12-stündiges Schütteln mit der 12-fachen Menge rauchender Salzsäure bei 100° zur α, γ -Diaminobuttersäure, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, verseift; krystallinische, in W. ll., hygroskopische M., die rasch CO_2 aufnimmt; swl. in AA., Ä., Lg.; zers. sich beim Erhitzen. — Oxalat, $C_2H_{10}O_8N_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Häufig flächenreiche Tafeln aus W., die bei 109° wasserfrei werden und gegen 219° (korr.) unter lebhafter Zers. schm.; zll. in h. W. — Nitrat, Sulfat, Chlorhydrat und Pt-Salz sind in W. sll., in A. swl.; auch das Cu-Salz ist in W. mit tiefblauer Farbe sll. — Symm. Dibenzoylverb., $C_{18}H_{18}O_4N_2$. Meist zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadelchen aus A.; F. $200-201^\circ$ (korr.); sll. in h. A.; swl. in W., Ä.; unl. in Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2900—6. 28/9. [12/8.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

E. Fischer u. E. Frankland Armstrong, *Über die isomeren Acetohalogen-derivate des Traubenzuckers und die Synthese der Glucoside*. (Nachtrag zu Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1901. 316; C. 1901. I. 883; vgl. auch KÖNIGS u. KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 957; C. 1901. I. 1095, sowie das folgende Ref.) Die Umwandlung der α -Acetochlorglucose vom F. 63° in die β -Verb. vom F. $73-74^\circ$ vollzieht sich leicht bei Ggw. von schwach alkalischen Agenzien und etwas W.: 1 g α -Acetochlorglucose wurde in etwa 30 ccm A. gel. und mit wenig gepulvertem Na-Carbonat 48 Stdn. bei 30° geschüttelt, oder es wurden 1 g α -Acetochlorglucose, 1 g Na-Glucosid, 50 ccm Ä. und 1 ccm W. mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. — Die Acetochlorgalaktose, $C_{14}H_{18}O_8Cl$, welche bei der Einw. von fl. Salzsäure auf die Pentacetylglaktose vom F. 142° entsteht, ist den Derivaten der Glucose sehr ähnlich; von Methylalkohol u. Ag-Carbonat wird sie leicht in Tetraacetyl- β -methylgalaktosid übergeführt. — Die Oktacetylmaltose von HERZFELD (LIEBIG'S Ann. **220**. 216) reagiert mit fl. Salzsäure leichter als die Acetyl-derivate der Monosaccharide, so dafs es sich empfiehlt, die Temperatur nicht über 15° steigen zu lassen und die Dauer der Einw. auf 16—20 Stdn. zu beschränken; die entstandene β -Acetochlormaltose, $C_{28}H_{36}O_{17}Cl$, krystallisiert aus Lg. vom Kp. $90-100^\circ$ in kleinen Prismen; F. $64-66^\circ$; sll. in Chlf., Bzl., A.; swl. in k. Lg.; reduziert w. FEHLING'SCHE Lsg. sehr stark. — Durch sechs- bis zehnstündiges Schütteln ihrer methylalkoh. Lsg. mit Ag-Carbonat geht die Chlorverb. in Heptacetyl- β -methylmaltosid, $C_{27}H_{36}O_{18}$, über; zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A.; F. $121-122^\circ$ (korr.); swl. in sd. W., leichter in Lg., Ä., Essigester, A.; reduziert FEHLING'SCHE Lsg. bei kurzem Kochen nicht. — Wurde durch 20stündiges Schütteln mit wss. Barythydratlg. zu β -Methylmaltosid

verseift; amorphe, hygroskopische M., die gegen 90° aufschäumt; in W. sl., in organischen Solventien wl.; schmeckt schwach süß; reduziert FEHLING'sche Lsg. auch beim Kochen nicht, liefert aber durch Erwärmen mit verd. SS. einen stark reduzierenden Zucker; $[\alpha]_{D}^{20} = \text{ca. } 70^{\circ}$; wird von Emulsin unter B. von Maltose, von den Hefeenzymen unter B. von Traubenzucker und β -Methylglucosid gespalten. — Zur Darst. von Tetraacetyl- β -phenolglucosid, $C_{24}H_{24}O_{10}$, l. man 5 g β -Acetochlorglucose in 150 ccm absol. Ä. und trägt unter Schütteln 1 g gepulvertes, trockenes Na-Phenolat ein; nach 3 Stdn. ist das Na-Phenolat in NaCl umgesetzt, man giebt dann nochmals 1 g Phenolat hinzu und nach weiteren 3 Stunden noch ein drittes Gramm; nach 20 Stdn. fügt man zu der äther. Lsg., welche eine Verb. des Tetraacetylphenolglucosids mit Na oder Na-Phenolat enthält, 2 ccm Eg., filtriert vom Na-Acetat ab, dunstet im Vakuum ein und reibt den sirupösen Rückstand mit k. W. an. Ausbeute 60% der Theorie. Kleine Prismen aus W.; große prismatische Nadeln aus A.; F. 127° (korr.); swl. in W., Lg., leichter in A., Aceton, Chlf., Bzl.; zwl. in Ä.; schmeckt bitter; $[\alpha]_{D}^{20} = -29,04^{\circ}$. — Das β -Phenolglucosid wird durch Schütteln seiner Acetylverb. mit Barytwasser zu 93% der Theorie erhalten; mit einer allerdings nur 35% erreichenden Ausbeute läßt es sich jedoch auch direkt aus äquivalenten Mengen Phenol, Ätzkali u. β -Acetochlorglucose in A. darstellen. Nach 24stündigem Stehen des Gemisches filtriert man vom KCl ab, verdampft das Filtrat unter vermindertem Druck und verseift den Rückstand mit k. Barytwasser. Aus langen Nadeln bestehende Krystallm. aus A. oder W.; F. 174—175° (korr.); $[\alpha]_{D}^{20} = -71,0^{\circ}$. — Analog liefs sich das Tetraacetyl- β -naphtholglucosid, $C_{24}H_{20}O_{10}$, gewinnen; federartig gruppierte Nadelchen aus A.; F. 135—136° (korr.); wurde von RYAN u. MILLS auch durch Acetylieren von β -Naphtholglucosid (RYAN, J. Chem. Soc. London 75. 1054; C. 99. II. 1124) erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2885 bis 2900. 28/9. [12/8.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

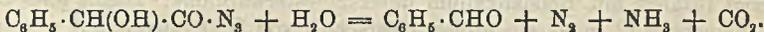
A. Colley, *Einige Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren Königs u. Knorr über Derivate des Traubenzuckers*. Der Vf., welcher vor 31 Jahren die Acetochlorglucose zuerst darstellte, teilt zur Ergänzung der Versuche von KÖNIGS u. KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 957; C. 1901. I. 1095; vgl. auch das voransteh. Ref.) folgendes mit: Reines Bromacetyl (Kp₇₅₀. 76°) reagiert mit trockener Dextrose bei gewöhnlicher Temperatur so heftig, daß sich die M. schwarz färbt; vermischt man jedoch die stark abgekühlten Reagenzien mit einander und schüttelt das Gemisch im verschlossenen Gefäß mehrere Stunden bei einer -10° nicht übersteigenden Temperatur, so vollzieht sich die Umsetzung unter nur geringer, von etwas freiem Brom herrührender Gelbfärbung. — Völlig reine Acetobrom- und Acetochlorhydrose sind bei völligem Abschlufs der atmosphärischen Feuchtigkeit unbegrenzt haltbar. — Mit essigsauerm Ag oder Ba reagiert in Eg. gel. Acetochlorhydrose unter B. der bei 131° schm. Pentaacetylglucose, während bei Anwendung von Ag-Sulfat die isomere Pentaacetylglucose vom F. 111,8° in befriedigender Ausbeute entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3205—7. 28/9. [24/6.] Techn. Hochschule. Moskau.) STELZNER.

F. Stolle, *Karamel*. IV. In Fortsetzung früherer Arbeiten (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1899. 800 und 839; 1900. 611; C. 99. II. 1021 u. 1099; 1900. II. 401) giebt Vf. mit dem Ersuchen, ihm die weitere Bearbeitung zu überlassen, einige vorläufige Resultate über die Spaltungsprodd. des Karamelans. Bei längerer Einw. von 3%ig. HCl auf Karamelan in sd. Wasserbade schied sich ein in W. unl., braunroter noch nicht näher untersuchter Körper aus, während die Fl. sich heller färbte. Die Rkk. des mit Na₂CO₃ neutralisierten, mit extrahierter Knochenkohle entfärbten Filtrats ergaben die Ggw. eines rechtsdrehenden Kohlehydrats, dessen Reindarst. nicht gelang. Dagegen liefs sich das Osazon (gelbe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln,

F. 197°, unl. in sd. W. und verd. A., l. in sd. 96%ig. A., Eg. und Aceton) gut reinigen. Nach der Elementarzusammensetzung des Osazons ist das durch Hydrolyse entstandene Kohlehydrat eine Hexose, mit deren Reindarst. und Identifizierung Vf. noch beschäftigt ist. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1901. 836—38. September. [Juli.] Helsingfors.) MACH.

Léo Vignon u. F. Gerin, *Nitromannit und Nitrocellulose*. Beim Nitrieren von Mannit mit HNO_3 und H_2SO_4 bei 0° wird *Hexanitromannit*, F. 105—106°, erhalten. Beim Behandeln einer äth. Lsg. des Hexanitromannits mit NH_3 -Gas entsteht *Pentanitromannit*, weiße Nadeln, F. 77—79°. Beide Nitroprodd. reduzieren FEHLING'sche Lsg., sind aber ohne Einw. auf SCHIFF'sche Lsg. Aus dem Vergleich des Verhaltens dieser Verb. mit dem Verhalten der Nitrocellulosen bei diesen beiden Rkk. ergibt es sich also, daß die Nitromannite zwar reduzierend wirken, aber keine Aldehyde sind, die Nitrocellulosen dagegen sind Aldehyde u. wirken auch reduzierend. Beim Behandeln von Hexa- u. Pentanitromannit mit Eisenchlorür entsteht Mannit, während Nitrocellulose bei dieser Rk. reduzierende Oxycellulose liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 515—17. [30/9.*]) HESSE.

Th. Curtius und C. Müller, *Bildung von Allophansäureester aus Oxysäurehydraxiden*. Diazotiert man Mandelsäurehydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, in schwach salzsaure Lsg., so scheidet sich das ölige *Mandelsäureazid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, aus. Dasselbe ist sehr unbeständig; schon während des Diazotierens zerfällt es unter Wasseraufnahme im Sinne der Gleichung:

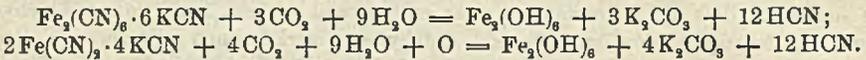


Bei langsam ausgeführter Diazotierung kondensiert sich der gebildete Benzaldehyd mit noch unverändertem Hydrazid zu Benzalmandelsäurehydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches sich aus der Lsg. ausscheidet. Dampft man die mit A. versetzte, frisch bereitete äther. Lsg. von Mandelsäureazid ein, so erhält man *Allophansäureäthylester*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Wie Mandelsäureazid verhielt sich auch α -*Milchsäureazid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$; es bildet unter der Einw. von A. Allophansäureester und zerfällt außerdem vollständig in Acetaldehyd, CO_2 , NH_3 und N_2 . Dagegen lieferten *Glykolsäureazid*, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, und β -*Milchsäureazid*, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, bei der Einw. von A. keine Spur von Allophansäureester; aus ersterem Azid entstand vielmehr das beständige Urethan $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, welches erst bei Behandlung mit ziemlich starken Mineralsäuren in der normalen Weise in Formaldehyd, NH_3 , CO_2 u. A. zerfällt. Es scheint daher, daß nur die Azide derjenigen Oxysäuren, welche die sekundäre Carbinolgruppe $\text{CH}(\text{OH})$ enthalten, spontan die betreffenden Aldehyde neben Allophansäureester bilden, während Glykolsäure- und β -Milchsäureazid, welche die primäre Gruppe $\text{CH}_2(\text{OH})$ enthalten, normale Urethane liefern, welche erst durch energischen Eingriff hydrolysiert werden. *Schleimsäureazid*, $[-\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} : \text{N}_3]_n$, liefert beim Kochen mit A. neben dem Urethan, resp. dem Aldehyd der Weinsäure *Carbaminsäureazid*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, dessen B. bei dieser Rk. nicht ungezwungen zu erklären ist.

Phenylglykolsäurehydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$. B. Aus Mandelsäureäthylester und Hydrazinhydrat. Blätter; F. 132°; ll. in w. A. und w. W.; unl. in Bzl., Ä., Lg. Das HCl-Salz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, schm. bei 149—150°, das Na-Salz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Na}$, bei 215—220° unter Zers. — *Benzalphenylglykolsäurehydrazid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nadeln; F. 149°. — *o-Oxybenzalphenylglykolsäurehydrazid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. Nadeln. F. 179°. — *Cinnamylidenphenylglykolsäurehydrazid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Nadeln; F. 180°. — *Acetonphenylglykolsäurehydrazid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$. Blätter; F. 134—135°. — *Symmetrisches sekundäres Phenylglykolsäure-*

hydrazid, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Jod auf die alkoh. Lsg. von Phenylglykolsäurehydrazid. Seideglänzende Nadeln; F. 225°; wl. in A. — *Phenylglykolsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Phenylglykolsäureazid u. Anilin in Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2794—99. 28/9. [8,8.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) PRAGER.

J. Matuschek, *Über die Einwirkung der Kohlensäure auf die wässerige Lösung der Blutlaugensalze*. Bei einstündigem Durchleiten von CO_2 wurde eine Lsg. von 1 g gelben Blutlaugensalzes in 100 ccm getrübt, eine Lsg. von 0,7796 g roten Blutlaugensalzes blieb klar, bei Siedetemperatur wurden beide schnell getrübt. Zur völligen Zers. war viertägiges Einleiten nötig. Die CO_2 war mit Luft gemischt. Die Einw. erfolgt nach den Gleichungen:



Blausäure und Kaliumcarbonat reagierten weiter unter B. von NH_3 und Ameisensäure. (Chem.-Ztg. 25 815. 25/9. Trautenau.) Woy.

A. Goldberg, *Zur Kenntnis des Schwefelcyans, des sogenannten Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffs*. (Fortsetzung von S. 199; vgl. die vorläufige Mitteilung J. pr. Chem. [2] 63. 41; C. 1901. I. 563.) — 3. Durch Einw. von Wasserstoffsperoxyd hergestelltes Pseudoschwefelcyan und Umwandlung desselben in gelben Farbstoff. 5%iges Wasserstoffsperoxyd reagiert mit Rhodankalium unter Selbsterwärmung. Damit alles Rhodansalz verbraucht wird, muß ein großer Überschuss von H_2O_2 angewandt werden. Die Ausbeuten an Pseudoschwefelcyanprodd. sind gering (bis 4,5%), ihr Gehalt an Farbstoff ist noch geringer. Von Nebenprodukten wurde Persulfocyanensäure isoliert. — 4. Durch Einw. von Persulfaten dargestelltes Pseudoschwefelcyan (vgl. BR. PAWLEWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3164; C. 1900. II. 1267). Die Rk. des Ammonium- oder Kaliumpersulfats auf konz. wss. Rhodanlsgg. erfolgt unter Wärmenw. Ausbeuten an Pseudoschwefelcyanprodd. 4,4—7,6%; nebenher entsteht Blausäure. Ausbeute an freiem Farbstoff noch nicht 1%.

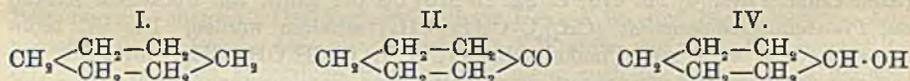
Die verschiedenen Zus. der *Schwefelcyanprodukte*, besonders was den Sauerstoff anbetrifft, und die verschiedenartigen Nebenprodd. (H_2SO_4 , NH_3 , HCN , S, Persulfocyanensäure) zeigen, daß der Prozeß ein komplizierter ist, u. daß ein Überschuss der Oxydationsmittel zers. auf die Pseudoschwefelcyanprodd. wirkt. Das sogen. Pseudoschwefelcyan ist ein Gemenge verschiedener, sauerstoffhaltiger Prodd.; die Formel von LAURENT und GERHARD, $HC_3N_3S_3$, ist nicht einmal für den Hauptbestandteil zutreffend. Durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen mit W. erleiden die Pseudoschwefelcyanprodd. chemische Umwandlung. Ein aus KCNS durch 1 Br gewonnenes Prod. wurde dadurch sauerstofffrei; anscheinend erfolgte dabei Anhydrierung. Das so gereinigte Prod. ergab aber nur 3,5% Kanarin, war also auch nicht einheitlich.

Die sauren Filtrate von der Darst. der Pseudoschwefelcyanprodd. enthalten bei Verwendung von Halogenen als Oxydationsmittel hauptsächlich *Persulfocyanensäure*; bei Salpetersäure u. Persulfaten neben derselben S. eine dem Cyamelid entsprechende Thioverb. und Trithiocyanursäure (?). Der gelbe Körper (Nichtfarbstoff, in Alkalien l., durch Salzsäure fällbar), der das Hauptprod. der Einw. von Alkalien auf sogen. Pseudoschwefelcyan bildet, ist sauerstoffhaltig u. steht in gewissem Zusammenhang mit Dithiomelanurensäure. Kanarin, $C_5H_6ON_2S_7$, wird nach allen erwähnten Methoden von gleichen Eigenschaften, wenn auch in geringer Ausbeute, erhalten.

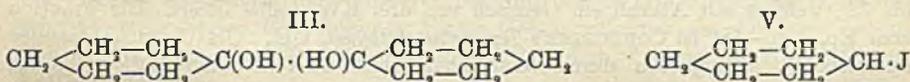
IV. Gelber Farbstoff nach DRP. 101804. *Kanarin*. Fein verteiltes Rhodankalium absorbiert schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom unter B. eines rot-

gelben Prod., das nach der Entfernung des KBr zum Teil in Kalilauge l. ist u. mit Natronlauge einen Nd. von Kanariennatrium liefert; die alkal. Mutterlauge giebt beim Ansäuern einen gelben Nd., der keine Farbstoffeigenschaften hat. Die Ausbeute an Kanarin wird besser, wenn man am Schlufs der Einw. von Brom erwärmt oder w. Bromschwefel anwendet (bis 30% des KCNS). Darst. Trockenes Rhodannatrium (oder -calcium) wird in einer Kugelmühle bei 150—180° mit einem Äquivalent Chlor behandelt. Das mit W. ausgelaugte Prod. wird mit verd. Natronlauge bei 60° behandelt. Dabei bleibt das Natriumsalz des Farbstoffs als swl. Substanz zurück. Das Kaliumsalz ist leichter l. Beide Salze sind substantive Farbstoffe, die Baumwolle in Ggw. von Soda, Natriumphosphat etc. säure-, seifen- und walkecht gelb färben. Nach Verss. von K. WOLF ist Kanarin und sein Natriumsalz ungiftig. (Schluß folgt.) (J. pr. Chem. [2] 64. 166—81. 16/9.) RASSOW.

N. Zelinsky, *Zur Kenntnis des Hexamethylens*. Da die physikalischen Konstanten des synthetischen *Hexamethylens* (*Cyklohexans*; I.) noch nicht genügend bekannt waren, hat der Vf. die Synthese dieses wichtigen KW-stoffs mit größeren Materialmengen wiederholt. — 200 g *n*-Pimelinsäure, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$, gaben durch trockene Dest. mit dem doppelten Gewicht CaO 66 g *Ketohexamethylen* (II.), welches, aus seiner Bisulfidverb. durch Erwärmen mit Sodalsg. abgeschieden, folgende Eigenschaften besafs: Kp. 155,4° (korr.); D_4^{19} = 0,9467; n_D^{19} = 1,4503; Mol.-Refraktion 27,83. — Die Reduktion des Ketons mit Na-Amalgam in wss.-äther. Lsg. lieferte, neben kleinen Mengen *Ketohexamethylenpinakon* [*Bicyklhexyldiol-1,1'*] (III.); Nadelchen aus PAe.; F. 129—130°; ll. in Bzl., Toluol, h. PAe.), das *Cyklohexanol* (IV.);



Kp. 160,9° (korr.); D_4^{22} 0,9471; n_D^{22} = 1,4650; Mol.-Refraktion 29,20. — Dieses wurde nach BÄEYER in *Jodhexamethylen* (V.; farblose Flüssigkeit; $K_{P_{10}}$ 65,5—69°) umgewandelt und letzteres dann mit Zinkpalladium (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3203; C. 99. I. 410) oder mit Zinkstaub in wss.-alkoh. Lsg. nach GUSTAVSON reduziert. Durch einstündiges Kochen von 42 g Jodhexamethylen mit 50 g Zinkstaub und 120 g 80%ig. A. ergaben sich 16 g eines KW-stoffs vom Kp. 80—83°, welcher,



mit konz. Schwefelsäure, dann mit Sodapermanganat behandelt, getrocknet und über Natrium destilliert, 10 g reines *Cyklohexan* ergab. Krystallinische M.; F. 6,4°; Kp. 80,8—80,9° (korr.). $D_4^{19,5}$ 0,7788; $n_D^{19,5}$ 1,4266; Mol.-Refraktion 27,67; Mol.-Volum 255,1; riecht durchaus nicht unangenehm, aber ganz anders als Bzl.; wird von absoluter Salpetersäure allmählich unter Oxydation gel.; ist viel reaktionsfähiger als die Paraffine, jedoch nur schwer in Hexan überzuführen; liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Brom auf 150—200° *1,2,4,5-Tetrabrombenzol*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4$, vom F. 177—178°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2799—2803. 28/9. [9/8.] Lab. f. organ. u. analyt. Chem. d. Univ. Moskau.) STELZNER.

N. Zelinsky und J. Zelikow, *Über Trimethyltrimethylene*. Durch Einw. von Zinkstaub auf α -Propylenbromid in 75%igem A. (Verf. von GUSTAVSON) ist das Trimethylen jetzt leicht zugänglich geworden: die Vff. haben auf analogen Wegen das 1,1,2- und 1,2,3-Trimethyltrimethylen dargestellt, um prüfen zu können, inwieweit die Festigkeit des Dreiringes durch die Einführung von Alkylgruppen gelockert wird. — I. Über 1,1,2-Trimethyltrimethylen. Als Ausgangsmaterial diente das

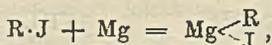
HEINTZ'sche *Diacetonamin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Zu einer Suspension von 500 g Diacetonaminoxalat in $1\frac{1}{2}$ l W. wurden 114 g K-Nitrit unter Umschütteln innerhalb 2 Tagen eingetragen, das Gemisch dann mehrere Stunden auf 50° erwärmt, der sich ausscheidende *Diacetonalkohol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, nochmals mit W. gewaschen, mit Pottasche getrocknet u. fraktioniert. Ausbeute: 125 g vom Kp_{85} . 77 bis 80° . — Durch Reduktion von 120 g des A. in 1 l W. mit 3% igem Na-Amalgam unter Einleiten von CO_2 wurden 105 g *1,1,3-Trimethyl-1,3-propylenglykol (2-Methylpentandiol-2,4)*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, als dicke, süßliche Fl. erhalten, Kp_{40} . 135 — 136° ; D^{17}_4 . $0,9254$; $n_{\text{D}}^{17} = 1,4311$. — Durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 60° liefs sich der Glykol in *2-Methyl-2,4-dibrompentan*, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, umwandeln; Kp_{21} . 82° ; D^{20}_4 . $1,5316$; raucht etwas an der Luft. Das Bromderivat lieferte beim zehnstündigen Erwärmen mit oxydfreiem Zinkstaub und 80% ig. A. ein Prod., dessen Hauptmenge unter 739 mm bei 57 — 59° übergang u. sich als *1,1,2-Trimethyltrimethylen*, $\text{CH}_3\langle\text{C}(\text{CH}_3)_2\rangle\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, erwies; D^{19}_4 . $0,6832$; $n_{\text{D}}^{19} = 1,3860$. Da das mol. Brechungsvermögen sich zu 28,87 ergab, während sich für C_8H_{12} 27,63 und für C_9H_{12} 29,33 berechnen, so wurde vermutet, daß die Substanz mit einem Hexylen verunreinigt sei, u. zur Entfernung des letzteren der KW-stoff mit 4% iger Permanganatlsg. ($\frac{2}{3}$ Mol. KMnO_4 auf 1 Mol. KW-stoff) 24 Stdn. geschüttelt. Das übriggebliebene Carbür wurde dann noch mit Natrium im Rohr erhitzt; die physikalischen Konstanten wurden durch diese Operationen jedoch kaum verändert: Kp_{750} . 56 — 57° ; D^{18}_4 . $0,6822$; $n_{\text{D}}^{18,6} = 1,3848$; Molekularrefraktion 28,81. — Ein KW-stoff von gleichem Kp. ist von COUTURIER (Ann. Chim. Phys. [6] 26. 470; C. 92. II. 510) bei der Einw. von trockenem Ätzkali auf *Pinakolinalkoholbromid*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, erhalten worden. Die Vff. beobachteten, daß, wenn man Pinakolinalkohol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt, ein Gemisch mehrerer Bromide entsteht. Die Fraktion vom Kp_{100} . ca. 70° liefert bei der Einw. von trockenem Ätzkali oder Chinolin zwei KW-stoffe: Kp. 65 — 67° ; D^{19}_4 . $0,6931$; $n_{\text{D}}^{19} = 1,4016$; Molekularrefraktion 29,44, bezw. Kp. 70 — 72° ; D^{19}_4 . $0,7063$; $n_{\text{D}}^{19} = 1,4115$; Molekularrefraktion 29,51. Der letztere derselben ist *Tetramethyläthylen*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$. — Bereitet man das Pinakolinalkoholbromid, wie COUTURIER, durch Einleiten von HBr in den abgekühlten Pinakolinalkohol, so erhält man ein bei 12° schm. Prod. vom Kp_{100} . 67 bis 73° , welches mit Ätzkali ein Gemisch von drei KW-stoffen liefert. Die Fraktion vom $\text{Kp}_{74,6}$. 56 — 58° ist COUTURIER's *Tertiärbutyläthylen*, $\text{CH}_3:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$; dasselbe unterscheidet sich jedoch durch seine physikalischen Konstanten ($\text{D}^{20,5}_4$. $0,6803$; $n_{\text{D}}^{20,5} = 1,3921$), sowie durch seine geringere Widerstandsfähigkeit gegen KMnO_4 deutlich vom Trimethyltrimethylen.

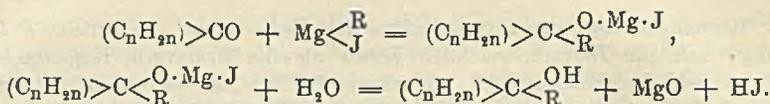
II. Über 1,2,3-Trimethyltrimethylen. Durch Erhitzen von Na-Acetylaceton mit Jodmethyl entsteht *3-Methylacetylaceton*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, vom Kp_{23} . 76 — 77° . Dasselbe lieferte bei der Reduktion mit Na-Amalgam in wss. Lsg. unter Durchleiten von CO_2 nur langsam und in geringer Ausbeute ein Gemisch, dessen Fraktion 104 — 107° (unter 20 mm Druck) aus *3-Methylpentanonol-2,4*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ (D^{18}_4 . $0,9937$; $n_{\text{D}}^{18} = 1,4512$) bestand, während der zugehörige Glykol *3-Methylpentandiol-2,4*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ (D^{14}_4 . $0,9906$; $n_{\text{D}}^{14} = 1,4524$) die Fraktion vom Kp_{20} . 113 — 116° bildete. Dieses Trimethylpropylenglykol wurde mittels HBr bei 100° in das *3-Methyl-2,4-dibrompentan*, $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ (Kp_{30} . ca. 98°), umgewandelt, welches nach der GUSTAVSON'schen Methode in *1,2,3-Trimethyltrimethylen*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\langle\text{CH}(\text{CH}_3)\rangle\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, überführbar war. Dieser KW-stoff ($\text{Kp}_{75,5}$. 65 — 67° ; D^{18}_4 . $0,6946$; $n_{\text{D}}^{18} = 1,3945$) besafs ebenfalls eine Molekularrefraktion (28,91), welche den für C_8H_{12} berechneten Wert (27,63) erheblich überstieg, doch veränderte auch hier die Behandlung mit

1%iger Permanganatlg. die Eigenschaften der Verb. nicht wesentlich. — In der Hoffnung, daß die Jodverb. reichlich besser als die Bromverb. reagieren würde, wurde das 3-Methylpentandiol-2,4 mit rauch. HJ bei 100° behandelt und das entstandene 3-Methyl-4,2-dijodpentan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$, mit Zinkstaub u. 80%igem A. gekocht. Es bildete sich in diesem Falle jedoch kein Trimethylen-derivat, sondern ein gesättigter KW-stoff C_6H_{14} (Kp.₇₄₈. 63—65°; D^{19}_4 . 0,6681; $\text{n}_\text{D}^{19} = 1,3810$; Molekularrefraktion 29,86), das 3-Methylpentan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, welches identisch mit dem Methyläthylmethan von WISLIGENUS (LIEBIG'S ANN. 219. 312) sein mußte. Da der gewonnene KW-stoff jedoch auffälligerweise verd. KMnO_4 -Lsg. schnell u. vollständig entfärbte, so wurden die Verss. von WISLIGENUS wiederholt. Durch Spaltung von Methyläthylacetessigester wurde Methyl- β -butylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ [Kp. (korr.) 117,6—117,8°; D^{18}_4 . 0,8145; $\text{n}_\text{D}^{18} = 1,4002$; Molekularrefraktion 29,78], bereitet, welches mit Na in wss.-alkoh. Lsg. das Methyl- β -butylcarbinol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ [Kp. (korr.) 134°; D^{18}_4 . 0,8037; $\text{n}_\text{D}^{18} = 1,4205$; Molekularrefraktion 31,11], ergab. Letzteres ging durch Erhitzen mit rauchender HJ in Methyl- β -butyljodid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ [Kp.₆₅. 83° (fast ohne Zers.); $\text{D}^{18,5}_4$. 1,4506], über; dieses lieferte, mit Zinkpalladium behandelt (ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3203; C. 99. I. 410) einen KW-stoff, dessen Hauptfraktion (Kp. 62—66°) nach der Behandlung mit konz. Schwefelsäure, bezw. kalter 1%iger KMnO_4 -Lsg. folgende Eigenschaften besaß: Kp.₇₄₈. 62—64°; D^{18}_4 . 0,6626; $\text{n}_\text{D}^{18} = 1,3769$; Molekularrefraktion 29,80, bezw. Kp. 62—64°; D^{20}_4 . 0,6680; $\text{n}_\text{D}^{20} = 1,3800$; Molekularrefraktion 28,79, also mit dem Methyläthylmethan von WISLIGENUS identisch war, vor allem auch die leichte Oxydierbarkeit durch k. 1%iges Permanganat aufwies. Das Verhalten dieses Hexans ist eine beachtenswerte Ausnahme von der Regel, daß nur ungesättigte KW-stoffe von verd. Permanganatlg. schon in der Kälte angegriffen werden, und steht auch im Gegensatz zu der weit größeren Beständigkeit der Trimethylen-derivate gegen dasselbe Oxydationsmittel. — Charakteristisch für die Trimethyltrimethylene ist deren große Molekularrefraktion 28,81 und 28,87, gegen ber. 27,63; das sich hier ergebende Inkrement von 1,2 ist jedoch kleiner als das der Äthylenbindung (1,707). — Mit Brom reagieren die Trimethyltrimethylene unter Zischen und Entw. von HBr. Der Trimethylenring besitzt in diesen Trimethyl-derivaten, ebenso wie im 1,1-Dimethyltrimethylen von GUSTAVSON und POPPER, anscheinend eine größere Spannung als im Trimethylen selbst, so daß sich die methylierten KW-stoffe in ihrem Gesamtverhalten den Olefinen nähern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2856—67. 28/9. [12/8.] Lab. f. organ. u. analyt. Chemie d. Univ. Moskau.)

STELZNER.

N. Zelinsky, Über die Synthese der cyclischen tertiären Alkohole mit Hilfe von Magnesiumhalogenalkylen. Der erste Versuch, an Stelle der Zinkalkyle Magnesiumalkyle für synthetische Zwecke zu verwenden, wurde im Laboratorium LOTHAR MEYER'S von FLECK (LIEBIG'S ANN. 276. 134) unternommen, ergab aber ein ungünstiges Resultat; erst in neuester Zeit, als sich herausgestellt hatte, daß man die freien Magnesiumalkyle durch die primären Einwirkungsprodd. von Halogenalkylen auf Mg ersetzen kann, sind magnesiumorganische Verbb. vielfach, z. B. von GRIGNARD, BARBIER, BÉHAL u. A., mit Erfolg zu Synthesen verwertet worden. — Der Verfasser beobachtete, daß cyclische Ketone aus ringförmigen Polymethylenen durch Behandlung mit Säurehalogenanhydriden und AlCl_3 oder AlBr_3 leicht erhältlich sind und sich durch Umsetzung mit Magnesium und Halogenalkylen leicht in cyclische tertiäre Alkohole überführen lassen:

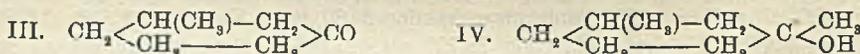




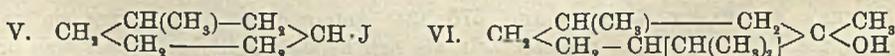
Die Rk., welche sehr rasch und glatt verläuft und fast immer nahezu die theoretische Ausbeute ergibt, wird wie folgt ausgeführt: Zu einem unter trockenem Ä. befindlichen Atomgewicht Magnesium wird 1 Mol.-Gew. Halogenalkyl gegeben. Die Umsetzung beginnt sofort, so daß gekühlt werden muß. Ist fast alles Metall gel., so läßt man die äther. Lsg. von 1 Mol.-Gew. des Ketons unter Kühlung zutropfen; die sich abscheidende Verb. von Keton, Magnesiumalkylhalogenid und Ä. wird durch k. erhaltenes, angesäuertes W. zerlegt, die Ätherlsg. getrocknet und der Abdampfrückstand derselben fraktioniert. Die neuen Alkohole sind größtenteils Öle von erfrischendem, aromatischem Geruch. — Aus *Cyklohexanon* (I), Mg und Jodmethyl wurde so das *Methyl-1-cyklohexanol-1* (II.) erhalten; Kp. 156–158°; D_4^{20} . 0,9194;



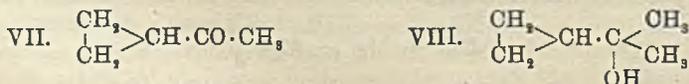
$n_D^{20} = 1,4558$; Molekularrefraktion 33,84°. — Aus dem *Methyl-1-cyklohexanon-3* (aus Pulegon; III.) wurden mit Methyl-, Äthyl- und Propyljodid die folgenden Alkohole gewonnen: *Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3* (IV.), $K_{P_{18}}$. 67–68°; D_4^{20} . 0,8983; $n_D^{20} = 1,4523$;



Molekularrefraktion 38,49; dreht schwach nach rechts; wird von konz. HBr bei 100° in *Dimethyl-1,3-brom-3-cyklohexan*, $C_8H_{16}Br$ ($K_{P_{18}}$. 70°; $[\alpha]_D = +7,28^\circ$), umgewandelt. — *Methyl-1-äthyl-3-cyklohexanol 3*, $C_9H_{18}O$. $K_{P_{18}}$. 80–81°; D_4^{20} . 0,8995; $n_D^{20} = 1,4545$; Molekularrefraktion 42,78; $[\alpha]_D = +1,48^\circ$. — *Methyl-1-propyl-3-cyklohexanol-3*, $C_{10}H_{20}O$. $K_{P_{18}}$. 94–96°; $K_{P_{760}}$. 198–200° fast ohne Zers.; D_4^{20} . 0,8903; $n_D^{20} = 1,4566$; Molekularrefraktion 47,69. — Die Umsetzung des Methyl-1-cyklohexanons-3 mit Isopropylbromid oder -jodid verläuft dagegen weniger glatt; neben dem zu erwartenden *Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-3* ($K_{P_{14}}$. 81–83°; $K_{P_{700}}$. 186–188°) bildeten sich reichliche Mengen eines komplizierten KW-stoffes vom $K_{P_{14}}$. 152–153°. — In der Absicht, die Gruppe $\cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ in den Cyklohexanring einzuführen, liefs der Vf. Magnesium auf *Methyl-1-jod-3-cyklohexan* (V.; $K_{P_{18}}$. 86–87°) einwirken und gab dann eine ätherische Acetonlsg. hinzu; hierbei entstand jedoch nur wenig Carbinol; das Hauptprod. der Rk. war vielmehr ein KW-stoff, $C_{20}H_{38}$, wahrscheinlich ein *Hexahydroditerpen*; Kp. 260°; D_4^{27} . 0,8703; $n_D^{27} = 1,4720$; wird von Brom substituiert u. von $KMnO_4$ nicht angegriffen. — Ein schwach rechts drehendes *Menthon* vom Kp. 206–207° lieferte mit Mg und CH_3J das *Dimethyl-1,3-isopropyl-4-cyklohexanol-3* (VI.) vom $K_{P_{20}}$. 100°. — Aus *d-Fenchon* (Kp. 193°) u. Magnesiummethyl-



jodid entstand ein *Methylfenchylalkohol*, $C_{10}H_{18}(CH_3) \cdot OH$; F. 51–52°; $K_{P_{25}}$. 100 bis 102°; $K_{P_{760}}$. 208–209°; $[\alpha]_D = +11^\circ$. — *Campher* lieferte mit Magnesiummethyljodid in Ä. die Verb. $C_{10}H_{18}(O \cdot Mg)(CH_3) \cdot C_{10}H_{18}O$; grofse, rhombische Krystalle, die unter Ä. gut haltbar sind, an der Luft aber bald zerfließen. Die Zers. mit W. ergab *Methylborneol*; F. 154–156°; leicht sublimierbar; Kp. ca. 193° unter geringer Zers.; flüchtig mit Wasserdampf; $[\alpha]_D$ in A. = 30° 19'. — *Acetotrimethylen* (VII.;



Kp₇₄₀. 112—114°) reagierte mit Mg und CH₃J unter B. von *Dimethylcyclopropylcarbinol* (VIII.); Kp₇₄₀. 123°; D₄²⁰. 0,8791; n_D²⁰ = 1,4309; Molekularrefraktion 29,43. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2877—84. 28/9. [14/8.] Lab. f. organ. u. analyt. Chemie der Univ. Moskau.)

STELZNER.

Johannes Thiele u. Richard Escalles, *Über Kondensationsprodukte des 2,4-Dinitrotoluols*. Die H-Atome der Methylgruppe im *2,4-Dinitrotoluol*, (CH₃)₂C₆H₃(NO₂)₂, sind so leicht beweglich, daß Kondensationsrkk., z. B. mit Benzaldehyd und dessen Nitroderivaten, hier schon bei Anwendung ziemlich schwacher Mittel, z. B. Piperidin, eintreten. Weniger wirksam waren Diäthyl- und Triäthylamin, sowie Ammoniak, ganz unwirksam Anilin, Dimethylanilin, Hydrobenzamid, Benzalazin und Hydrazin, welch' letzteres sofort mit den Aldehyden unter B. von Benzalazin, bezw. Nitrobenzalazinen reagierte. Die Anwendung von Alkalien und Na-Äthylat verbot sich mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit des Dinitrotoluols gegen diese Agenzien. — *2,4-Dinitrostilben*, (NO₂)₂C₆H₃·CH:CH·C₆H₅, entstand, als 27 g *2,4-Dinitrotoluol* mit 18 g Benzaldehyd und 30 Tropfen Piperidin auf 160—170° erhitzt und dann noch 2 Stdn. bei 130—140° erhalten wurden. Hellgelbe derbe Krystalle aus Eg.; F. 139 bis 140°; wl. in h. A.; färbt sich, wie auch die im folgenden beschriebenen Nitroderivate, beim Erwärmen mit alkoh. Kali grün, beim Kochen rotbraun. — *2,4-Dinitrostilbendibromid*, (NO₂)₂C₆H₃·CHBr·CHBr·C₆H₅, in w. Eg. dargestellt; Prismen aus Xylol; F. 185—186° unter Zers. — Durch Eintragen des sehr fein gepulverten Dinitrokörpers in eine überschüssige k. Lsg. von SnCl₂ in Eg.-Salzsäure fällt das Sn-Doppelsalz des *2,4-Diaminostilbens*, C₁₄H₁₄N₂, als gelbgrüner Nd. aus, der durch Eintragen in h. Natronlauge oder durch Behandlung mit festem Na-Dicarbonat und Ausschütteln mit Essigester zerlegt wird. Hellgelbe, glänzende Nadeln aus Benzol; F. 119—120°; in Lsg. gegen Licht und Luft sehr empfindlich. — Dichlorhydrat, C₁₄H₁₄N₂·2HCl + 2H₂O. Nadeln aus verd. Salzsäure; ll. in W.; die Lsg. färbt sich mit Na-Nitrit braun. — Die partielle Reduktion des *2,4-Dinitrostilbens* führt zu zwei verschiedenen Aminonitrostilbenen, je nachdem man sie mit der berechneten Menge SnCl₂ oder mit Schwefelammonium ausführt. Da SnCl₂ beim *2,4-Dinitrotoluol* nur die in o-Stellung zur CH₃-Gruppe befindliche Nitrogruppe reduziert, so nehmen die Vff. bis auf weiteres an, daß die Rk. auch beim *2,4-Dinitrostilben* analog verläuft; die mit SnCl₂ aus *2,4-Dinitrostilben* erhaltliche Aminonitroverb. betrachten sie deshalb als *4-Nitro-2-aminostilben*, (NO₂)(NH₂)C₆H₃·CH:CH·C₆H₅, Ziegelrote Krystalle aus A.; F. 142—143°; in A. mit orange bis roter, in Bzl. mit gelber bis rotgelber Farbe l. — Chlorhydrat, C₁₄H₁₃O₂N₂·HCl. Hellgelbe Krystalle aus Salzsäure oder Eg.; F. 218—219°; wird von viel W. zerlegt. — *4-Nitro-2-acetaminostilben*, (NO₂)(CH₃CO·NH)C₆H₃·CH:CH·C₆H₅. Hellgelbe, verfilzte Nadeln aus A.; F. 220°. — Das *2-Nitro-4-aminostilben*, C₁₄H₁₂N₂O₂, bildete sich beim Einleiten von H₂S in eine Mischung von 10 g *Dinitrostilben*, 5 g konz. Ammoniak und 40 g A.; dunkelgranatrote Krystalle aus A.; F. 110—111°. — Chlorhydrat, C₁₄H₁₂O₂N₂·HCl. Goldgelbe Schuppen; F. 223°. — *4-Nitro-2-acetaminostilben*, C₁₆H₁₄O₂N₂. Orange flache Tafeln; F. 192—193°. — *2,4,4'-Trinitrostilben*, (NO₂)₂C₆H₃·CH:CH·C₆H₄·NO₂, aus *2,4-Dinitrotoluol* und p-Nitrobenzaldehyd; citronengelbe verfilzte Nadeln aus Nitrobenzol; F. 240°; swl.; l. in ca. 70 Tln. sd. Eg. — Liefert mit SnCl₂ in Eg.-Salzsäure das in W. ll. und sehr oxydable *2,4,4'-Triaminostilben*, (NH₂)₃C₆H₃·CH:CH·C₆H₄·NH₂; kleine gelbe Warzen aus Toluol; F. 176—177°. — *2,4,3'-Trinitrostilben*, C₁₄H₉O₃N₃, aus *2,4-Dinitrotoluol* und m-Nitrobenzaldehyd; gelbe verfilzte Nadeln aus Eg.; F. 183—184°; swl. in A. — *2,4,3'-Triaminostilben*; gelbe Kryställchen aus Toluol; F. 112—113°; verschmiert leicht. — o-Nitrobenzaldehyd reagiert mit *2,4-Dinitrotoluol* weit weniger glatt als die m- u. p-Verb.; das *2-4-2'-Trinitrostilben*, C₁₄H₉O₃N₃, scheidet sich aus Eg. in grünlichgelben Krystallen vom F. 194—195°

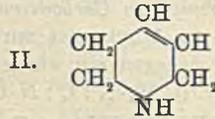
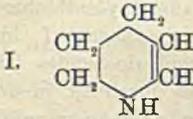
ab. — *2,4,2'-Triaminostilben*, $C_{14}H_{15}N_3$. Gelbe glänzende Krystalle aus Toluol; F. 156—157°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2842—48. 28/9. [10/8.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

C. Paal, *Über die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf p-Chloranilin*. In Gemeinschaft mit A. RUPPERT (Dissertation, Erlangen 1896) hat der Vf. gefunden, daß bei vorsichtigem Erhitzen von *Amidosulfonsäure*, $NH_2 \cdot SO_3H$, mit p-Chloranilin überwiegend p-chlorphenylsulfaminsaures Ammonium, $ClC_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3 \cdot NH_4$, entsteht, während bei längerem Sieden des Gemisches die Menge dieses Salzes stetig abnimmt u. das isomere p-chloranilinsulfonsaure Ammonium, $ClC_6H_3(NH_2) \cdot SO_3 \cdot NH_4$, gebildet wird. Diesen Isomerisationsprozefs hat der Vf. in Gemeinschaft mit J. CASSEL (Dissertation, Erlangen 1900) näher untersucht. Er liefs nicht mehr einen Überschufs von p-Chloranilin auf Amidosulfonsäure einwirken, sondern erhitze reines amidosulfonsaures p-Chloranilin für sich auf verschiedenen hohe Temperaturen. Das Salz, dessen F. bei 160° liegt, bleibt bis 150° unverändert. Erhitzt man auf die Schmelztemperatur, so verflüssigt es sich, um gleich darauf wieder zu erstarren. Die Reaktionsmasse enthält hauptsächlich p-chlorphenylsulfaminsaures Ammonium u. p-chlorphenylsulfaminsaures p-Chloranilin neben saurem Ammonsulfat und schwefelsaurem p-Chloranilin. Erhitzt man höher — bis 180° —, so treten die Salze der p-Chloranilinsulfosäure auf; bei 230—250° werden diese Salze zum Hauptprod., während die p-chlorphenylsulfaminsauren Salze kaum mehr nachweisbar sind. Es findet also eine Wanderung des Restes $\cdot SO_3NH_4$ vom Aminstickstoff an ein C-Atom des Benzolrings statt. Durch Entamidierung der p-Chloranilinsulfosäure erhielt der Vf. m-Chlorbenzolsulfosäure, woraus sich die Konstitution der ersteren als 4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfosäure, $(NH_2)^1C_6H_4Cl(SO_3H)^2$, ergibt. Bei kurzem Erhitzen auf 230 bis 250° erwies sich das Reaktionsprod. als einheitlich. Nur bei einem Vers., als längere Zeit erhitzt wurde, konnten auch geringe Mengen der isomeren 4-Chlor-1-aminobenzol-3-sulfosäure aufgefunden werden.

Amidosulfonsaures p-Chloranilin, $Cl_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HSO_3 \cdot NH_2$. B. Durch Erwärmen der Komponenten in alkoh. Lsg. Blätter aus A. F. 160°. — *p-Chlorphenylsulfaminsäure*, $ClC_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$. Konzentrisch gruppierte Nadeln aus W., ll. in W. u. A.; bei längerem Stehen der wss. Lsg. entsteht schwefelsaures p-Chloranilin. Das NH_4 -Salz, $C_6H_5O_3NClS \cdot NH_4$, krystallisiert in Tafeln, die sich gegen 205° zers., und sich in W. leicht lösen. Das Ba-Salz, $(C_6H_5O_3NClS)_2Ba$, bildet Nadeln, die in h. W. ll. sind, das Ag-Salz, $C_6H_5O_3NClS \cdot Ag$, ist in k. W. mäßig, in A. nicht l.; das p-Chloranilinsalz, $C_6H_5O_3NS \cdot C_6H_4NCl$, krystallisiert aus A. in sternförmig gruppierten Nadeln, die sich bei 190° dunkel färben. — *4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfosäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4Cl \cdot SO_3H$. Nadeln aus W.; zers. sich, ohne zu schm., bei 280°. Ba-Salz, $(C_6H_5O_3NClS)_2Ba$, Prismen, ll. in W., unl. in A.; Ag-Salz, $C_6H_5O_3NS \cdot Ag$, Nadeln aus W. Durch Diazotierung der S. entsteht die *4-Chlor-1-diaxobenzol-2-sulfosäure*, $C_6H_5O_3N_2Cl$, die in gelblichen, in k. W. zwl. Nadeln krystallisiert; durch Kochen mit absol. A. wird die Diazosäure nicht angegriffen; erst beim Erhitzen mit A. auf 110° liefert sie *m-Chlorbenzolsulfosäure*, deren Ba-Salz die Zus. $(C_6H_4O_3ClS)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ hat. — *4-Chlor-1-aminobenzol-3-sulfosäure*, $C_6H_5O_3NClS$. Lange Spiefse aus W.; schwärzt sich gegen 280°. Das Ba-Salz hat die Zus. $(C_6H_5O_3NClS)_2Ba + 5H_2O$; Ag-Salz, $C_6H_5O_3NClS \cdot Ag$, Nadeln; wl. in k. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2748—57. 28/9. [31/7.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst.) PRAGER.

C. Paal und M. Hubaleck, *Über die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf Piperidin*. In der Erwartung zu einer Piperidin-N-sulfonsäure und aus dieser durch Umlagerung zu einer C-Sulfonsäure zu gelangen, untersuchten die Vf. die Einw. von *Amidosulfonsäure*, $NH_2 \cdot SO_3H$, auf Piperidin. Unter 150° findet keine Einw.

statt. Beim Erhitzen von amidosulfonsaurem Piperidin mit überschüssigem Piperidin auf 150—200° wurde eine Piperidin-C-sulfonsäure erhalten. Diese lieferte beim Destillieren mit Ätzkali ein Tetrahydropyridin, welches als sekundäre Base und als verschieden von dem Tetrahydropyridin von WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 1619) (Formel I.) erkannt wurde und deshalb nach Formel II. konstituiert sein muß. Die Sulfonsäure ist danach Piperidin- γ -(oder β -)sulfonsäure. Aus dem Prod. der Einw. von SO₃ auf eine äth. Lsg. von Piperidin isolierten die Vf. das Ba-Salz einer Piperidin-N-sulfonsäure; die freie S. kann aber daraus nicht isoliert werden, da sie bei Ggw. von W. teils hydrolytisch gespalten, teils in die C-Sulfonsäure umgelagert wird.



Amidosulfonsaures Piperidin, C₆H₁₁N · HSO₃ · NH₂. Weiße, hygroskopische Blättchen aus A. + Ä.; F. 62°. — *Piperidin- γ -(oder β -)sulfonsäure*, C₆H₁₁O₃NS. Weiße Spiesse; F. 187—188°. — K-Salz, K · C₆H₁₀O₃NS. Gelbliches Pulver; ll. in W. — Ba-Salz, Ba(C₆H₁₀O₃NS)₂ + H₂O. Blättchen, unl. in A. — Ag-Salz, Ag · C₆H₁₀O₃NS. Weiße Blättchen. — *Tetrahydropyridinchloraurat*, C₆H₉ON · HCl · AuCl₃. Krystalle; F. 141—142° (Zers.); ll. in A., wl. in W. — *N-Benzoyltetrahydropyridin*, C₆H₉N · CO · C₆H₅. Gelbliches Öl. — *Piperidin-N-sulfonsaures Barium*, Ba(C₆H₁₀O₃NS)₂. Krystallmasse, sl. in W. Auf Zusatz von W. zur wss. Lsg. fällt BaSO₄ aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2757—63. 29/8. [31/7.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst.) PRAGER.

C. Schall, *Über Carbodiphenylimid*. II. Teil (I. Teil s. J. pr. Chem. [2] 58. 461; 61. 440; C. 99. I. 275; 1900. II. 49). α -Carbodiphenylimid addiert in k. Lg. Essigsäure zu *Acetyl-s-diphenylharnstoff*, C₁₆H₁₄O₃N₂ = C₆H₅ · NH · CO · N(CO · CH₃) · C₆H₅ (?). Farblose, bis 1/2 cm lange, durchsichtige Blätter aus verd. A. F. 105°. Man hat hier eine allgemeine Bildungsweise monoacylierter Diphenylharnstoffe und Diphenylthioharnstoffe. — *Acetyldiphenylthioharnstoff*. B. aus Carbodiphenylimid und Thioessigsäure in Lg.; F. 96°. — Carbodiphenylimid giebt, mit Benzoesäure verschmolzen, Phenylisocyanat, bei Vereinigung der Komponenten in Bzl. scheidet sich *Benzoyldiphenylharnstoff*, C₂₀H₁₆O₂N₂ = C₆H₅ : NH · CO · N(CO · C₆H₅) · C₆H₅, ab. Mkr. kleine Prismen aus Bzl., lange Nadeln aus A. F. 129—130°. Zers. bei 200° in Phenylisocyanat u. Benzanilid. Ist wahrscheinlich identisch mit dem von DAINS (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 136; C. 99. I. 828) aus Äthylisodiphenylharnstoff u. Benzoylchlorid gewonnenen Prod. — *Benzoylthiocarbanilid*, C₂₀H₁₆ON₂S. B. aus Carbodiphenylimid u. Thiobenzoësäure in Bzl. Gelbliche Nadelchen aus A. F. 115°. Liefert bei weiterem Benzoyleieren *Dibenzoylthiocarbanilid*, F. 169—170°. Möglicherweise liegen in diesen Verb. Isoharnstoffderivate vor.

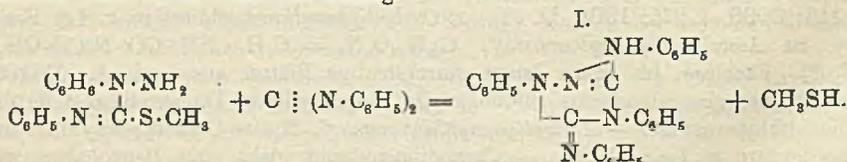
Nach den Verss. des Vf.'s und von DAINS, werden von Carbodiphenylimid Fettsäuren leicht addiert u. festgehalten unter B. neuer, stabiler Verb., die Additionsprodd. mit Chlorwasserstoff können dagegen durch Pyridin rückwärts zerlegt werden, haben also Salzcharakter. (Anm.: α -Carbodi-p-tolylimid wird bei rascher Entschweflung in Bzl. krystallinisch erhalten. Durchsichtig, millimeterlange Krystalle oder zentimeterlange Prismen aus Lg., F. 57—59°.) Phenylsenföl u. p-Amidobenzylalkohol addieren sich in Ä. zu *Phenylsilylbenzylthioharnstoff*, C₁₄H₁₄ON₂S = C₆H₅ · NH · CS · C₆H₄ · CH₂ · OH. Nadelchen aus verd. A. F. 157—158°. Die durch HgO entschwefelte Benzollsg. scheidet mit HCl zuerst das Chlorhydrat des betr. *Carbodiphenyls* ab, welches durch Kochen mit W. in eine gelbe, hochschm. Verb. übergeht.

Kolloidales Carbodiphenylimid. B. Aus halbfestem α -Carbodiphenylimid durch

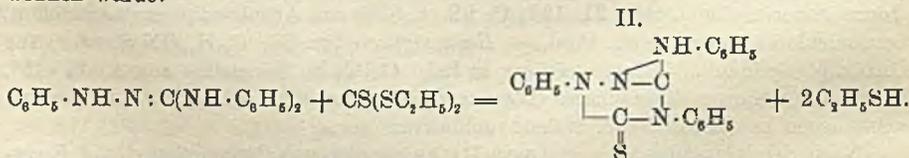
Stehenlassen mit Lg. und Behandeln des gebildeten weissen Pulvers mit wenig Bzl. Gelatinöse M., die hornartig eintrocknet oder gelatinöse Flocken (aus dem Bzl. durch Lg.) F. unscharf 150—154°. Liefert mit Eg. fast reines Carbanilid. Durch die Ggw. von etwas Anilin oder Pentaphenylbiguanid wird der Übergang in die amorphen, glasigen Modifikationen des Carbodiphenylimids begünstigt. — *Carbodi-o-brom-p-tolylimid*, $C_{15}H_{12}N_2Br_2 = C \equiv [N^1 \cdot C_6H_5Br \cdot (CH_3)^4]_2$. B. Aus dem Thioharnstoff durch Entschweflung. Krystalle aus Lg. F. 76—78°. Löst sich im Gegensatz zu analogen Verb. unverändert aufbewahren. Zeigt die Rk. der Dimide. — *Di-o-brom-p-tolylthioharnstoff*, $C_{15}H_{14}N_2Br_2S = CS(NH \cdot C_6H_5Br \cdot CH_3)_2$. B. Aus m-Brom-p-toluidin u. Thiophosgen. Krystalle aus A. F. 170° unter teilweiser Zers.

Zur Hydrierung von Carbodiimiden. Phenylhexamethylenthioharnstoff (F. 147°) liefert mit HgO in Äthylacetat nur Phenylhexamethylenharnstoff, in sd. Chlf. oder Bzl. erhält man dagegen ein wie α -Carbodiphenylimid riechendes Öl (*Carbophenylhexamethylenimid*, $(C_6H_5 \cdot N : C : N \cdot C_6H_{11} (?)$), welches durch Eg. in den entsprechenden Harnstoff verwandelt wird. — α -Naphtyl- α -tetrahydronaphtylguanidin, $C_{21}H_{21}N_6 = C_{10}H_7 \cdot N : C(NH \cdot C_{10}H_{11})_2$. B. Aus Di- α -tetrahydronaphtylthioharnstoff u. α -Naphtylamin durch Bleioxyd in sd. A. Kurze, mkr. Prismen aus A. F. 177—179°.

Über Wessel's Dicarbobase und ihre Spaltungsprodukte. Aus 2 Mol. Carbodiphenylimid u. 1 Mol. Phenylhydrazin in Benzol entsteht eine unscharf bei 100° schm. Verbindung $C_{32}H_{28}N_6$; sie geht beim Erhitzen bis unter 190° unter Anilinabspaltung in die sogenannte WESSEL'sche Dicarbobase über. Dieser erteilt der Vf. die Formel $C_{24}H_{21}N_5$. Er betrachtet sie als *Phenylimido-1,4-phenyl-3-phenylamidotriaxolon* (I). Zum Beweis dient die unter Abspaltung von Methylmerkaptan bei 140—190° erfolgende B. dieser Verb. aus Carbodiphenylimid u. dem Methyläther des α -Diphenylthiosemicarbazids. Dieselbe Verb. entsteht auch aus Phenylcyanamid und Anilguanidin unter Ammoniakentwicklung:



Die Dicarbobase geht durch CS_2 in *1,4-Phenyl-3-phenylamidothiatriaxolon*, $C_{20}H_{16}N_4S = II$, über, eine Verb., die auch aus gleichen Mol. Anilguanidin u. Di-äthyltrithiocarbonat beim Erhitzen auf 170—200° unter Merkaptanentwicklung gewonnen wurde:



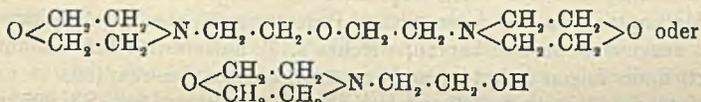
Radialgestelle, spitze Nadelchen. F. 180°. Auch beim Erhitzen von Anilguanidin mit Phenylsenföl erhält man das Thiotriaxolon als in Ä. l. Nebenprod.

Die Dicarbobase reagiert den aromatischen Guanidinen ähnlich gegen CS_2 , organische Säureanhydride, ferner bei der Zers. durch Salzsäure und gegen alkoh. Kaliumsulfhydrat. Die Konst. der Alkyl- und Acylderivate der Dicarbobase bedarf noch der Aufklärung. Bei dem Monoacetylprod. zeigen sich je nach dem Krystallisationsmittel verschiedene FF. (155°, 171—172°, 174°). (J. pr. Chem. [2] 64. 261 bis 273. 16/9. Zürich. Univ.-Lab.)

RASSOW.

Julius Sand, *Morpholin aus Äthylen mittels der Quecksilberäthyläthersalze*. Löst

man 150 g gelbes HgO in 550 g b. 30%iger Schwefelsäure, digeriert nach Eintragen von weiteren 100 g HgO noch 1 Stunde, filtriert vom basischen Merkurisulfat ab u. sättigt das Filtrat mit Äthylen, so erhält man innerhalb 7—8 Stunden ein weißes Sulfat, $\text{C}_6\text{Hg}_4(\text{SO}_4)_2\text{O}_4\text{H}_{10}$ (HOFMANN, SAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1351. 2694; 34. 1391; C. 1900. I. 1265; II. 941; 1901. II. 32); verreibt man dasselbe mit 15%iger Natronlauge, fällt das Filtrat mit KJ-Lsg., kocht den Nd. mit 15%iger Ätzlauge, bis fast alles gel. ist, und filtriert, so scheiden sich aus dem Filtrat 180 g *Quecksilberäthylätherjodid*, $\text{J} \cdot \text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{J}$, als grobes Krystallmehl ab. Letzteres läßt sich mit 90—95% der theoretischen Ausbeute durch Jod in den *symmetrischen Dijodäthyläther*, $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J})_2$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1391), überführen, welcher bei der Behandlung mit *p*-Toluolsulfamid und höchstens 3%iger alkoh. Kalilauge das *p*-Toluolsulfomorpholinamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \langle \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \rangle \text{O}$, ergibt. Glasglänzende Prismen aus Sprit; F. 147°; wird von 25%iger Salzsäure bei 170° unter B. von *Morpholin*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$, gespalten. — Durch diese glatt verlaufenden Rkk. ist die früher angenommene Konstitutionsformel des Dijodäthers, sowie der Quecksilberäthersalze sichergestellt worden. — Mit Ammoniak reagiert der Dijodäther in komplizierter Weise; aus dem erhaltenen Prod. ließen sich durch Pikrinsäure gelbe Nadeln (aus Methylalkohol) vom F. 123° fällen, die das Pikrat einer Base:

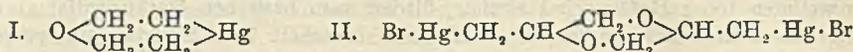


darstellen dürften. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2906—10. 28/9. [10/8.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.)

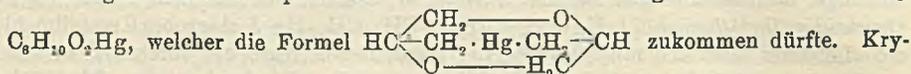
STELZNER.

Julius Sand, *Cyklische Quecksilberkohlenstoffverbindungen*. Alkal. SnCl_2 -Lsg. führt *Quecksilberäthersalze*, $\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n} \cdot \text{Hg} \cdot \text{X})_2$, in gefärbte Merkuroverbb. O : $(\text{C}_n\text{H}_{2n})$: Hg_2 über, welche beim Erhitzen mit Ä. oder Bzl. auf 140° oder bei längerem Belichten in Hg und farblose, gut krystallisiert, in organischen Solvenzien l. Merkuriverbb. O : $(\text{C}_n\text{H}_{2n})$: Hg zerfallen. Letztere Körper enthalten das Hg sehr fest gebunden; sie sind gegen sd. KJ-, KOH- und KCN-Lsgg. beständig, werden aber von rauchender Salzsäure unter Entw. von Olefinen und B. von HgCl_2 , zers. Der Vf. nimmt an, daß hier morpholinartig konstituierte, cyclische *Quecksilberdialkylenoxyde* vorliegen. — Die *Quecksilberäthanol*- und *Quecksilberpropylenglykolsalze* werden von alkal. HgCl_2 -Lsg. zwar ebenfalls leicht in Merkuroverbb. verwandelt (intermediär entstehen rotviolette Fällungen), aber diese verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch die Hälfte des Hg und gehen in *Quecksilberdialkohole*, z. B. $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$, über, flüchtige, giftige, nicht krystallisierende und noch nicht näher untersuchte Verb. — Läßt man auf *Quecksilberätherbromid*, $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{Br})_2$, oder auch auf die alkal. Lsg. des Äthylenmerkurisulfatnd. (vergl. das voranstehende Ref.) alkal. SnCl_2 -Lsg. einwirken, so scheidet sich die *Merkurverbindung*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg}_2 = \text{O} : (\text{C}_2\text{H}_4)_2 : \text{Hg}_2$, als grauvioletter Nd. aus, der bei 80° sintert und unendlich bei 140—150° schm.; unl. in W., Alkalien und organischen Solvenzien; wird von konz. Salzsäure in Hg_2Cl_2 und Äthylen gespalten. — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit trockenem Ä. oder Bzl. auf 140° Hg und *Quecksilberdiäthylenoxyd* (I.); silberglänzende, eigentümlich riechende Nadeln aus Bzl.; F. 145°; unl. in W., Alkalien, verd. Mineralsäuren; ll. in w. Ä., Bzl., Toluol; swl. in Aceton; KOH, KJ und KCN wirken selbst bei längerem Kochen nicht ein; rauchende Salzsäure l. unter Entw. von Äthylen u. B. von HgCl_2 ; äther. HgCl_2 -Lsg. fällt aus der Bzl.-Lsg. des Oxyds das Doppelsalz $\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg} + 2\text{HgCl}_2$, während mit Pikrinsäure eine kompliziert zusammengesetzte Verb. (Krystalle aus Ä.; Zersetzungspunkt 80°) entsteht. — Alkal.

Lsgg. von *Quecksüberdipropylenoxydbromid* (II.; S. 32) scheiden auf Zusatz von



alkal. SnCl_2 -Lsg. einen leuchtend ziegelroten Körper aus, der sich am Licht rasch braun, dann grau färbt und eine *Merkuroverbindung*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Hg}_2$, ist. — Bei 10-stündigem Belichten spaltet sich diese Substanz in Hg und eine *Verbindung*



stallinische M. aus Bzl. + Aceton; F. (undeutlich) ca. 190° ; unl. in W., Alkalien, verd. SS., Aceton; ll. in Bzl., Toluol; wird durch Kochen mit KOH, KJ oder KCN nicht verändert, von rauchender Salzsäure jedoch zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2910—15. 28/9. [10/8.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Theodor Posner, *Zur Kenntnis der Disulfone VII. Weitere Mitteilungen über die Merkaptole und Disulfone der Ketosäuren und die aus denselben entstehenden schwefelhaltigen Säuren.* (Vgl. S. 214). Vf. hat die Verss. über Kondensation von Ketosäuren mit Äthylmercaptan (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2801; **C. 99**. II. 1055) auf andere Merkapthane und auf β -Ketosäureester ausgedehnt. Die Natur des angewandten Merkapthans ist von wesentlicher Bedeutung für den Verlauf der Rk. Am leichtesten reagiert Benzylmercaptan, welches z. T. außerordentlich beständige Derivate liefert, dann folgen Äthyl-, Amyl- u. endlich Phenylmercaptan.

Es zeigte sich ferner die früher schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2983; **C. 1900**. II. 1208) beobachtete Gesetzmäßigkeit bestätigt, daß die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe gegen Mercaptan durch die Nähe carbonylhaltiger Gruppen in Verb. mit Substitution an einer benachbarten CH_2 - oder CH_3 -Gruppe sehr beeinträchtigt wird. So reagierten die monoalkylierten Acetessigestere weit schwerer als Acetessigester selbst, und die Merkaptole neigen dazu, unter Rückbildung der Ketogruppe zu zerfallen. Weit mehr noch zeigt sich die Herabminderung der Reaktionsfähigkeit bei den Dialkylacetessigestern, bei denen nur mit der Dimethylverb. u. Äthyl- u. Benzylmercaptan die entsprechenden Disulfone mit Sicherheit isoliert werden konnten. Auch scheint mit der Größe der substituierenden Gruppen die Beeinflussung der Ketogruppe zu wachsen. Eine in γ -Stellung zur Ketogruppe befindliche Carbonylgruppe übt keinen merklichen Einfluss mehr aus.

Das Verhalten der studierten Merkaptole u. Disulfone bei der Verseifung ergab in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen, daß die Merkaptole u. Disulfone der γ -Ketosäureester die entsprechenden gesättigten γ -Dithioalkyl-, bezw. γ -Dialkylsulfoncarbonsäuren liefern, während die der β -Ketosäureester ein Molekül Mercaptan, bezw. Alkylsulfonsäure abspalten unter B. ungesättigter Isokrotonsäuren. Nur bei den Dialkylacetessigestern, bei denen die Alkylsulfongruppe keinen H zur Abspaltung mehr vorfindet, war es möglich, Verbb. zu erhalten, in welchen die Sulfongruppen die β -Stellung zum Carboxyl einnehmen. Die Verseifung geht glatt von statten nur bei den Äthyldisulfonen. Bei den Derivaten anderer Merkapthane nimmt sie einen sehr verschiedenen Verlauf z. T. unter B. weitgehender Zersetzungsprodd.

Experimenteller Teil. Teil I—III wurden von **A. Deinhardt**, IV u. V von **O. Claudius**, VI u. VII von **A. Ebers** bearbeitet.

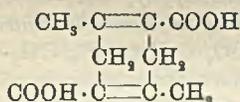
I. Versuche mit Lävulinsäure. Beim Einleiten von HCl in eine Lsg. von Lävulinsäure (11,6 g) u. Benzylmercaptan (25 g) in 30 ccm 90% iger Essigsäure entsteht γ -Dithiobenzylvaleriansäure (*Lävulinsäurebenzylmercaptol*), $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, Krystalle aus verd. A., F. 70° , ll. in A., Ä. u. h. W., unl. in k. W. Wird durch k. konz. KMnO_4 -Lsg. in verd. schwefelsaurer Lsg. oxydiert zu γ -Dibenzylsulfonvaleriansäure (*Lävulinsäurebenzylidisulfon*), $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot$

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, weiße Blättchen oder Nadeln beim Verdunsten der Lsg. in NH_3 infolge Dissociation des NH_4 -Salzes. Sintert bei 120° , schm. bei $143\text{--}145^\circ$ unter Zers., ll. in Ä. u. A. Giebt unl. Ag-, Ba-, Cu- u. Pb-Salz. — *Dithioamylvaleriansäure* (*Lävulinsäureamylmerkaptol*), $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus Lävulinsäure u. Amylmerkaptan. Öl, Ba-Salz, $\text{Ba}(\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{S}_2\text{O}_2)_2$ u. NH_4 -Salz sind wl., Hg- u. Pb-Salz ll., Ag- u. Cu-Salz leicht zersetzlich. Wird oxydiert zu γ -*Diamylsulfonvaleriansäure* (*Lävulinsäureamyldisulfon*), $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, Nadeln aus verd. A., F. $98\text{--}100^\circ$, sl. in Ä. u. h. A., ll. in k. A., swl. in k. W. Ba-Salz, $\text{Ba}(\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{S}_2\text{O}_2)_2$, Ag-Salz u. Cu-Salz sind wl. — Aus Lävulinsäure und Phenylmerkaptan entsteht γ -*Dithiophenylvaleriansäure* (*Lävulinsäurephenylmerkaptol*), $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, tafelförmige, wahrscheinlich monokline Krystalle aus A., F. 67° , sl. in A. u. Ä., unl. in k. W. Cu-, Ag-, Ba- u. Pb-Salz sind wl. Wird durch k. KMnO_4 -Lsg. nicht oxydiert, wohl aber durch heisse zu γ -*Diphenylsulfonvaleriansäure* (*Lävulinsäurephenyldisulfon*), $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, krystallinisches Pulver aus W., F. 140° , sl. in A. u. Ä., wl. in h. W., unl. in k. W.

II. Versuche mit Lävulinsäureäthylester. Mit Benzylmerkaptan entsteht γ -*Dithiobenzylvaleriansäureester* (*Lävulinsäureesterbenzylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Öl, welches oxydiert wird zu γ -*Dibenzylsulfonvaleriansäureester* (*Lävulinsäureesterbenzyldisulfon*), $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$, Krystalle aus A., F. $118\text{--}119^\circ$, ll. in Ä. — Aus Lävulinsäureester u. Amylmerkaptan entsteht der ölige γ -*Dithioamylvaleriansäureester* (*Lävulinsäureesteramylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, daraus durch Oxydation γ -*Diamylsulfonvaleriansäureester* (*Lävulinsäureesteramyldisulfon*), trikline Krystalle, F. 46° , sl. in Ä., ll. in A. — Der ölige γ -*Dithiophenylvaleriansäureester* (*Lävulinsäureesterphenylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, erhalten aus Lävulinsäureester und Phenylmerkaptan, liefert bei der Oxydation γ -*Diphenylsulfonvaleriansäureester* (*Lävulinsäureesterphenyldisulfon*) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$, Krystalle aus A., F. $112\text{--}113^\circ$, ll. in Ä. u. h. A., wl. in k. A., uol. in k. W. Alle vom Lävulinsäureäthylester abgeleiteten Merkaptole u. Disulfone liefern bei der Verseifung die entsprechenden Merkaptole u. Disulfone der Lävulinsäure.

III. Versuche mit Acetessigester. Mit Benzylmerkaptan entsteht der ölige β -*Dithiobenzylbuttersäureester* (β -*Acetessigesterbenzylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, daraus durch Oxydation β -*Dibenzylsulfonbuttersäureester* (β -*Acetessigesterbenzyldisulfon*), $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, flockige Masse, sintert bei $138\text{--}139^\circ$, schm. bei $141\text{--}142^\circ$, ll. in A. u. Ä., unl. in W. Bei der Verseifung wurde eine ölige S. erhalten, deren Natur nicht festgestellt werden konnte. Sie erstarrte nach einigen Tagen zu weissen Nadelchen vom F. $104\text{--}105^\circ$, welche keinen Säurecharakter mehr besaßen. Zugleich trat Benzaldehydgeruch auf. Das Acetessigesterbenzylmerkaptol liefert bei der Verseifung β -*Thiobenzylisokrotonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{SO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, Krystalle aus A., F. 125° zu trüber Fl., zers. sich bei $146\text{--}150^\circ$. — β -*Dithioamylbuttersäureester* (*Acetessigesteramylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus Acetessigester und Amylmerkaptan, bildet ein dickes Öl und wird oxydiert zu dem ebenfalls öligen β -*Diamylsulfonbuttersäureester* (β -*Acetessigesteramyldisulfon*), $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Aus den Prodd. der Verseifung konnte nur Amylsulfinsäure isoliert werden. Das Acetessigesteramylmerkaptol wird verseift zu *Thioamylisokrotonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_5\text{H}_{11}) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, prismatische Krystalle aus absol. A., F. 96° , ll. in Ä. u. A., unl. in W. Ag-, Pb- u. Cu-Salz sind wl. — Die von BAUMANN u. ESCALES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1790) u. von AUTENRIETH (LIEBIG'S ANN. 259. 367) bei der Kondensation von Acetessigester mit Phenylmerkaptan erhaltenen Resultate konnte Vf. bestätigen.

IV. Versuche mit Methylacetessigester. Aus Methylacetessigester und Benzylmercaptan entsteht α -Methyl- β -dithiobenzylbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterbenzylmercaptol), $C_{21}H_{28}O_2S_2 = CH_3 \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, Krystalle aus A., F. 78°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. Wird schwer verseift zu α -Methyl- β -dithiobenzylbuttersäure, $C_{19}H_{22}O_2S_2 = CH_3 \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot COOH$, Krystalle, sintern bei 100°, schm. bei 131–133°, l. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in W. Es findet also merkwürdigerweise keine Abspaltung von Benzylmercaptan statt. Das Mercaptol liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Eg.-Lsg. α -Methyl- β -dibenzylsulfonylbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterdibenzylsulfonyl), $C_{21}H_{26}S_2O_6 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, Krystalle aus A., F. 130°, l. in A., Bzl., Eg., unl. in W. Als Verseifungsprod. ergab sich nur Benzoesäure. — Der ölige α -Methyl- β -dithioamylbuttersäureäthylester (Methylacetessigesteramylmercaptol), $CH_3 \cdot C(SC_6H_{11})_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, aus Methylacetessigester und Amylmercaptan, wird oxydiert zu α -Methyl- β -diamylsulfonylbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterdiamylsulfonyl), $C_{17}H_{20}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_6H_{11})_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, einem wasserhellen Öl. Dieses liefert bei der Verseifung neben Amylsulfinsäure und einem indifferenten Öl wechselnder Zus. eine zweibasische Säure, $C_{10}H_{12}O_4$, welche wahrscheinlich nebenstehende Konstitution besitzt, die aber nicht sicher nachgewiesen werden konnte. Krystalle aus W. oder verd. A., F. 234°, ll. in A., Ä., Bzl. u. Eg. Ba-Salz, $Ba \cdot C_{10}H_{10}O_4$, ist glasig-amorph, sl. in W. Methyl ester aus dem Ag-Salz und Jodmethyl,



Krystalle aus A., F. 148°. Die S. addiert Brom ohne HBr-Entw. Das entstehende Bromadditionsprodukt, $C_{10}H_{12}O_4Br_2$, bildet Krystalle vom F. 204° unter Zers. — Aus Methylacetessigester und Phenylmercaptan entsteht α -Methyl- β -dithiophenylbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterphenylmercaptol), $C_{19}H_{22}O_2S_2 = CH_3 \cdot C(SC_6H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, Krystalle aus A., F. 49°, l. in A., Ä., Bzl. u. Eg. Liefert bei der Verseifung α -Methyl- β -thiophenylisokrotonsäure, $C_{11}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C(SC_6H_5) : C(CH_3) \cdot COOH$, Krystalle aus A., F. unscharf bei 120° zu trüber Fl., die bei 151° klar wird, l. in Ä., A., Bzl., Eg. Bei der Oxydation des Mercaptols entsteht α -Methyl- β -diphenylsulfonylbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterdiphenylsulfonyl), $C_{19}H_{16}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, Krystalle aus A., F. 130°, l. in A., Ä., Bzl., Eg. Bei sehr vorsichtiger Verseifung läßt sich eine S. erhalten, deren Reinigung infolge leichter Zersetzlichkeit nicht möglich war.

V. Versuche mit Äthylacetessigester. Analog den Vers. mit Methylacetessigester wurden erhalten: α -Äthyl- β -dithiobenzylbuttersäureäthylester (Äthylacetessigesterbenzylmercaptol), $CH_3 \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, Öl, liefert bei der Verseifung α -Äthyl- β -dithiobenzylbuttersäure, $CH_3 \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, F. 86–87°, l. in A., Ä., Bzl., Eg., u. bei der Oxydation α -Äthyl- β -dibenzylsulfonylbuttersäureäthylester (Äthylacetessigesterdibenzylsulfonyl), $C_{23}H_{26}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, Krystalle aus A., F. 97°, l. in Ä., Bzl., Eg. Verseifung ergab nur Benzoesäure. — Aus Äthylacetessigester und Amylmercaptan entsteht α -Äthyl- β -dithioamylbuttersäureäthylester (Äthylacetessigesteramylmercaptol), $CH_3 \cdot C(SC_6H_{11})_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, leicht zersetzliches Öl, dessen Verseifung keine greifbaren Prodd. liefert. Durch Oxydation wurde erhalten α -Äthyl- β -diamylsulfonylbuttersäureäthylester (Äthylacetessigesterdiamylsulfonyl), $C_{18}H_{20}O_6S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_6H_{11})_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, ein wasserhelles Öl. Bei der Verseifung desselben entstand ein öliges Gemisch von Benzylsulfinsäure u. α -Äthyl- β -diamylisokrotonsäure, welche aber nicht getrennt werden konnten. — α -Äthyl- β -dithiophenylbuttersäureester u. α -Äthyl- β -diphenylsulfonylbuttersäureäthylester sind schon von AUTENRIETH dargestellt worden. Ersterer lieferte bei der Verseifung α -Äthyl- β -thiophenylisokrotonsäure, $C_{12}H_{14}O_2S = CH_3 \cdot C(SC_6H_5) : C(C_2H_5) \cdot COOH$, Krystalle, welche bei 88° sintern,

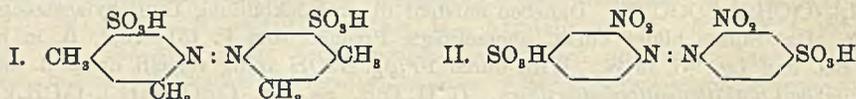
bei 91° zu trüber Fl. schm., die bei ca. 100° klar wird, l. in A., Ä., Bzl., Eg.; letzterer analog der entsprechenden Methylverb. eine S., welche nicht gereinigt werden konnte.

VI. Versuche mit Dimethylacetessigester. Derselbe kondensiert sich mit Äthylmerkaptan zu α -Dimethyl- β -dithioäthylbuttersäureäthylester (*Dimethylacetessigesteräthylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, wasserhelle, nicht unzersetzt destillierende Fl., wird durch KMnO_4 oxydiert zu α -Dimethyl- β -diäthylsulfonbuttersäureäthylester (*Dimethylacetessigesterdiäthylsulfon*), $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Daneben entsteht durch Rückbildung Dimethylacetessigester. Das Sulfon bildet kurze, abgeschrägte Prismen vom F. 131—133°, ll. in h. A., Bzl. und Lg., wl. in W. Wird durch 10%ig. NaOH völlig verseift unter B. der α -Dimethyl- β -diäthylsulfonbuttersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, Nadeln aus sehr verd. A., F. 102—103°, ll. in A., wl. in W. Ba-Salz, $\text{Ba} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{S}_4$. — Aus Dimethylacetessigester und Benzylmerkaptan wurde erhalten das ölige α -Dimethyl- β -dithiobenzylbuttersäureäthylester (*Dimethylacetessigesterbenzylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, daraus durch Oxydation mit KMnO_4 α -Dimethyl- β -dibenzylsulfonbuttersäureäthylester (*Dimethylacetessigesterdibenzylsulfon*), $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Krystalle aus A., F. unscharf 130—136°. Liefert bei Verseifung nur Benzoësäure. — Der aus Dimethylacetessigester und Amylmerkaptan entstehende ölige α -Dimethyl- β -dithioamylbuttersäureäthylester (*Dimethylacetessigesteramylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$, lieferte bei der Oxydation ein Öl, wahrscheinlich α -Dimethyl- β -diamylsulfonbuttersäureäthylester (*Dimethylacetessigesterdiamylsulfon*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, bei dessen Verseifung nur Amylsulfonsäure erhalten wurde. — Der aus Dimethylacetessigester und Phenylmerkaptan zunächst sich bildende α -Dimethyl- β -dithiophenylbuttersäureäthylester (*Dimethylacetessigesterphenylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, liefert bei der Oxydation nur Phenyldisulfid.

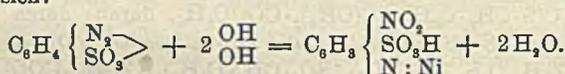
VII. Versuche mit Diäthylacetessigester. α -Diäthyl- β -dithioäthylbuttersäureäthylester (*Diäthylacetessigesteräthylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, ein zersetzliches Öl, liefert bei der Oxydation in schlechter Ausbeute α -Diäthyl- β -diäthylsulfonbuttersäureäthylester (*Diäthylacetessigesterdiäthylsulfon*), $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, der nicht ganz rein erhalten wurde. Krystalle aus verd. A., F. 84—86°, ll. in Ä. u. h. A., unl. in k. W. Verseifung lieferte in ganz geringer Ausbeute eine S. — Der aus Diäthylacetessigester und Benzylmerkaptan entstehende ölige α -Diäthyl- β -dithiobenzylbuttersäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, ergab bei der Oxydation nur Benzylsulfon, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{SO}_2$. — Diäthylacetessigester kondensiert sich mit Amylmerkaptan zu einem hellroten Öl, dem α -Diäthyl- β -dithioamylbuttersäureäthylester (*Diäthylacetessigesteramylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, bei dessen Oxydation ein nicht zu reinigendes Öl, wahrscheinlich α -Diäthyl- β -diamylsulfonbuttersäureäthylester (*Diäthylacetessigesterdiamylsulfon*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, entsteht. Dieser liefert bei Verseifung mit wss. NaOH Valeriansäure; verseift man den hierbei unverseift gebliebenen Rückstand mit alkoh. KOH (5 : 1), so erhält man eine ungesättigte Verbindung, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{SO}_2$, vom Kp. 220—230°, deren Konstitution nicht festgestellt werden konnte. — Der ölige α -Diäthyl- β -dithiophenylbuttersäureäthylester (*Diäthylacetessigesterphenylmerkaptol*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, erhalten aus Diäthylacetessigester u. Phenylmerkaptan, lieferte bei der Oxydation Spaltungsprodd., von denen nur rückgebildeter Diäthylacetessigester und Phenyldisulfid isoliert werden konnten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2643—73. 28/9. [Juli.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.)

FAHRENHORST.

sulfosäure. Verss. mit Dibromdiazobenzolsulfosäure und Diazo-m-xyloisulfosäure haben gezeigt, daß der aus p-Diazobenzolsulfosäure und Chlorkalk erhaltenen Säure (ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 2948; C. 96. I. 162) keine der früher diskutierten Formeln zukommt. Diazo-m-xyloisulfosäure liefert bei Einw. von Chlorkalk eine Azoxyloisulfosäure (I.), identisch mit der von JAKOBSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 194) aus m-Xylidinsulfosäure erhaltenen S. Hieraus ergibt sich, daß die aus p-Diazobenzolsulfosäure und Chlorkalk entstehende S. eine *Dinitroazobenzoldisulfosäure* der Konstitution II. ist.

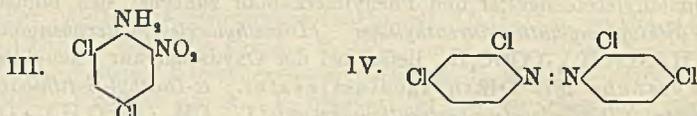


In den früheren Analysen der S. ist ein Krystallwassergehalt übersehen worden, welcher erst im Vakuum bei 120° entweicht. Die Bildung der Säure geht nach der Gleichung vor sich:



Der Verlauf der Rk. ist ein sehr komplizierter, wie auch die B. des stets als Nebenprod. auftretenden Dichlor-o-nitranilins vom F. 100° (III.) beweist.

Die Dinitroazobenzoldisulfosäure liefert bei Einw. von HBr 1,2,3,5-Tetrabrombenzol. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 160° entsteht ein *Tetrachlorazobenzol* der Konstitution IV., feine, lachsfarbene Nadeln, F. 161—162°, zl. in Bzn. und Bzl., wl. in A. und Eg. Bei Reduktion entsteht 2,4-Dichloranilin.



Auch andere Diazoniumsalze liefern mit Chlorkalk Azoverbb. Ebenso reagieren Isodiazoverbb., z. B. p-Nitroisodiazobenzolchlorid und Isodiazobenzolsulfosäure, leicht mit unterchloriger S. unter B. von Nitraminen. Die Verss. sind jedoch noch nicht abgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2853—56. 28/9. [August.] Marburg. Chem. Inst.) FAHRENHORST.

Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux, *Einwirkung der Salpetersäure auf o-Nitrotoluol-p-sulfamid; Nitrierung von p-Toluolsulfchlorid*. Durch Einw. eines Gemenges von 20 g HNO₃, D. 1,518, und 30 g konz. H₂SO₄ auf 10 g p-Toluolsulfchlorid erhielten Vff. das bisher nur als Öl beschriebene *o-Nitro-p-toluolsulfchlorid*, gelbliches Prod., F. 36°. Dieses liefert in der Wärme mit wss. NH₃ das *o-Nitrotoluol-p-sulfamid*, C₆H₃(CH₃)(NO₂)^{1/2}(SO₂·NH₂)^{1/2}, F. 144°, aus dem Vff. durch Reduktion das bereits bekannte *o-Amido-p-toluolsulfamid*, aus sd. W. voluminöse Säulen, F. 176°, bezw. durch Einw. von p-Toluidin das ebenfalls schon beschriebene *o-Nitrop-sulfotoluol*, F. 132°, darstellten. Beim vorsichtigen Eintragen des gut getrockneten Toluolnitrosulfamids in rauchende HNO₃, D. 1,518, unter Wasserkühlung erhält man beim Eindampfen der Fl. nach beendeter Rk. (Entw. von O u. Stickstoffoxydul[?]) einen aus einem Gemisch von Nitroderivaten bestehenden Nd., der, aus einem Gemenge von A. und Ä. umkrystallisiert und mit wss. NH₃, bezw. Anilin behandelt, das *Ammoniumsalz*, C₆H₃(CH₃)(NO₂)SO₃·NH₄, farblose Nadeln aus sd. W., NH₃ oder A., F. 225°, unl. in den anderen Solvenzien, bezw. das *Anilinsalz der o-Nitrop-toluolsulfosäure*, C₆H₃(CH₃)(NO₂)SO₃H·C₆H₅NH₂, fast farblose Nadeln aus W. oder A., F. 221°, ll. in W., fast unl. in Ä., ergab. In den Mutterlaugen des Ammoniak-

derivats fand sich noch ein isomeres *Ammoniummononitrotoluolsulfonat*, $C_7H_{10}O_6N_2S$, F. 290°, während beim unvollständigen Eindampfen des Einwirkungsprod. von HNO_3 auf Nitrotoluolsulfamid noch das *Ammoniumdinitrotoluolsulfonat*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2 \cdot SO_3 \cdot NH_4$, F. über 300°, sich als Reaktionsprod. nachweisen liefs. Dieses Dinitroprod. entsteht nicht, wenn man die Einw. der rauchenden HNO_3 auf das Nitrotoluolsulfamid unter Ausschluss von Erwärmen vornimmt, und anstatt einzudampfen, das Reaktionsprod. unter Kühlung mit Ammoniumcarbonat neutralisiert. — Bei der Reduktion mit $Sn + HCl$ liefert das Toluol-o-nitro-p-sulfochlorid die *o-Toluidin-p-sulfonsäure*, deren *Benzoylderivat*, $C_6H_3(CH_3)(NH \cdot C_7H_5O)SO_3H$, in langen, durchsichtigen Blättern, F. 203°, krystallisiert. — Beim vorsichtigen Eintragen von 25 g gepulvertem Toluol-p-sulfochlorid in ein Gemenge von 50 g rauchender HNO_3 , D. 1,518, und 75 g konz. H_2SO_4 unter Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man in besserer Ausbeute als nach den bisher bekannten Darstellungsweisen die *Toluoldinitrosulfonsäure*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2(HSO_3)^+$, identifiziert durch ihr Barytsalz, $C_4H_{10}O_{14}N_4S_2Ba + 4H_2O$, u. ihr Reduktionsprod., die *Nitroamidotoluolsulfonsäure*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NH_2)(HSO_3)^+$. Die Darst. der Dinitrotoluolsulfonsäure gelingt anscheinend noch vorteilhafter durch Eintragen von $NaNO_2$ in eine erwärmte Lsg. von Toluol-p-sulfochlorid in konz. H_2SO_4 , doch sind die Verss. darüber noch nicht abgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2992—96. 28/9. [14/8.]) ROTH.

Frédéric Beverdin und Pierre Crépeux, *Über einige Derivate des Toluol-p-sulfochlorids und des o-Nitrotoluol-p-sulfochlorids*. (Vergl. vorst. Ref.) I. *Derivate der Phenole*. Toluol-p-sulfonsäure-p-nitrophenylester, $C_6H_4(CH_3)(SO_2 \cdot O) \cdot (C_6H_4NO_2)$. B. Eine konz. äth. Lsg. von 11,4 g Toluolsulfochlorid wird in einer Lsg. von 9 g p-Nitrophenol in 120 ccm W. und 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. Na_2CO_3 gegossen, auf dem Wasserbad erwärmt, abfiltriert, mit k. W. gewaschen und aus A. umkrystallisiert. Farblose Krystalle, F. 98°, ll. in Chlf. und Aceton, l. in A., Ä., Bzl., CS_2 , unl. in W., beständig gegen konz. HCl, beim Kochen mit NaOH etwas verseifbar. Mit Sn und HCl liefert der Ester ein Chlorhydrat, farblose Nadeln, das bei der Diazotierung und Kopulation mit Naphtolsulfonsäure 1,4 einen roten, ziemlich seifenbeständigen Farbstoff liefert, der Wolle gut färbt. Ganz dasselbe Verhalten zeigt der auch analog erhaltene *o-Nitrotoluol-p-sulfonsäure-p-nitrophenylester*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4NO_2$, farblose Nadeln, F. 113—114°, unl. in W., ll. in Chlf., l. in Ä., wl. in A. und Lg. Der *Toluol-p-sulfonsäureresorcinester*, $C_6H_4[C_6H_4(CH_3)SO_2O]_2$, aus Aceton + verd. A. farblose lange Säulen, F. 80—81°, unl. in W., entsteht bei etwa 2-stündigem Erhitzen von 1 Mol. Resorcin, 2 Mol. Toluol-p-sulfochlorid in äth. Lsg. und $1\frac{1}{2}$ Mol. Na_2CO_3 mit W. auf freiem Feuer. Der analog aus Nitrotoluolsulfochlorid bereitete *o-Nitrotoluol-p-sulfonsäureresorcinester*, $C_6H_4[C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_2O]_2$, aus A. oder Aceton + A. weisse, schief abgestumpfte Säulen, F. 136°, unl. in W. und Alkali, l. in Chlf., wl. in A. und Ä., liefert mit Sn + HCl ein Chlorhydrat, weisse, in HCl-haltigem W. l. Krystalle, das diazotiert und kopuliert mit Naphtolsulfonsäure 1,4 einen roten Farbstoff liefert. Beim Nitrieren mit rauchender HNO_3 unter Eiskühlung bildet der eben beschriebene Ester den *o-Nitrotoluol-p-sulfonsäuremononitroresorcinester*, $C_{20}H_{16}O_{12}N_2S_2$, aus A. Rosetten von farblosen Nadeln, F. 105°, ll. in Aceton, l. in A., Bzl., wl. in Lg., unl. in W. Bei etwa 2-stündigem direkten Erhitzen von 2,5 g krystallisiertem Guajakol mit 4 g Toluol-p-sulfochlorid, 32 ccm 4%ig. NaOH u. W. entsteht der *Toluol-p-sulfonsäureguajakolester*, $C_6H_4(CH_3)SO_2OC_6H_4OCH_3$, aus W. (1 Tl.) + A. (3 Tle.) große Krystalle, F. 85°, ll. in h. A., Ä., Bzl., swl. in Lg., unl. in W.; wird beim Erwärmen mit alkoh. KOH oder konz. HCl verseift. Durch Eintragen von Toluol-p-sulfonsäureguajakolester in rauchende HNO_3 unter Eiskühlung oder zweckmäßiger beim Erwärmen des Esters mit 2 Tln. rauchender HNO_3 , D. 1,518, u. 10 Tln. Eg. auf dem Wasserbade, Füllen mit W. u. Umkrystallisieren

aus A. erhält man den *Toluol-p-sulfonsäurenitroguajakolester*, $C_6H_4(CH_3)SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(OCH_3)NO_2$, weiß, schief abgestumpfte Säulen, F. 145°, l. in A. und Aceton, unl. in W., der bei der Verseifung mit k. konz. H_2SO_4 das *1,2,4-Nitroguajakol*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)NO_2$ liefert. — *Toluol-p-sulfonsäure- β -naphthylester*, $C_6H_4(CH_3)SO_2 \cdot OC_{10}H_7$. B. Beim 5-stündigen Erhitzen von 4 g Toluol-p-sulfochlorid und 3 g β -Naphthol im Ölbade auf 140° oder glatter bei $\frac{3}{4}$ -stündigem, direktem Erhitzen von 4,4 g β -Naphthol mit 35 cem 4%ig. NaOH, 5,7 g Toluol-p-sulfochlorid u. 30 cem W. Aus A. oder Bzl. (1 Tl.) + Lg. (3–5 Tle.) glänzende Blättchen, F. 125°, l. in Lg. und h. A., Ä., Chlf., unl. in W.; wird durch alkoh. KOH ziemlich leicht verseift. Der auf analoge Weise aus dem 2,7-Dioxynaphtalin gewonnene *Ditoluol-p-sulfonsäure-2,7-dioxynaphtalinester*, $C_{10}H_8[C_6H_4(CH_3)SO_2O]_2$, F. 150°, ll. in Bzl., Chlf. u. Essigester, wl. in Lg. und CS_2 , unl. in Alkalien, ist schwer in Krystallen zu erhalten.

II. Aminderivate. *Toluol-p-sulfonanilid*, $C_6H_4(CH_3)SO_2 \cdot NHC_6H_5$. Diese bereits bekannte, durch Einw. von Anilinchlorhydrat auf eine konz. äther. Lsg. von Toluol-p-sulfochlorid dargestellte Verb. ergab beim vorsichtigen Eingießen in 4 Tle. k. rauchende HNO_3 , D. 1,518, beim darauffolgenden Versetzen mit W. das *Toluol-sulfondinitranilid*, $C_6H_4(CH_3)SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, aus Aceton + A. farblose Krystalle, F. 219°, das mit konz. H_2SO_4 bei 50–60° das *1,2,4-Dinitranilin* liefert. — Das in analoger Weise aus o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid bereitete *Toluol-2-nitro-4-sulfonanilid*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_2NHC_6H_5$, aus verd. A. Krystalle, F. 109°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., erst bei starkem Eindampfen mit konz. HCl verseifbar, liefert beim Eintragen in HNO_3 , D. 1,518, unter Kühlung bezw. beim Erwärmen mit verd. HNO_3 , D. 1,34, das *2-Nitrotoluol-4-sulfon-2,4-dinitranilid*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, aus Aceton + A. feine, farblose Nadeln, F. 214°, l. in Chlf., Essigsäure, wl. in A., Bzl., unl. in Ä. u. Lg., etwas l. in h. W. Beim Erhitzen mit KOH liefert es ein Kaliumsalz, aus W. schöne gelbe Täfelchen. Gegen konz. HCl ist das Anilid ziemlich beständig, spaltet sich dagegen beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 oder beim Stehenlassen mit konz. H_2SO_4 in *1,2,4-Dinitranilin*. — *Toluol-2-nitro-4-sulfonphenylhydraxid*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_2NH \cdot NHC_6H_5$. B. Beim Vermischen einer äther. Lsg. von 1 Mol. o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid mit einer äther. Lsg. von 2 Mol. Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur. Aus Aceton oder besser aus A. Krystalle, F. 157 bis 158° unter Zers., zl. in Chlf. u. Aceton, unl. in W. u. Lg. Sein Reduktionsprod. bildet diazotiert u. mit 1,4-Naphtolsulfonsäure kopuliert einen roten *Farbstoff*. *Toluol-p-sulfon-p-phenetidid*, $C_6H_4(CH_3)SO_2NHC_6H_4OC_2H_5$. B. Aus Toluol-p-sulfochlorid u. p-Phenetidin beim Schütteln mit überschüssiger verd. NaOH in der Kälte. Aus verd. A. (3 Tle. A., 1 Tl. W.) lange Nadeln, F. 106–107°, ll. in h. A., Chlf., Ä., wl. in Lg., unl. in W.; wird durch konz. HCl verseift. *Di-o-nitrotoluol-p-sulfon-mphenylendiamid*, $C_6H_4[C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_2 \cdot HN]_2$. B. Auf Zusatz einer äther. Lsg. von o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid (2 Mol.) zu einer Lsg. von m-Phenylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) in Natriumcarbonat. Aus verd. A. rhombische Krystalle, F. über 300°, ll. in A. u. Aceton, zl. in h. Bzl., wl. in Chlf., unl. in W. und Lg. Bildet mit Sn u. HCl ein *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{14}O_4N_4S_2Cl_2$, aus W. farblose Prismen, das diazotiert u. kopuliert mit β -Naphthol, Naphtolsulfonsäure etc. wl. rote Farbstoffe liefert, die Wolle im Säurebad färben u. die Eigenschaften der Derivate primärer Amine zeigen. *Ditoluol-p-sulfon-p-phenylendiamid*, $C_6H_4[C_6H_4(CH_3)SO_2NH]_2$. B. Beim Erwärmen von 1 Mol. p-Phenylendiaminchlorhydrat, 2 Mol. Natriumacetat u. 2 Mol. Toluol-p-sulfochlorid. Aus Aceton Krystalle, F. über 250°, l. in Aceton, Essigsäure, wl. in A. und Ä., unl. in W., beständig gegen SS. u. Alkalien. *Toluol-2-nitro-4-sulfon- α -naphtylamid*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_2 \cdot NHC_{10}H_7$. B. Beim Schmelzen von 2,9 g α -Naphtylamin mit 2,4 g o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid. Aus sd. Bzl. unter Tierkohlezusatz farblose Krystalle, F. 157°, l. in A., Ä., Bzl., ll. in Chlf., fast unl. in sd. W. u. Lg. Das mittels Sn + HCl erhaltene entsprechende *Amidoderivat*, bezw. sein wl. Chlor-

hydrat, $C_{17}H_{17}O_3N_2S$ Cl, giebt diazotiert u. kopuliert mit 1,4-Naphtolsulfonsäure einen roten Farbstoff. — *Toluol-2-nitro-4-sulfon- β -naphtylamid*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, aus Bzl. Krystalle, F. 161°, entsteht analog wie das entsprechende α -Derivat, dem es auch in seinem Verhalten ähnelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2996—3004. 28/9. [14/8.])

ROTH.

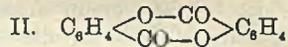
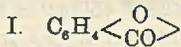
Johannes Thiele u. Carl Jaeger, Über Abkömmlinge des Oxyhydrochinons.

Durch Einw. von Benzoylchlorid bei Ggw. von Pyridin, ätzenden oder kohlensauren Alkalien wird das *Oxyhydrochinon*, $C_6H_4(OH)_2$ ^{1,2,4} (THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1247; C. 98. II. 31) leicht in das *Tribenzoat*, $C_{17}H_{18}O_6$, umgewandelt; glänzende Blättchen aus A., F. 120°. — Konz. Salpetersäure oxydiert das Oxyhydrochinon leicht zu Oxalsäure, während *Nitranilsäure*, $C_6(:O)_2(OH)(NO_2)$, entsteht, wenn man das Triacetat in einem gut gekühlten Gemisch von konz. Salpeter- + Schwefelsäure l. oder es im Exsikkator über rauchender Salpetersäure stehen läßt. — Tropft man ein gekühltes Gemisch von 10 ccm rauchender Salpetersäure + 20 ccm Essigsäureanhydrid innerhalb 10—15 Minuten in eine intensiv gekühlte und ständig durchgerührte Lsg. von 20 g Oxyhydrochinontriacetat in 30 ccm Essigsäureanhydrid + 5 ccm konz. Schwefelsäure ein, gießt dann in 500 ccm Eiswasser u. rührt noch 1—2 Stdn., so scheidet sich *Nitrooxyhydrochinontriacetat*, $C_6H_2(NO_2)(O \cdot COCH_3)_3$, in weissen Flocken ab; Nadeln aus verd. A.; F. 107—108°. — Wird durch kurzes Kochen mit verd. Salzsäure zu *Nitrooxyhydrochinon*, $C_6H_2O_6N$, verseift; rotgelbe Krystalle aus verd. A.; färbt sich bei 200° braun u. zers. sich bei 220° völlig; in W. mit gelber, in Alkalien mit tieferer Farbe l.; die wss. Lsg. wird von $K_2Cr_2O_7$ braunrot, von $FeCl_3$ schwarzbraun u. auf Zusatz von Zinkstaub orangerot gefärbt; beim Verreiben mit Brom entsteht *Tribromoxychinon*, $C_6(:O)_2(OH)Br_3$ vom F. 210°; Salpeterschwefelsäure oxydiert zu Nitranilsäure. — Durch 2-tägige Einw. von Brom auf Nitrooxyhydrochinon in CS_2 bildet sich *Dibromnitrooxyhydrochinon*, $C_6Br_2(NO_2)(OH)_2$; citronengelbes, aus mkr. Nadelchen bestehendes Pulver aus Bzl., das sich bei 140° bräunlich färbt u. bei 164° unter völliger Zers. schm.; l. in W., A., Ä.; swl. in Bzl., Chlf., Lg. — Fügt man zu einer Bzl.-Lsg. des Tribromoxychinons etwas W. u. leitet SO_2 ein, so erhält man *Tribromoxyhydrochinon*, $C_6Br_3(OH)_3$; etwas rötliche Nadelchen aus Bzl., die sich bei 110° dunkel färben und bei 120° unter völliger Zers. schm.; wird von Salpetersäuredämpfen wieder zum Chinon oxydiert. — Triacetat, $C_6Br_3(O \cdot COCH_3)_3$. Nadeln aus A.; F. 189°. — Zur Darst. von *Oxyhydrochinoncarbonsäure*, $C_6H_3(OH)_3 \cdot COOH$, bringt man eine Lsg. von 90 g Na-Dicarbonat in 200 g W. in einen durch ein Quecksilberventil verschlossenen Kolben, verdrängt die Luft durch CO_2 , läßt eine Lsg. von 25 g Oxyhydrochinon in 50 g W. einfließen, erwärmt unter Einleiten eines kräftigen CO_2 -Stromes $1\frac{1}{2}$ Stdn. und säuert mit Schwefelsäure an. Nadeln mit $\frac{1}{2}$ H_2O aus W., die bei 105° wasserfrei werden, sich bei 210° zu zers. beginnen u. bei 217—218° schm.; ll. in A., Aceton, verd. Essigsäure, h. W.; schwerer l. in Essigester; die gelbgrüne Lsg. in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen unter Entw. von SO_2 olivengrün; die wss. Lsg. färbt sich mit Barytwasser rot, mit $FeCl_3$ vorübergehend blau bis rot, bei Anwendung von viel $FeCl_3$ braun; Silbernitrat wird schon in der Kälte reduziert. — Triacetat, $C_6H_2(O \cdot COCH_3)_3 \cdot COOH$. Tafeln und Nadeln aus Bzl. oder Toluol; F. 162—163°; ll. in Aceton, Essigester, Chlf. — Die Reduktion des Oxyhydrochinons ergibt, wenn man zu einer Lsg. von 10 g Substanz in 100 g W. in der Siedehitze unter Durchleiten von Wasserstoff allmählich 250 g 3%iges Na-Amalgam fügt, ansäuert u. mit Chlf. ausschüttelt, *Dihydroresorcin*, $C_6H_2O_2$, während man der wss. Lsg. durch Essigester ein gelbes, dickes Öl, vielleicht ein Hydroderivat des Oxyhydrochinons, entziehen kann. Letzteres bildet sich ausschließlich, wenn man in der Kälte unter Durchleiten von CO_2 reduziert. Auch die Oxyhydrochinoncarbonsäure liefert bei der Reduktion Dihydroresorcin u. jenes gelbe

Öl. — Die B. des Dihydroresorcins aus dem Oxyhydrochimon ist analog der Umwandlung des Iretols, $C_6H_2(OH)_3^{2,4,6} \cdot COCH_3$, in Phloroglucin (TIEMANN, DE LAIRE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2026; C. 93. II. 821) u. verläuft vielleicht so, daß primär ein Dihydroderivat entsteht, welches dann H_2O abspaltet und Resorcin ergibt; letzteres geht schließlich in sein Dihydroderivat über. — *Pyrogallol* liefs sich unter den beim Dihydroresorcin innegehaltenen Bedingungen nicht reduzieren, während Phloroglucin nach W. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 357) in neutraler Lsg. sogar zum Hexahydroderivat reduzierbar ist. Bei einem Vers. der Reduktion im CO_2 -Strom lieferte das Pyrogallol zu etwa $\frac{1}{8}$ *Pyrogallolcarbonsäure*, $C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH + \frac{1}{2}H_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2837—42. 28/9. [10/8.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.)

STELZNER.

Alfred Einhorn u. Hermann Pfeiffer, *Über das Disalicylid*. Von den Anhydriden der Salicylsäure sind nur das Tetra- u. ein Polysalicylid in krystallisierter Form erhalten worden; das von H. SCHIFF (LIEBIG's Ann. 163. 220) beschriebene amorphe Salicylid, welches sich zwischen 195° u. 225° verflüssigen soll, ist nach den Ermittlungen der Vf. nicht einheitlich, sondern besteht im wesentlichen aus dem *Tetrasalicylid* von ANSCHÜTZ (LIEBIG's Ann. 273. 86). — Bei der Einw. von Phosgen auf Salicylsäure in Ggw. von Pyridin erhielten die Vf. an Stelle des erwarteten Salicylsäurechlorids, bezw. des β -Laktons der Salicylsäure (I.) zu höchstens 12% der angewandten Salicylsäure das *Disalicylid* (II.), während ein Gemenge von amorphen



Salicylsäureanhydriden das Hauptprod. der Rk. bildete. Prismatische Nadeln aus Chlf.; F. $200-201^\circ$, unzers. destillierbar; swl. in A., leichter in Bzl., Chlf., Eg.; wird von Alkalien erst bei längerer Einw. zers.; liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Phenol auf ca. 200° *Salol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot COOC_6H_5$, mit β -Naphтол das β -*Naphтол-salol* und mit Guajakol das *Guajakolsalol* (kompakte glänzende Kryställchen aus A.; F. 70°) — Analog wurden aus den Kresotiusäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$, das *o*-, *m*- u. *p*-*Dikresotid* (F. $231,5^\circ$, $207,5^\circ$, bezw. $243,5^\circ$), sowie aus α -*Oxyisobuttersäure*, *Mandelsäure* u. *Benzylsäure* die *dimolekularen Anhydride* mit den FF. $277,8^\circ$, 240° und 196° erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2951—53. 28/9. [14/8.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.)

STELZNER.

G. Mazzara u. P. Guarnieri, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Methyl-äthylester der Gallussäure*. (Vgl. Gaz. chim. ital. 31. I. 464; C. 1901. II. 346.) *Gallussäuremethylester*, bereitet nach BIETRIX, F. 193° , l. sich in W. bei 23° , wie 10,68:1000. Durch Behandlung mit Sulfurylchlorid in absol. Ä. werden je nach der Menge des Chlorids gewonnen: *Dichlorgallussäuremethylester*, $(OH)_3C_6Cl_2 \cdot CO_2CH_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, monokline Tafeln aus W., welcher wasserfrei bei $169-170^\circ$ schmilzt; oder *Monochlorgallussäuremethylester*, $(OH)_3C_6HCl \cdot CO_2CH_3 + H_2O$, gelbe Prismen aus W., welcher wasserfrei bei $159-160^\circ$ schm. Durch Einw. gleicher Moleküle Sulfurylchlorid und Gallussäureäthylester in absol. Ä. entsteht *Monochlorgallussäureäthylester*, $(OH)_3C_6HCl \cdot CO_2C_2H_5 + H_2O$. Nadeln aus W., welche wasserfrei bei $106-107^\circ$ schmelzen. Es krystallisieren also die Monochlorgallussäureester mit je ein H_2O , ebenso wie diejenigen Monochlor-*m*-oxybenzoate, welche das Chloratom zwischen Hydroxyl und Carboxyl enthalten. (Gaz. chim. ital. 31. II. 184—90. 22/9. [19/6.] Parma. Inst. d. chim. gen.)

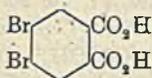
FROMM.

Matteo Spica, *Betrachtungen über den technischen Wert der Tanninsubstanzen und neue Methode zur Erkennung und Bestimmung der Gallussäure in denselben*. Lsgg., aus welchen alles assimilierbare Tannin durch Hautpulver niedergeschlagen

ist, und welche auch mit Gelatine keinen Nd. mehr liefern, nehmen oft Färbungen an. Vf. findet, daß diese Färbungen auf Kosten der Gallussäure dann zustandekommen, wenn die Lsgg. durch das Hautpulver alkalisch geworden sind, und wenn diese alkal. Lsgg. der oxydierenden Einw. der Luft ausgesetzt bleiben. Die so entstehenden Oxydationsprodd. der Gallussäure geben mit Bleioxydkali eine weinrote Lsg., eine Rk., welche mit reinem Tannin nicht eintritt. Auf diese Beobachtungen gründet Vf. den qualitativen wie den quantitativen Nachweis der Gallussäure neben Tannin. Die zu untersuchenden Fl. werden mit Bleioxydkali u. Luft (oder kleinen Mengen von Persulfat) geschüttelt und verdünnt. Das Auftreten einer roten Farbe ergibt den qualitativen Nachweis der Gallussäure, ihr kolorimetrischer Vergleich mit ebenso behandelten Fl. von bekanntem Gallussäuregehalt dient zur quantitativen Bestimmung. (Gaz. chim. ital. 31. II. 201—8. 22/9. [Juni.] Palermo. Chem. Lab. d. Kgl. Agr. Stat.)

FROMM.

O. Brück, *Zur Konstitution der Dibromphtalsäure*. Nach dem DRP. 50177 ist von JUVALTA aus Phtalsäureanhydrid und Brom bei Ggw. von 50—60%iger rauch. Schwefelsäure eine *Dibromphtalsäure*, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, erhalten worden, welche mit der von BLÜMLEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2485) durch Oxydation von Pentabrom- α -naphтол mit Salpetersäure erhaltenen S. identisch ist. Dem Vf. ist es gelungen, die Konstitution dieser S. aufzuklären. Durch Kalischmelze konnte er die S. in 4,5-Dioxyptalsäure überführen; andererseits konnte er die Dibromphtalsäure über das Dibromphtalimid, Dibromphtalimidin, Nitrosodibromphtalimidin, Dibromphtalid zur 4,5-Dibromtoluylsäure reduzieren. Die JUVALTA-BLÜMLEIN'sche S. ist daher 4,5-Dibromphtalsäure (s. nebenst. Formel).

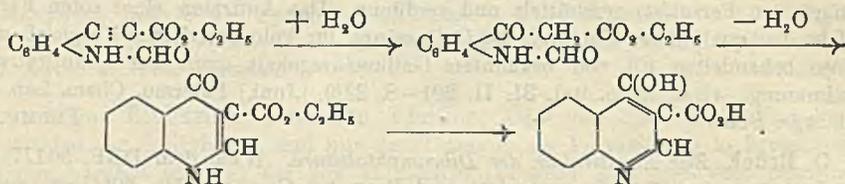


4,5-Dibromphtalsäuredimethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$. B. Durch Erhitzen des Ag-Salzes mit CH_3J oder durch Einleiten von HCl-Gas in die methylalkoh. Lsg. der Säure. Nadeln aus Holzgeist; F. 81—83°; wl. in Lg., sonst ll. — *Diäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2$. Nadeln aus A.; F. 63—65°. — *Monoäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$. B. Durch Erhitzen des Dibromphtalsäureanhydrids mit absolutem A. Nadeln; F. 147—149°; wl. in Lg., sonst ll. — *4,5-Dioxyptalsäure*, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$, schm. bei 175° unter Anhydridbildung. Die Identität der S. mit der von ROSSIN (Monatshefte f. Chemie 12. 493) u. von FREUND (LIEBIG's Ann. 271. 385) beschriebenen S. wurde krystallographisch festgestellt. — *4,5-Dibromphtalimid*, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{NH}$. B. Durch Erhitzen des NH_4 -Salzes des Dibromphtalsäuremonoäthylesters oder durch Einleiten von NH_3 in geschm. Dibromphtalsäureanhydrid. Nadeln aus A.; F. 242—244°; zwl. in Bzl., Ä., Chlf., unl. in Lg.; beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade entsteht Dibromphtalsäure. — *4,5-Dibromphtalimidin*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{ONBr}_2$. B. Aus dem Imid durch Reduktion mit Sn u. Salzsäure in A. Nadeln mit grünlichem Schimmer; F. 279—280°; hat keinen basischen Charakter; wl. in A., unl. in Ä. — *Nitroso-4,5-dibromphtalimidin*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Gepulvertes 4,5-Dibromphtalimidin wird in konz. Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gel., gepulvertes Natriumnitrit im Überschuss hinzugefügt und dann unter starker Kühlung mit W. versetzt. Gelbe Nadeln aus A.; F. 183—185°. — *4,5-Dibromphtalid*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$. B. Man löst 4,5-Dibromphtalimidin in h. verd. Natronlauge u. säuert dann mit Salzsäure an. Das Dibromphtalid sublimiert in weissen, bei 225—227° schm. Krystallen; zl. in h. A., Bzl., Chlf., swl. in Ä. und Lg. — *4,5-Dibromtoluylsäure*, $(\text{Br}_2)^{4,5}\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})$. B. Durch Erhitzen von Dibromphtalid in Eg.-Lsg. mit gelbem P und Jodwasserstoffsäure (D. 1,96). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2741—47. 28/9. [30/7.] Berlin. Technische Hochschule.)

PRAGER.

R. Camps, *Von der Amidophenylpropioisäure zur Kynurensäure und deren Verwandten*. Der Vf. hat in früheren Mitteilungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 3228;

Arch. der Pharm. 237. 659; C. 1900. I. 137. 426) gezeigt, daß sich gewisse Acidyl-derivate von o-Amidoverbb. der allgemeinen Form $C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ und $C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot R$ durch Kochen mit Natronlauge in α - und γ -Oxychinoline überführen lassen. Neuerdings wurde gefunden, daß die o-Amidophenylpropionsäure, die unter Wasseraufnahme in die hypothetische o-Amidobenzoylessigsäure übergeht, ebenfalls dieser Rk. folgt; durch Anwendung ihrer Formylverb. gelang es, die von LIEBIG im Hundeharn aufgefundene Kynurensäure darzustellen und deren Konstitution zu ermitteln. Die Synthese verläuft nach dem Schema:



Die Kynurensäure ist demnach 4-Oxy-3-chinolincarbonsäure, und die in einzelnen Handbüchern gebrauchte Bezeichnung α -Kynurensäure ist daher unberechtigt und durch den einfachen Ausdruck Kynurensäure zu ersetzen. Bei der Kondensation der Acetylverb. des o-Amidophenylpropionsäureesters beobachtete der Vf. die Entstehung einer α -methylirten Kynurensäure u. des α -Oxy- γ -methylchinolins (Lepidons). Die Kondensation von Formyl-o-amidoacetophenon, $C_6H_4(NH \cdot CHO) \cdot CO \cdot CH_3$, führte zum Kynurin, wodurch dessen Konstitution als γ -Oxychinolin neuerdings bestätigt wird. Durch Erhitzen von o-Amidoacetophenon mit Oxalsäureester erhielt der Vf. die Verb. $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die Kondensation derselben vollzieht sich nach dem Schema:

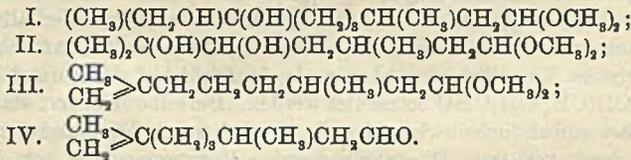


Die so entstehende 4-Oxy-2-chinolincarbonsäure liefert zwar ebenso wie die Kynurensäure beim Erhitzen Kynurin, erweist sich aber durch ihre sonstigen Eigenschaften als verschieden von dieser.

Formyl-o-amidoacetophenon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$, entsteht zu 83% der Theorie, wenn o-Amidoacetophenon und Ameisensäure ganz kurze Zeit — 5 bis 10 Minuten — gekocht werden; es krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 79°. — *Kynurin*, C_8H_7ON . B. Eine kochende Lsg. von 14 g Formyl-o-amidoacetophenon in 90 ccm A. und 1 l W. wird nach Zusatz von 6 g NaOH, gelöst in 20 ccm W., 3 Stdn. am Rückflusfkühler im Sieden erhalten. Prismatische Krystalle; F. 201°; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. blutrot. — *Verbindung* $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Man erhitzt 8,2 g o-Amidoacetophenon und 4,5 g Oxalsäureester $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150—160°; Ausbeute 4,2 g. Seideglänzende Nadeln aus A., F. 128°; wl. in W., k. Ä. und Lg., sonst ll. Liefert beim Kochen mit wss.-alkoh. Natronlauge 4-Oxychinolin-2-carbonsäure, $C_8H_7N(OH) \cdot CO_2H$. Diese S. krystallisiert aus 40%ig. Essigsäure in verfilzten Nadeln, welche bei 290° unter Aufschäumen schm.; sie ist in W. und organischen Mitteln wl.; beim Erhitzen spaltet sie CO_2 ab unter B. von Kynurin. — *Formyl-o-amidophenylpropionsäureester*, $HCO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, entsteht bei mehrstündigem Stehen von Amidophenylpropionsäureester und wasserfreier Ameisensäure in äther. Lsg.; man saugt nach 6—8 Stdn. von einem in Nadeln ausgeschiedenen Nebenprod. ab und fügt zu dem äther. Filtrat W. Die Formylverb. krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 83°; außer in W. und in Lg. ist sie ll. Beim Kochen mit wss.-alkoh. Kalilauge entsteht Kynurensäure, $C_{10}H_7O_3N$. Letztere krystallisiert aus einem Gemisch von 40%iger heißer Essigsäure u. Salzsäure in silberglänzenden Nadeln, die bei 266—267° unter Aufschäumen schm. — *Acetyl-o-amido-*

phenylpropiolsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} + \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Bei gelindem Erwärmen des Amidoesters mit der 6–8-fachen Menge Essigsäureanhydrid. Nadeln; F. 124°; ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2703–18. 28/9. [5/8.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) PRAGER.

C. Harries und O. Schauwecker, *Über die Konstitution des Citronellals*. Der bereits kurz erwähnte (S. 188) *Glykol des Citronellalacetals*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2$, zerfällt bei weiterer Oxydation nicht in den Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure, resp. dessen Acetal und Aceton, vielmehr ist derselbe gegen KMnO_4 äußerst stabil, liefert aber mit Chromsäure und Eg. eine Reihe neuer Prodd., deren B. besser mit der Formel I. als mit II. in Einklang zu bringen ist. Danach erscheint der Glykol als das direkte Oxydationsprod. eines Citronellalacetals der Formel III. und das Citronellal selbst, da man bei der Acetalisierung eine Umlagerung der Doppelbindung anzunehmen keine Veranlassung hat, als entsprechend der Formel IV. Für diese



Auffassung spricht auch der Umstand, daß bei der Oxydation mit KMnO_4 in Acetonlsg. der Glykol als Hauptprod. entsteht, und die anderen Oxydationsprodd. zurückgedrängt werden. Vf. erklären diese Erscheinung in der Weise, daß die bei Verwendung von wss. KMnO_4 entstehende KOH im Augenblick der Oxydation die Doppelbindung verschiebt, während in Acetonlsg. eine derartige Umlagerung verhütet wird. Beim Schütteln mit Alkali allein bleibt Citronellalacetal unverändert.

Experimenteller Teil. Das aus käuflichem Citronellal nach der CLAISEN'schen Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1010; C. 98. I. 1225) bereitete Citronellalacetal drehte bei 31° u. Natriumlicht im Zehnzentimeterrohr die Ebene des polarisierten Lichts um +0,55°. — Oxydation des Citronellalacetals mit KMnO_4 in Acetonlösung. *Dioxydihydrocitronellaldimethylacetal*, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (Formel I.). B. Zu 10 g Citronellalacetal läßt man unter gutem Rühren mit einer Turbine bei 20° allmählich aus einem Tropftrichter eine Lsg. von 10 g KMnO_4 in 10–20 ccm W. u. 250–300 ccm Aceton zufließen. Nach 1–2 Stdn. wird die abgesaugte, mit Aceton und h. W. gewaschene Lsg. mit CO_2 gesättigt, im Vakuum bei 40–50° eingengt, mit Ä. mehrfach ausgeschüttelt und nach dem Trocknen im Vakuum fraktioniert (Ausbeute an Glykol bis zu 80%). Farbloses, zähflüssiges Öl von schwachem Citronellalgeruch, D_{20}^{25} 1,0053, K_p 151–153°, ll. in den üblichen Solvenzien, mit W. nicht in jedem Verhältnis mischbar; reduziert FEHLING'sche Lsg. selbst beim Kochen nicht. Der aus der wss. Lsg. des Acetals durch Kochen mit einem Tropfen HCl abgeschiedene freie *Dioxyaldehyd* von etwas stechendem Geruch, K_p 152–154°, ca. 158 bis 162°, zers. sich leicht; reduziert FEHLING'sche Lsg. beim Erhitzen.

Oxydation des Dioxydihydrocitronellaldimethylacetals mit Chromsäure. Bei Verwendung der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure (8,5 g derselben in 300 ccm Eg. auf 30 g Acetal) entstand hauptsächlich der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, bei der 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge dagegen (eine Lsg. von 20 g Chromsäure in 500 g Eg. auf 25 g Acetal) der Körper $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$, der darnach sich auf Kosten des ersteren zu bilden scheint. In beiden Fällen wurde das Rk.-Gemisch, wenn die Lsg. eine rein grüne Farbe angenommen, von überschüssigem Eg. im Vakuum befreit, mit Ä. tüchtig durchgекnetet, abfiltriert, mit CaCO_3 und W. behufs Neutralisation durchgeschüttelt und schliesslich nach dem Trocknen in zwei Fraktionen, K_p 100–130° und 130–150°, zerlegt. Der Körper

$C_9H_{16}O_2$, ein Ketoaldehyd, aus dem zunächst gebildeten Oxydationsprod. $C_{10}H_{18}O_3$ unter Eliminierung eines Kohlenstoffatoms entstanden, kann nur die Konstitution eines *3-Methyloktanon-7-als*, $CH_3CO(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2CHO$, besitzen. Derselbe ist ein dickliches, gelblich gefärbtes Öl von stechend bittermandelartigem Geruch, $K_{P_{10}}=117$. 115—118°, mit A. und Ä. in jedem Verhältnis mischbar, unl. in W., flüchtig mit Wasserdämpfen, unl. in NaOH; giebt mit fuchsinschwefiger S. die Aldehydrk.; reduziert in der Wärme FEHLING'sche Lsg. Liefert mit Phenylhydrazinacetat und p-Bromphenylhydrazin ölige *Hydraxone* und mit Semicarbazid anscheinend ein *Disemicarboxon*, aus Methylalkohol und W. weiße Blätter, F. 244—245°. In geringen Mengen scheint neben diesem Ketoaldehyd gleichzeitig sein *Acetal*, $C_{11}H_{22}O_3$, $K_{P_{14}}=130$ —135°, zu entstehen, das fuchsinschwefige S. erst nach einigem Stehen rötet und FEHLING'sche Lsg. erst nach erfolgter Verseifung und Rückbildung des entsprechenden Ketoaldehyds reduzierte. Mit essigsauerm Phenylhydrazin giebt dieses Acetal ein öliges *Hydraxon*. Der Aldehyd, $C_{10}H_{18}O_2$, dickes, farbloses Öl von angenehmem Geruch, $K_{P_{10}}=138$ —140°, unl. in W., mit A. und Ä. in jedem Verhältnis mischbar, kann bei seinem verhältnismäßig niedrigen Kp. u. bei seinem Zusammenhang mit dem eben beschriebenen Ketoaldehyd wohl nur als ein *Dialdehyd* der Formel $(CH_3)(CHO) \cdot C(OH)(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2CHO$ betrachtet werden. Derselbe reduziert stark FEHLING'sche Lsg., rötet sofort fuchsinschwefige S. u. wird durch Mineralsäuren u. Alkalien polymerisiert, bezw. verharzt. Die entsprechenden *Hydraxone*, bezw. sein *Semicarboxon* sind dicke Öle. — Zum Schluss weisen Vff. darauf hin, daß die dem Citronellal verwandten Verb. wie *Methylheptenon*, *Citral*, *Linalool*, höchst wahrscheinlich auch die Atomgruppierung $(CH_2)(CH_2 :)C$ enthalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2981—91. 28/9. [14/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.)

ROTH.

Schimmel & Co., Ätherische Öle. *Ceyloncardamomenöl*. Die Firma destilliert dieses Öl nicht mehr aus den Samen u. Schalen von *Elettaria Cardamomum* var. β , sondern aus den Samen einer anderen von Ceylon in den Handel kommenden Art. $D^{15} = 0,9336$, $[\alpha]_D = +24^{\circ}15'$, Verseifungszahl 109, l. in 3 Tln. 70% ig. A.

Bergamottöl. Nach einer Broschüre von GULLI: „Über die Verseifung bei der Analyse des Bergamottöles“, soll neuerdings dieses Öl auch mit Terpentinöl, durch welches man einen Strom HCl hat durchstreichen lassen, verfälscht werden. Das Terpentinöl soll hierdurch eine 18—20% Linalylacetat entsprechende Verseifungszahl geben und bei einem Zusatz von 5—10% die Konstanten des Bergamottöles nicht merklich verändern.

Eucalyptusöle. BAKER (Proc. Linn. Soc. of N. S. Wales 1900. II. 303) beschreibt einige neue Öle: 1. Öl von *Eucalyptus delegatensis*, $D^{15} = 0,8602$, $[\alpha]_D = -68,12^{\circ}$, besteht hauptsächlich aus l-Phellandren. 2. Öl von *Eucalyptus intertexta*, $D^{15} = 0,9078$, $[\alpha]_D = +10,7^{\circ}$, enthält ca. 37% Cineol u. reichliche Mengen d-Pinen. 3. Öl von *Eucalyptus Morrisii*, $D^{15} = 0,9097$, $[\alpha]_D = +6,7^{\circ}$, besteht hauptsächlich aus d-Pinen und Cineol (50—60%). 4. Öl von *Eucalyptus viridis*, $D^{15} = 0,9006$, $[\alpha]_D = -8,90^{\circ}$, enthält wenig Cineol, l-Pinen und Cuminaldehyd(?). 5. Öl von *Eucalyptus vitrea*, $D^{15} = 0,886$, $[\alpha]_D = -33,92^{\circ}$, enthält 20—26% Cineol, Citral und viel Phellandren. — PARRY (Chemist and Druggist 58. 588) giebt für das Öl von *Eucalyptus melliodora*, $D^{15} = 0,917$, $[\alpha]_D = -0^{\circ}37'$ u. ca. 50% Cineolgehalt an. — Der cuminaldehydartige Geruch mancher *Eucalyptus*öle rührt nach SMITH (Journ. and Proc. of the Royal Soc. of N. S. Wales 34. [1900]) von einem anderen ähnlich riechenden Aldehyd, dem *Aromadendral* her. Derselbe wurde durch Ausschütteln der über 195° sd. Anteile des Öles von *Eucalyptus hemiphloia* mit $NaHSO_3$ -Lsg. gewonnen (Ausbeute 3,3%), $D^{15} = 0,9478$, $[\alpha]_D^{22} = -49,19^{\circ}$, Kp. 210° (Zers.), Zus. $C_{10}H_{14}O$. *Oxim*, F. 84°, Phenylhydrazon, F. 105° (Zers.), *Aromadendrylnaphthocinchoninsäure*, F. 247°. Das *Aromadendral* wird mit Chromsäuregemisch zu einer Säure, $C_{10}H_{14}O_3$, F. 110°

mit alkal. Permanganatlsg. zu einer Säure vom F. 259—260°, welche beim Erhitzen in ein Anhydrid vom F. 152° übergeht, und wahrscheinlich zu Cineol (?) oxydiert.

Ingweröl. SCHREINER u. KREMERS (Pharm. Archives 4. 63) fanden für das von v. SODEN u. ROJAHN isolierte *Zingiberen* (Pharm. Ztg. 45. 414; C. 1900. II. 97) Kp_{32} . 160—161°, D^{20} . 0,8731, $[\alpha]_D = -73,38^\circ$, $n_D = 1,49399$ u. stellten ein Zingiberenchlorhydrat, F. 168°, Zingiberennitrosit, F. 97°, Zingiberennitrosat, F. 86—88° und Zingiberennitrosochlorid, F. 97°, dar.

Mandarinenöl enthält außer seinem Hauptbestandteil d-Limonen noch geringe Mengen Dipenten, Decylaldehyd, Nonylaldehyd, Linalool, Terpeneol und Methyl-anthranilsäuremethylester. Die Firma bringt ein künstliches Öl in den Handel.

Orangenblütenöl (Neroliöl) französisches. Eine Anzahl von JEAN GRAS in Cannes unters. Öle diesjähriger Ernte zeigte folgende Konstanten: D^{15} . 0,873—0,876, $[\alpha]_D^{22} = +4^\circ 28'$ bis $+7^\circ$, Verseifungszahl 31—41, Löslichkeit in 2 Vol. 75%ig. A. bei 24°, Ausbeute 0,870—1,500 kg Öl für 1000 kg Blüten.

Pfefferöl. SCHREINER u. KREMERS (Pharm. Archives 4. 61) wiesen ein dem Caryophyllen ähnliches Sesquiterpen in dem Öl nach, dessen Nitrosit bei 43° schm.

Ruutenöl. Der die blaue Fluoreszenz des Öles bedingende Körper ist Methyl-anthranilsäuremethylester.

Ylang-Ylangöl. In dem Öl wurden Isoeugenol u. Salicylsäure neu aufgefunden. Salicylsäure und die in dem Öl enthaltene Benzoësäure sind teils an CH_3OH , teils an Benzylalkohol gebunden (Ester). Außerdem scheint das Öl Kreosol u. ein Keton (Kp . 145.—148°) zu enthalten. — *Canangaöl* enthält gleichfalls Salicylsäure, *Pinen* ($[\alpha]_D = +16^\circ 20'$) und obiges Keton.

Öl von *Monarda fistulosa* (wild bergamott oil) enthält nach BRANDEL u. KREMERS (Pharm. Review 19. 200 u. 244) *Thymochinon* und Thymohydrochinon; beiden Bestandteilen, bezw. dem aus ihnen entstandenen Chinhydrin soll das Öl seine Färbung verdanken. (Geschäftsbericht. Oktober 1901.)
v. SODEN.

C. Harries, *Über das Verhalten des Kautschuks gegen salpetrige Säure.* (Vorläufige Mitteilung.) Die durch Einw. von roher HNO_2 auf Kautschuk entstehende gelbe M. erwies sich als ein saures, stickstoffhaltiges Derivat des Kautschuks. Zu ihrer Darst. behandelte Vf. eine Lsg. von westafrikanischem Kautschuk in Lg. mit einem kräftigen Strom von aus Arsenik und Salpetersäure entwickelter salpetriger Säure. Die zuerst kolloidal sich abscheidende M. erstarrt bald zu einem goldgelben, blätterigen Prod., das sich leicht abfiltrieren läßt, ll. in Essigester ist, aus dieser Lsg. durch Ä. körnig gefällt wird, bei 95—100° zusammensintert und bei ca. 135° sich unter starkem Schäumen zersetzt. Ll. in verd. Alkali, wird es daraus durch SS. anscheinend unzers. wieder ausgefällt. Den Analysen nach ist es eher ein Polynitrosat als ein Polynitrosit des Kautschuks, doch liefs sich auch durch Molekulargewichtsbestimmungen bisher die nähere Zus. dieses Körpers nicht ermitteln. Derselbe entsteht auch, wenn man Kautschuk nach 24-stündigem Aufquellen in Lg. mit HNO_2 unter energischem Durchkneten so lange behandelt, bis eine abfiltrierte Probe sich fast ganz in Essigester und verd. Alkalien löst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2991—92. 28/9. [14/8.])
ROTH.

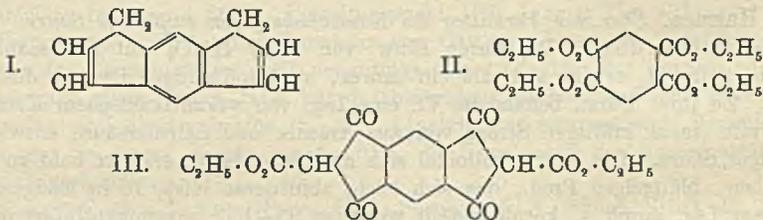
Giacomo Ponzio, *Über Phenyldinitromethan.* Von den primären Dinitrokohlenstoffen, $R \cdot CH(N_2O_2)$, sind bisher nur die Glieder der Fetreihe bekannt, welche flüssig und wenig beständig sind. Vf. hat schon früher (J. pr. Chem. [2] 62. 543; C. 1901. I. 259) versucht durch Einw. von Stickstofftetroxyd auf Benzilmonoxim zu aromatisch substituiertem Dinitromethan zu kommen, indes ohne den gewünschten Erfolg. In der vorliegenden Arbeit erreicht Vf. jedoch das gesteckte Ziel durch Einw. von Stickstofftetroxyd auf des Monoxim des Acetylbenzoyls (Isonitrosomethyl-

benzylketon), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die letztere Substanz, nach der Vorschrift von KOLBE bereitet, wird in absol. Ä. mit der berechneten Menge von Stickstofftetroxyd versetzt und nach der Beendigung der Gasentwicklung so lange mit Pottaschelsg. geschüttelt, als sich die letztere noch gelb färbt. Im Äther verbleibt etwas Acetylbenzoyl, welches in Form seines Dioxims, F. 233°, identifiziert wird. Aus der alkal. Lsg. wird durch verd. HCl Phenyldinitromethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{N}_2\text{O}_4)$, weiße Prismen aus PAe., F. 79°, l. in h. W., flüchtig mit Dampf, l. in Alkalien mit gelber Farbe, beständig gegen verd. SS. gefällt. Das Phenyldinitromethan hat einfaches Molekulargewicht, liefert sowohl beim Erhitzen auf 130°, als auch bei der Einw. von Eg. und Zinkstaub Benzaldehyd.

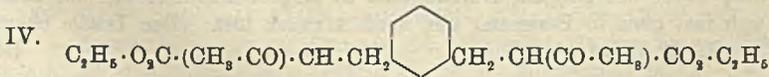
Salze: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CK}(\text{N}_2\text{O}_4)$, wl. in A., explodiert beim Erwärmen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CAG}(\text{N}_2\text{O}_4)$, gelbbraune Prismen, l. in sd. W. Eine Bestimmung der NO_2 -Gruppe nach LIMPRICHT ergibt sowohl bei dem Phenyldinitromethan, als auch bei seinem Kalisalz nur eine Nitrogruppe. (Gaz. chim. ital. 31. II. 133—38. 22/9. [17/5.] Turin. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

O. Boudouard, *Über die Verbrennungserscheinungen in den Öfen der Industrie.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 833—40. 5/10. — C. 1901. II. 754.) HESSE.

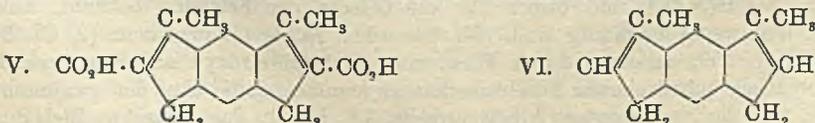
Fritz Ephraim, *Synthese von Indacenderivaten.* In der Absicht, zu Derivaten des Indacens (Formel I.) zu gelangen, brachte der Vf. Pyromellithsäureester (Formel II.) mit Natrium und Essigester zur Rk. Es bildet sich hierbei nach der Rk. von WISLICENUS u. KÖTZLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 593; LIEBIG's Ann. 246. 347; 252. 72) Tetraketohydrindacendicarbonsäureester (Formel III). Beim Erwärmen dieses Körpers mit schwefelsäurehaltigem W. erfolgt zwar Verseifung u. CO_2 -Abspaltung; man erhält aber nicht Tetraketohydrindacen als Reaktionsprod., sondern ein in Alkali mit tiefblauer Farbe l. Prod., dessen Konst. vielleicht dem aus Diketohydrinden entstehenden Biindon analog ist.



Da zahlreiche Derivate der Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure beim Lösen in Schwefelsäure unter W.-Abspaltung in Indonderivate übergehen, so untersuchte der Vf. ferner eine Anzahl von Phenylendiakrylsäuren und Phenylendipropionsäuren auf ihr Verhalten zu Schwefelsäure. Die Synthese von Indacenderivaten gelang aber nur beim m-Xylylendiacetessigester (Formel IV.), aus welchem die Dimethylindacendi-



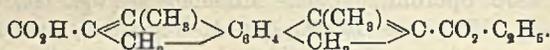
carbonsäure (Formel V.) und das Dimethylindacen (Formel VI.) gewonnen wurden.



Tetraketohydrindacendicarbonsäurediäthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$. B. Man erhitzt 2 g

Pyromellithsäureester, $C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$ mit 0,5 g Natriumdraht auf dem Wasserbade und giebt innerhalb 2 Stdn. 2 g Essigester hinzu. Rotes Pulver, unl. in W. u. Ä.; verkohlt beim Erhitzen ohne zu schm.

p-Phenylendiakrylsäure, $C_6H_4(CH : CH \cdot CO_2H)_2$. B. Man erhitzt 10 g Terephthaldehyd mit 20 g Na-Acetat u. 15 g Essigsäureanhydrid 7 Stdn. auf 150° , fügt nochmals 15 g Anhydrid hinzu u. erhitzt weitere 12 Stdn. auf 150° . Das Reaktionsprod. enthält aufer der Phenylendiakrylsäure auch p-Aldehydzimmtsäure, $CHO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot H$, welche von ersterer durch ihre Löslichkeit in Eg. getrennt werden kann. Die p-Phenylendiakrylsäure löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Indonbildung auf; die Lsg. ist kirschrot gefärbt. — *p-Aldehydzimmtsäuremethylester*, $CHO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Viereckige Krystalle aus Ä., F. $82-83^\circ$. — *Tetrabrom-p-phenylendipropionsäure*, $C_6H_4(CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H)_2$. Nadeln aus Methylalkohol. F. gegen 251° . Löst sich in konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen unter Zers.; Indonbildung findet nicht statt. — *p-Phenylendibromäthylen*, $C_6H_4(CH : CHBr)_2$. B. Bei der Einw. von Sodalsg. auf Tetrabrom-p-phenylendipropions. Nadeln aus A.; F. 135° . — *p-Xylylendichlormalonsäure*, $C_6H_4[CH_2 \cdot CCl(CO_2H)]_2$. B. Aus dem Tetraäthylester (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 33) durch Verseifung. F. 179° (Zers.); ll. in W., A., Ä. Bei Einw. warmer Schwefelsäure entsteht *p-Phenylendichlorpropionsäure*, $C_6H_4(CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H)_2$. Diese S. schm. bei 165° ; sie ist in A. u. W. l.; swl. in Bzl., unl. in CCl_4 ; Indonbildung zeigt sie nicht. — *p-Xylylendimethylmalonsäure*, $C_6H_4[CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)]_2$. B. Der Äthylester entsteht aus Xylylendimalonsäureester, Natriumäthylat u. CH_3J ; man verseift den *Tetraäthylester*, $C_{24}H_{34}O_8$ (Nadeln, F. 75°) mit alkoh. Kali; die freie S. bildet ein Öl. Erhitzt man sie mit W. auf 175° , so entsteht *p-Phenylendisobuttersäure*, $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(CH_3)(CO_2H)]_2$ (F. 169° ; ll. in A. u. Ä.). *m-Xylyldiacetessigester*, $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. B. Man löst 3,5 g Na in absol. A., giebt 17,1 g Acetessigester hinzu u. vermischt allmählich mit einer alkoh. Lsg. von 20 g m-Xylylenbromid. Aromatisch riechendes Öl. Beim Erhitzen im Vakuum verwandelt sich die Verb. in einen Körper, der sich in Bzl. u. Ä. löst, in A. unl. ist u. durch 80%ige Schwefelsäure in eine (von Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester verschiedene) *Verbindung*, $C_{18}H_{18}O_4$, verwandelt wird. — *Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester*:

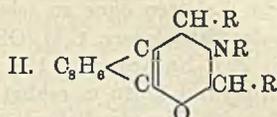
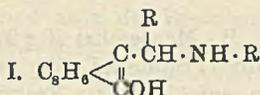


B. Aus m-Xylyldiacetessigester u. 80%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Nadeln; F. $165-166^\circ$; swl. in W.; unl. in Bzl., l. in A., Ä., Eg. Die durch Verseifung entstehende *Dimethylindacendicarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_4$, bildet ein gelbbraunes, in A. u. Eg. l. Pulver, dessen F. über 300° liegt (beim Erhitzen spaltet die S. CO_2 ab, u. es destilliert *Dimethylindacen*, $C_{14}H_{14}$, als gelbliches Öl, dessen Geruch gleichzeitig an Inden und Kresol erinnert. — *Dimethylindacendicarbonsäureretetabromid*, $C_{16}H_{14}O_4Br_4$. Krystallpulver; schm. bei 300° noch nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2779—94. 28/9. [6/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.)

PRAGER.

Mario Betti, *Allgemeine Kondensationsreaktion zwischen β -Naphthol, Aldehyden und Aminen*. (III. Mitteilung. Vergl. Gaz. chim. ital. 31. I. 377; C. 1901. II. 347). Vf. hat früher gezeigt, dafs bei der in der Überschrift genannten Rk. Naphtoxazinverb. entstehen, und variiert in der vorliegenden Mitteilung die Amine. Bei dieser Gelegenheit gelingt es, speziell bei der Verwendung von Benzylamin u. Amylamin, ein erstes Zwischenprod. zu fassen, welches sich in den genannten Fällen wegen seiner Schwerlöslichkeit ausscheidet. Die gesamte Rk. verläuft demnach in drei Phasen. Zunächst vereinigen sich Aldehyd u. Amin unter Abspaltung von W. Das so gebildete Aldehydamin $R \cdot CH : N \cdot R$ wird an β -Naphthol addiert, zur Verbindung I, u.

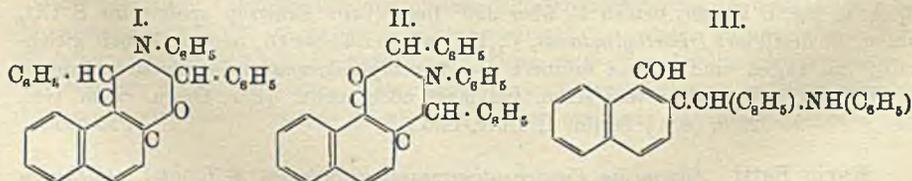
letztere reagiert endlich mit einem weiteren Molekül Aldehyd, unter Abspaltung von W. und unter B. des Naphtoxazins II.



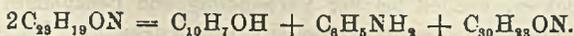
Die Rkk. verlaufen in alkoh. Lsgg. ohne künstliche Erwärmung. Bei allen Rkk. wird β -Naphtol und Benzaldehyd verwendet, nur das Amin wird variiert. Bei Verwendung von *p*-Toluidin entsteht β -Naphtoxazinbenzal-*p*-toluidin (*1,3*-Diphenyl-2-tolyl-4,2- β -naphthioxazin), $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{ON}$, weißes Pulver aus Bzn. durch Lg., F. 205°, welches von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen wird. Bei Verwendung von Benzylamin entstehen zwei Prodd.: unl. in 90%igem A. ist β -Naphtoxazinbenzalbenzylamin (*1,3*-Diphenyl-2-benzyl-4,2- β -naphthioxazin), $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{ON}$, weißes Pulver aus Bzn. durch Lg., F. 187°, welches durch Essigsäureanhydrid in die *Monoacetylverbindung* $\text{C}_{31}\text{H}_{24}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{ON}$, F. 190° übergeführt wird; l. in 90%igem A. ist β -Naphtolbenzalbenzylamin, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ON}$ (vgl. Formel II), Nadeln aus A., F. 145°, welches durch Essigsäureanhydrid in die *Diacetylverbindung* $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$, F. 166°, und durch Benzaldehyd in das eben erwähnte β -Naphtoxazinbenzalbenzylamin übergeführt wird. Bei Verwendung von Amylamin entstehen gleichfalls zwei analoge Prodd., welche sehr schwer zu trennen sind, nämlich β -Naphtoxazinbenzalamylin (*1,3*-Diphenyl-2-amyl-4,2- β -naphthioxazin), $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{ON}$, rhomboedrische Krystalle aus Bzn. durch Lg., F. 141°, welches durch Essigsäureanhydrid nicht angegriffen wird, und β -Naphtolbenzalamylin, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}$, Nadeln aus A., F. 120°. Bei Verwendung von Äthylamin entsteht β -Naphtoxazinbenzaläthylamin (*1,3*-Diphenyl-2-äthyl-4,2- β -naphthioxazin), $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ON}$, Schuppen aus A., F. 146°. Bei Verwendung von Methylamin endlich erhält man β -Naphtoxazinbenzalmethylamin (*1,3*-Diphenyl-2-methyl-4,2- β -naphthioxazin), $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{ON}$, Nadeln aus A., F. 137°. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 170—84. 22/9. [25/5]. Florenz. Istit. d. stud. sup.)

FROMM.

Mario Betti, *Über die Addition von Aldehydaminbasen an die Naphtole.* (Mitbearbeitet von Cesare Speroni.) (Zweite Mitteilung.) (Vgl. Gaz. chim. ital. **30**. II. 301; C. 1900. II. 1178.) Die Addition-prodd., welche aus Benzalanilin und den Naphtolen entstehen, reagieren mit Benzaldehyd unter B. von Oxazinderivaten. So entsteht aus der β -Naphtolverb. β -Naphtoxazinbenzalanilin (I.) und aus der α -Naphtolverb. α -Naphtoxazinbenzalanilin (II.). Durch die letztere Rk. wird für Benzalanil- α -naphtol die Formel III. erwiesen.

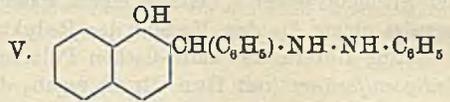
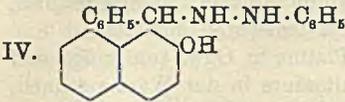


β -Naphtoxazinbenzalanilin (I.), F. 200°, unl. in A., entsteht aus Benzalanil- β -naphtol und Benzaldehyd, entsteht auch durch Einw. von Eg. auf Benzalanil- β -naphtol unter Abspaltung von Naphtol und Anilin nach der Gleichung:



α -Naphtoxazinbenzalanilin (II.), F. 156—171°, entsteht aus Benzalanil α -naphtol (III.) und Benzaldehyd, kann aber nicht wie die isomere Verb. mit Hilfe von Eg. gewonnen werden. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf die Benzalanilnaphtole

wird aus den letzteren der Anilinrest zu Gunsten des Phenylhydrazinrests verdrängt. So entstehen *Benzalphenylhydrazin-β-naphtol* (IV.), weiße Nadeln aus A., F. 161°, und

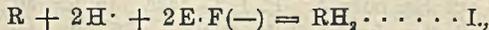


Benzalphenylhydrazin-α-naphtol (V.), weiße Nadeln aus A., F. 156°. (Gaz. chim. ital. 31. II. 191—200. 22/9. [26/6.] Florenz. Istit. d. stud. sup.) FROMM.

Ed. Lippmann und Isidor Pollak, *Über die Darstellung des Anthraphenons*. Das frühere Verf. (LIPPMANN, KEPPICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 3086; C. 1900. II. 1242) läßt sich wesentlich verbessern, wenn man das AlCl_3 durch ZnCl_2 ersetzt. 190 g blaustichiges Anthracen werden in 1900 g CS_2 suspendiert, 200 g Benzoylchlorid hinzugefügt und nach Zusatz von 5 g Zinkstaub ca. 480 Stdn. gekocht, bis die HCl-Entw. aufhört. Dann wird der CS_2 abdestilliert, den Rückstand mit Natronlauge gekocht, mit W. gewaschen, getrocknet und aus Xylol umkrystallisiert. Ausbeute an *Anthraphenon* (*ms-Benzoylanthracen*; hellgelbe Krystalle; F. 148°) = 78% der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2766. 28/9. [2/8.] Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

Ed. Lippmann u. Isidor Pollak, *Über die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anthracen*. Von unverd. sd. Schwefelchlorür wird Anthracen sehr heftig angegriffen und größtenteils verharzt; suspendiert man den KW-stoff jedoch in Bzn. und trägt allmählich eine Bzn.-Lsg. von 2 Mol.-Gew. des Chlorürs ein, so entwickelt sich HCl; unterbricht man das Erwärmen, sobald das Anthracen gel. ist, verdampft das Lösungsmittel und extrahiert den Rückstand mit Bzl., so hinterbleibt *meso-Anthracendithiochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_8 \cdot \text{S}(\text{S}) \cdot \text{Cl}$, als swl. hellgelbe Krystallm. vom F. 212°, die von Chromsäure in Eg. zu Anthrachinon, HCl u. H_2SO_4 oxydiert wird. Die Reduktion mit Zinkstaub in Eg. führt zu einer Cl- u. S-haltigen, in Alkalien mit orangeroter Farbe l. Substanz, welche vielleicht ein Merkaptan, $\text{C}_{14}\text{H}_8 \cdot \text{SH}(\text{SH}) \cdot \text{Cl}$, ist. — Läßt man das S_2Cl_2 auf Anthracen bis zur Beendigung der HCl-Entw. einwirken, wozu bei 50 g KW-stoff ca. 200 Stunden erforderlich sind, so bildet sich unter Schwefelabscheidung *β-(ms-ms')Dichloranthracen*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2$, vom F. 209°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2767—69. 28/9. [2/8.] Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

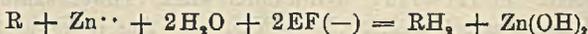
F. Haber, *Bemerkungen zur Richtigstellung der Ausführungen des Herrn Binz*. Gegenüber den Ausführungen von BINZ (S. 427) setzt Vf. seine Theorie der *elektrolytischen Reduktion* auseinander. Die einfachste Formulierung der Vorgänge ist:



wobei F die elektrochemische Grundzahl (96540 Coulomb) und E das Kathodenpotential ist. Ist der Elektrolyt eine Alkalilsg., so hat man die Gleichung:



die sich aber durch Streichung der gleichen Glieder und mit Berücksichtigung, daß $\text{OH}' + \text{H} \cdot = \text{H}_2\text{O}$ ist, in I. überführen läßt. Dasselbe ist der Fall, wenn Zinkionen in der Fl. sind, denn von:

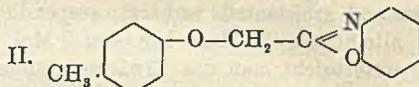
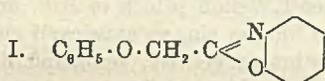


kommt man mit $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn} \cdot\cdot + 2\text{OH}''$ auf I. zurück. Entscheidend für den Verlauf der Reduktionsvorgänge ist immer das E. Der starke Unterschied bei Verwendung verschiedener Kathoden steht im Zusammenhang mit dem verschieden frühen Auftreten von gasförmigem Wasserstoff. Daß an Zinkkathoden, oder wenn überhaupt Zink in der Fl. ist, der Wasserstoff erst spät entwickelt wird (die sogenannte

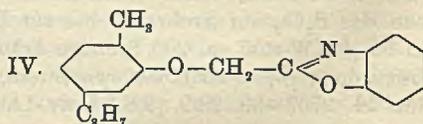
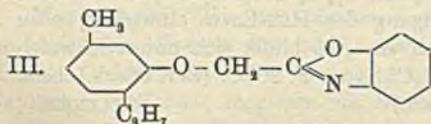
„Überspannung“ des Zinks), bedingt die günstige Wirkung dieses Metalls bei elektrolytischen Reduktionen. — Bei den Verss. von BINZ vermifst Vf. die Angabe der Stromausbeuten. Dafs in einem wasserfreien Medium Zink mit Indigo reagiert, beweist nichts für den Verlauf der Reduktion in einem ionisierten Medium.

Eine Unters. der kathodischen Polarisation des Platins in Ggw. von *Indigo* und *Indigosulfosäure* (mit RUD. RUSS) ergab, dafs die Sulfosäure in der Wärme schnell, in der Kälte langsam nach Gleichung I. reduziert wird, das unl. Indigo dagegen fast gar nicht. (J. pr. Chem. [2] 64. 289–93. 16/9. [Aug.] Karlsruhe.) RASSOW.

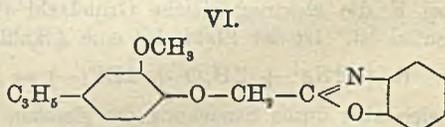
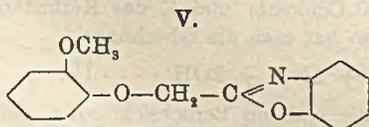
Georg Cohn, *Kondensationsprodukte der Phenoxacetsäuren mit o-Amidophenol*. Analog den o-Diaminen (s. J. pr. Chem. [2] 63. 188; C. 1901. I. 899) verbindet sich *o-Amidophenol* beim Verschmelzen mit *Phenoxacetsäuren* bei 170°. Die in Bzl. wl. Prodd. werden durch Auskochen mit diesem Mittel gereinigt; die nebenher gebildeten Farbstoffe entfernt man durch Zusatz von Zinkstaub und Salzsäure zur Aceton-Ätherlsg. Die gebildeten μ -*Phenoxymethylbenzoxazol* (I.) sind in Alkali l. unter Aufspaltung zu Amidophenolen, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, beim Ansäuern der Lsg. erfolgt Regenerierung der Oxazole; bei längerem Kochen der alk. Lsg. tritt vollständige Spaltung ein. — μ -*Phenoxymethylbenzoxazol*, $C_{14}H_{11}O_2N$ = I. B. Aus 2 Tln. o-Amidophenol u. 2,9 Tln. Phenoxacetsäure bei 170–180°. Farblose Nadeln aus 50%ig. A., F. 146–147°. In Aceton sehr ll. — μ -*p-Kresoxymethylbenzoxazol*, $C_{15}H_{13}O_2N$ = II. B. Aus 2 Tln. o-Amidophenol und 3,2 Tln. Kresoxacetsäure.



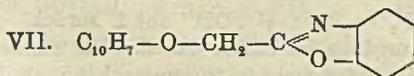
Krystalle aus Aceton-PAe. F. 142–143°. — μ -*Thymoxymethylbenzoxazol*, $C_{19}H_{19}O_2N$ = III. B. Aus 2 Tln. o-Amidophenol u. 4 Tln. Thymoxacetsäure in glatter Reaktion. Nadeln aus verd. A. F. 191–192°. In Aceton mäfsig l. — μ -*Carvakroloxymethylbenzoxazol*, $C_{18}H_{19}O_2N$ = IV. B. Aus Carvakroloxacetsäure. Schöne Blättchen



aus A. F. 195–197°. In A. zwl. Geschmacklos. Wirkt nicht reduzierend auf FEHLING'sche und Silberlsg. Reagiert nicht mit $FeCl_3$. — μ -*Guajakoxymethylbenzoxazol*, $C_{15}H_{13}O_3N$ = V. B. Aus 2 Tln. o-Amidophenol und 3,5 Tln. Guajakoxacetsäure. Krystalle aus Eg. oder A. F. 143–144°. In Eg. sll., in Bzl. wl., in Ä. swl. — μ -*Eugenoxymethylbenzoxazol*, $C_{18}H_{17}O_3N$ = VI. B. Aus 2 Teilen Amido-



phenol und 4,3 Teilen Eugenoxacetsäure bei 130°. Lange, schwache, rosa gefärbte Nadeln aus Alkohol. F. 111–113°. Wird durch konz. Schwefelsäure rotbraun. — μ - α -*Naphtoxmethylbenzoxazol*, $C_{18}H_{13}O_2N$ = VII. B. Aus α -Naphtoxacetsäure mit



2 Tln. o-Amidophenol bei 180°. F. 220°. — μ - β -*Naphtoxmethylbenzoxazol*, $C_{18}H_{13}O_2N$. B. Aus β -Naphtoxacetsäure wie bei der α -Verb. F. 204°.

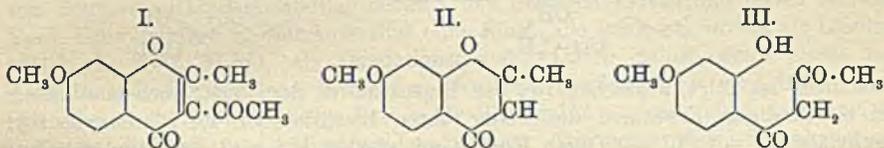
In bezug auf die FF. der Oxacetverb. des Amidophenetidins, o-Toluyldiamins und o-Amidophenols zeigt sich, daß jedesmal das Derivat der Kresoxacetsäure niedriger schm., als das der Phenoxacetsäure, das der Carvoxacetsäure niedriger, als der Thymoxacetsäure, das der Eugenoxacetsäure niedriger als der Guajakoxacetsäure und das der β -Naphtoxacetsäure niedriger als das α -Derivat. (J. pr. Chem. [2] 64. 293—96. 16/9.)
 RASSOW.

Guido Pellizzari und Cesare Massa, *Synthesen der Derivate des 1,3,4-Triaxols.* (Gaz. chim. ital. 31. II. 105—11. [2/5.] Genua. Univ.-Inst. — C. 1901. II. 124.) FROMM.

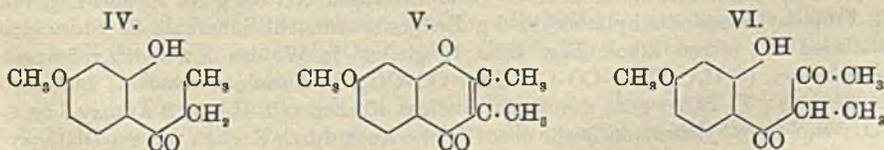
Guido Pellizzari und Matteo Bruzzo, *Monosubstituierte Derivate des 1,3,4-Triaxols.* (Gaz. chim. ital. 31. II. 111—22. [2/5.] Genua. Univ.-Inst. — C. 1901. II. 125.) FROMM.

Guido Pellizzari und Antonio Alciatore, *Trisubstitutionsprodukte des 1,3,4-Triaxols.* (Gaz. chim. ital. 31. II. 123—32. [2/5.] Genua. Univ.-Inst. — C. 1901. II. 353.) FROMM.

St. v. Kostanecki und L. Lloyd, *Studien in der Chromongruppe.* Durch v. KOSTANECKI u. RÓZYCKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 102; C. 1901. I. 521) sind die von NAGAI u. TAHARA bei der Einw. von Essigsäureanhydrid + Na-Acetat auf Päonol und Resacetophenon erhaltenen Prodd. als Chromoderivate erkannt worden. Auch zwei weitere Verb. das *Hydroxyacetylpäonol* u. das *Dehydromethylacetylpäonol*, welche NAGAI aus seinem „Dehydrodiacetylpäonol“ (= 3-Methoxy- α -aceto- β -methylchromon; I.) gewonnen hat, sind, wie sich jetzt nachweisen liefs, Chromoderivate. — Bei der Einw. von alkoh. Kali auf das „Dehydrodiacetylpäonol“ wird, wie NAGAI fand, eine Acetylgruppe durch H ersetzt und gleichzeitig 1 Mol. KOH angelagert unter B. eines K-Salzes $C_{11}H_{11}O_4K$, welches bei der Zerlegung mit SS. das „Hydroxyacetylpäonol“ liefert. Da nun letzteres beim Kochen mit verd. Salzsäure unter Verlust von $1H_2O$ in *3-Methoxy- β -methylchromon* (II.) übergeht, so ist es als *2-Oxy-4-methoxybenzoylacetone* (III.) aufzufassen. — Im 3-Methoxy- α -aceto- β -methylchromon

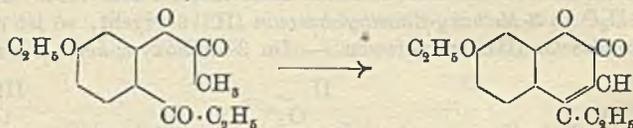


ist die Acetgruppe in gleicher Weise wie im Acetessigester gebunden und deshalb durch Alkalien leicht abspaltbar; alkoh. Kali aber löst aus dem „Dehydrodiacetylpäonol“ aber nicht nur die Acetylgruppe heraus, sondern öffnet gleichzeitig den γ -Pyrronring unter B. des β -Diketons III. — Bei der Einw. von Jodmethyl auf das K-Salz des „Hydroxyacetylpäonols“ entsteht nach NAGAI das „Dehydromethylacetylpäonol“, indem 1 H-Atom durch CH_3 ersetzt u. gleichzeitig $1H_2O$ abgespalten wird. Von sd. Alkalien wird das „Dehydromethylacetylpäonol“ in Essigsäure und „Isomethylpäonol“, $C_{10}H_{12}O_3$, zerlegt, welches als *Propionylresorcinn-4-methyläther* (IV.) erkannt worden ist; hiernach erscheint das „Dehydromethylacetylpäonol“ als *3-Methoxy- α , β -dimethylchromon* (V.), welches aus dem intermediär entstandenen, methylierten β -Diketon,



dem 4-Methoxy-2-oxybenzoylmethylacetone (VI.) durch Wasserabspaltung hervorgegangen ist. — Die Synthese des 3-Methoxy- α,β -dimethylchromons gelang wie folgt: Propionylresorcin-diäthyläther, $(C_2H_5O)_2 \cdot {}^{3,4}C_6H_3(CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)^2$, kondensiert sich mit Essigester in Ggw. von Na zu einem β -Diketon $(C_2H_5O)_2 \cdot {}^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, welches auch durch Methylierung des 2,4-Diäthoxybenzoylacetons, $(C_2H_5O)_2 \cdot {}^{2,4}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (BLOCH, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 471; C. 1900. I. 671) darstellbar ist; hierdurch ist gleichzeitig bewiesen, daß die Methylgruppe in die zwischen den beiden CO-Gruppen stehende, also saure Eigenschaften besitzende Methylengruppe eintritt. Durch Kochen mit HJ ging das 2,4-Diäthoxybenzoylmethylacetone in das 3-Äthoxy- α,β -dimethylchromon über, welches letzteres jedoch am leichtesten durch 3-stündiges Kochen des Propionylresorcin-4-äthyläthers mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid zu erhalten ist. Durch längeres Kochen mit konz. HJ wird das 3-Äthoxy- α,β -dimethylchromon zu 3-Oxy- α,β -dimethylchromon verseift; letzteres gab bei der Methylierung das in jeder Hinsicht mit dem „Dihydromethylacetylpaönon“ identische 3-Methoxy- α,β -dimethylchromon. Diese Verb. wird ferner leicht durch 3-stündiges Kochen von Propionylresorcinmonomethyläther mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat gewonnen.

Propionylresorcin-4-äthyläther, $(C_2H_5O)^4(HO)^2C_6H_3(CO \cdot C_2H_5)^2$ (Nadeln aus A.; F. 54°), u. der Propionylresorcin-2,4-diäthyläther, $(C_2H_5O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$ (Blättchen aus A.; F. 72°), ließen sich durch Äthylierung des Propionylresorcins nach der von v. KOSTANECKI u. TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2302; C. 95. II. 725) beim Resacetophenon erprobten Methode darstellen. — Kocht man den Monoäthyläther 3 Stdn. mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid, so spaltet die primär entstehende Acetylverb. W. ab und geht in 3-Äthoxy- α,β -dimethylchromon, $C_6H_5O \cdot C_6H_3O_2(CH_3)_2$, über; dicke Säulen aus A.; F. 124°; die Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert violettblau. Daß hierbei die genannte Chromonverb. und nicht der isomere β -Äthylumbelliferonäthyläther:

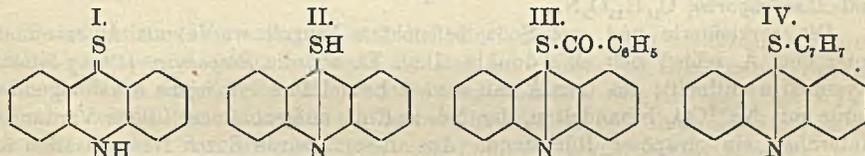


entstanden ist, folgt, abgesehen von den Eigenschaften der Verb., auch aus ihrer B. bei einstündigem Erwärmen des weiter unten beschriebenen 2,4-Diäthoxybenzoylmethylacetons mit HJ. — Durch Kochen mit starker HJ wird der Äthyläther zum 3-Oxy- α,β -dimethylchromon, $HO \cdot C_6H_3O_2(CH_3)_2$, verseift; anscheinend rhombische Prismen aus A.; F. 202°; die Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert violettblau, die farblose Lsg. in Natronlauge zeigt bläuliche Fluoreszenz. — Acetylverb., $(CH_3CO \cdot O)C_6H_3O_2(CH_3)_2$. Nadeln aus verd. A.; F. 116°. — 3-Methoxy- α,β -dimethylchromon (Dehydromethylacetylpaönon) von NAGAI, V.) entsteht sehr leicht durch Erwärmen einer alkoh. Lsg. des 3-Oxy- α,β -dimethylchromons mit Jodmethyl und Kali; dicke Nadeln aus A.; F. 126—127°; liefert mit HCl ein schön krystallisiertes, doch leicht zers. Additionsprod.; in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Fluoreszenz 1.; am bequemsten durch Methylieren des Propionylresorcins und dreistündiges Kochen des entstandenen Monomethyläthers, des „Isomethylpaönon“ von NAGAI, mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat darstellbar. — Beim Eintragen von 0,4 g Na in eine Lsg. von 2 g Propionylresorcin-diäthyläther in 8 g Essigester entsteht innerhalb 24 Stdn. eine gelatinöse M., deren alkoh. Lsg. beim Eingießen in W. das 2,4-Diäthoxybenzoylmethylacetone, $(C_2H_5O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, in Nadeln abscheidet; Blättchen aus verd. A., F. 72,5°; geht durch einstündiges Kochen mit HJ in 3-Äthoxy-, bzw. 3-Oxy- α,β -dimethylchromon (siehe oben) über. Auch durch Kochen von 2,4-Diäthoxy-

benzoylacetone mit Jodmethyl und Kali in alkoh. Lsg. wurde das methylierte β -Diketone erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 2942—50. 28/9. [13/8.] Univ.-Lab. Bern.)

STELZNER.

Alb. Edinger und W. Arnold, *Zur Kenntnis der Chemie des Akridins*. I. Mitteilung. *Theoretischer Teil*. Die Einführung von Schwefel in Form von Ätherschwefelsäure oder Sulfonsäureresten bewirkt die Entgiftung vieler giftiger Verbb., z. B. der Phenole. Chinolin wird durch Behandlung mit Schwefel als solchem oder in Form von S_2Cl_2 und SCl_2 in eine ungiftige Verb., Thiochinanthren, übergeführt (s. EDINGER, J. pr. Chem. [2] 56. 273; 'C. 98. I. 49). Ähnliche Verss. mit *Akridin* haben nicht zu einem dem Thiochinanthren entsprechenden Prod. geführt, sondern zu schwefel- u. chlorhaltigen Derivaten, die als Abkömmlinge des Akridons erkannt wurden und eine einfache Darst. dieser Verb. ermöglichen. Akridin liefert mit Chlorschwefel im offenen Gefäß kein schwefelhaltiges Prod., sondern *meso-Chlorakridin* und ein untrennbares Gemisch von Polychlorakridinen; im Rohr erhält man eine Verb. mit 2 Atomen Schwefel und 6 Atomen Chlor. Aus Akridin und freiem Schwefel entsteht eine Substanz, die nur ein Schwefelatom enthält und je nach den Bedingungen entweder als Thioketon (I.) oder als Merkaptan (II.) reagiert. Der Schwefel der Sulphydrilgruppe kann durch Halogen ersetzt werden. In alkal. Lsg. liefert die Verb. mit Säurechloriden Ester des *ms-Thioakridols* (III.), mit Benzylchlorid entsteht ein *Benzylthioäther* (IV.), der durch alkoh. Salzsäure unter Mit-



wirkung von W. in Benzylmerkaptan und Akridon zerfällt. Durch Alkyljodide im Rohr erhält man gleichfalls nur Thioäther; eine Anlagerung der Alkyljodide an den Stickstoff findet dabei nicht statt, sondern bei höherer Temperatur Eliminierung von Schwefel. Oxydationsmittel nehmen den Schwefel heraus und bilden Akridon. Verd. Schwefelsäure u. Salzsäure sind ohne Einw., die konz. SS. wirken als Lösungsmittel, h. konz. H_2SO_4 als Oxydationsmittel. Durch Salpetersäure erhält man Akridon und Nitroakridone, bei sehr vorsichtigem Erwärmen mit verd. HNO_3 bildet sich eine starke, schwefelhaltige Base. Alkalien und Ammoniak lösen zu Salzen, die in festem Zustand nicht isoliert werden konnten. Das beschriebene Thiophenol entsteht auch aus Akridon und Schwefelphosphor. *Experimenteller Teil*. 1. Die Einw. von S_2Cl_2 u. SCl_2 geschah im Ölbad von $140-180^\circ$ unter Rückfluß und Ausschluss von Feuchtigkeit. Die Prodd. wurden mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure ausgezogen und die Lsgg. mit W. gefällt. Die höheren Chlorprodd. scheiden sich flockig ab; *ms-Chlorakridin* bleibt in Lsg. und wird durch NH_3 ausgefällt; Nadeln aus verd. A. F. 119° . Ausbeute höchstens 30%. Die höheren Chlorprodd. (Dibis Hexachlorakridin) verhalten sich chemisch und gegen Lösungsmittel so gleichartig, daß ihre Trennung unmöglich ist. — *Verbindung* $C_{13}H_1NS_2Cl_6$. Darst. Akridin (5 g) wird mit S_2Cl_2 (20 g) 5 Stunden im Rohr auf $270-280^\circ$ erhitzt, der Rohrinhalt mit konz. Schwefelsäure auf $110-120^\circ$ erwärmt; die nach dem Erkalten filtrierte Lsg. wird mit Eiswasser gefällt und der Nd. mit verd. alkoh. Natriumäthylat ausgekocht. Dunkelvioletttrote, schwere Nadeln. F. 306° . In den meisten Mitteln swl., ju h. Xylol zl., in konz. H_2SO_4 ll. ohne Zers. Wird durch wss. Alkalien nicht verändert. Konz. Salzsäure löst sehr wenig.

2. Die Einw. von Schwefel auf Akridin liefert *ms-Thioakridol* (*ms-Thioakridon*), $C_{13}H_9NS = I.$ oder II. Darst. Akridin (10 g) wird mit Schwefelblume (2 g)

4 Stunden im Rohr auf 190—195° erhitzt; der Röhreninhalt mit 2%ig. Natronlauge ausgekocht, aus der die Hauptmenge des Thioakridols beim Erkalten direkt ausfällt, der Rest durch CO₂. Ausbeute 85%. Glänzende, braungelbe Nadeln mit 1 Mol. H₂O, die bei 120° oder über H₂SO₄ unter Wasserverlust matt und braunrot werden. F. 275°. In h. A. wl., in Aceton zl. Ist eine schwache S. und schwache Base. Ist in Alkalien l., in Alkalicarbonaten unl. Aus der Lsg. in konz. Salzsäure scheiden sich grüne Krystalle ab, die an der Luft Chlorwasserstoff verlieren; die hinterbleibenden violettbraunen Nadeln enthalten $\frac{1}{2}$ HCl. Liefert kein Pikrat oder Chlorplatinat. Ein schwefelreicheres Prod. liefs sich nicht gewinnen. (J. pr. Chem. [2] 64. 182—98. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) RASSOW.

O. Hesse, *Über die Alkaloide der Mandragorawurzel*. M. WENTZEL hatte gefunden (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2031; C. 98. II. 787), dafs in der *Mandragorawurzel* ein *Hyoscin*, C₁₇H₂₃O₃N, enthalten wäre, später haben WENTZEL u. THOMS mitgeteilt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1023; C. 1901. I. 1170), dafs in der Wurzel *Scopolamin* (Hyoscin), C₁₇H₂₁NO₄, neben *Hyoscyamin* vorkäme, und dafs die ursprünglichen Analysen WENTZEL's sich auf ein Gemenge dieser beiden Alkaloide bezögen. Vf. hat die Mandragorawurzel in ähnlicher Weise untersucht und darin 0,417% durch Soda abscheidbare Alkaloide gefunden; davon macht die Hauptmenge das Hyoscyamin aus, daneben findet sich *Hyoscin*, C₁₇H₂₁O₄N, *Pseudohyoscyamin*, C₁₇H₂₃O₃N, und *Mandragorin*, C₁₅H₁₉O₂N.

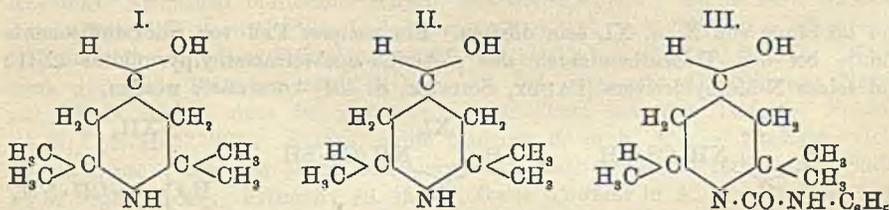
Die zerkleinerte und mit Soda befeuchtete Wurzel wurde mit Ä. extrahiert; unter dem Ä. schied sich eine dunkle alkal. Fl. ab, die *Scopoletin* (4-Oxy-5-methoxycumarin enthielt); das dem Ä. mit verd. Schwefelsäure entzogene Alkaloidgemisch wurde mit NaHCO₃ behandelt u. der Nd. in Chlf. aufgenommen. Beim Verdunsten hinterblieb ein sirupöser Rückstand. Aus diesem wurde durch Neutralisation mit HBr das Bromhydrat des *Hyoscins* isoliert. C₁₇H₂₁NO₄·HBr + 3H₂O. Farblose Krystalle aus W., F. 194° nach dem Entwässern über H₂SO₄. Giebt beim Krystallisieren aus verd. A. ein Salz C₁₇H₂₁NO₄·HBr + 2H₂O, das das Krystallwasser erst bei 100° verliert. C₁₇H₂₁NO₄·HAuCl₄, Krystalle aus W., F. 198° unter Zers. Die Base liefert bei der Spaltung mit Barytwasser kein Pseudotropin (WENTZEL), sondern neben Tropasäure *Oscin*, C₈H₁₃O₂N. Krystalle. F. 106°. Wasserfreies Hyoscinbromhydrat zeigt $[\alpha]_D = -25,9^\circ$ (t = 15°, c = 8), ein anders hergestelltes Präparat hatte $[\alpha]_D = -32,9^\circ$. — *Pseudohyoscyamin*, C₁₇H₂₃O₃N. Gewonnen aus den Mutterlaugen durch Bicarbonatfällung des Hyoscinbromhydrats. Das Bromhydrat ist aus W. nicht krystallisiert zu erhalten; in Aceton ist es zl. C₁₇H₂₃O₃N·HAuCl₄. Kleine Krystalle aus W. F. 174°. (C₁₇H₂₃O₃N)₂·H₂PtCl₆; Blafägelber Nd. — *Mandragorin*, C₁₅H₁₉O₂N. Wird aus der bicarbonathaltigen Mutterlauge des Pseudohyoscyamins durch Soda ölig abgeschieden. Stark alkal. bräunliche M. Liefert bei der Spaltung *Atropasäure* und eine schlecht krystallisierende Base. C₁₅H₁₉O₂N·HAuCl₄; pulveriger Niederschlag. F. 124—126°.

Die durch Soda aus der ursprünglichen Sulfatlösung fällbaren Basen bestehen hauptsächlich aus *Hyoscyamin*; daneben zeigen sich Spuren von Atropin (durch Umagerung entstanden) und eine ölige Base (Mandragorin?). (J. pr. Chem. [2] 64. 274 bis 286. 16/9. Feuerbach b. Stuttgart.) RASSOW.

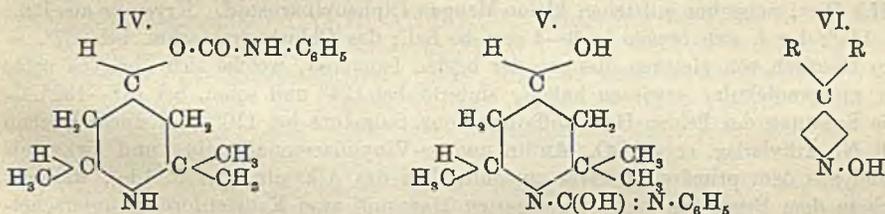
O. Hesse, *Über Acetyltopasäure*. *Tropasäure*, HO·CH₂·CH(C₆H₅)·CO₂H, geht leicht, z. B. durch Erhitzen mit Kalilauge in *Atropasäure*, CH₂:C(C₆H₅)·CO₂H, über. Die Tropasäure als Komponente enthaltenden Alkaloide werden durch Essigsäureanhydrid zum Teil in Derivate der Atropasäure verwandelt (Atropin und Hyoscyamin in Apotropin), zum Teil werden sie acetyliert (Hyoscin). Vf. untersuchte daher das Verhalten der Tropasäure selbst; sie geht durch Essigsäureanhydrid bei

80° über in *Acetyl tropasäure*, $C_{11}H_{13}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Weisse, blätterige Krystalle. F. 80°. In Ä., A., Aceton, Chlf. ll., in h. Bzl., wl. in h. W. swl. Scheidet sich aus Lsgg. zuerst ölig ab. In Ammoniak ll. Wird durch sd. Kalilauge unter B. von Atropasäure verseift. (J. pr. Chem. [2] 64. 286—88. RASSOW.

Erich Groschuff, Über Isomerien in der Piperidinreihe. Die Einwirkungsprodd. des Phenylisocyanats auf Triacetonalkamin (I.) u. das stabile oder α -Vinyldiacetonalkamin (II.) lassen sich durch längeres Kochen mit Bzl. in isomere Harnstoffe umlagern, welche ganz ähnliche Eigenschaften besitzen wie die primär erhaltenen Substanzen. Die bisher nur beim Vinyldiacetonalkamin näher untersuchte Erscheinung kann nicht darauf beruhen, daß der zunächst entstehende Harnstoff (III.) sich in

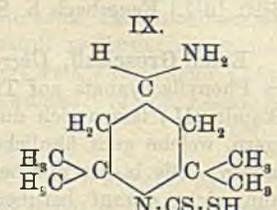
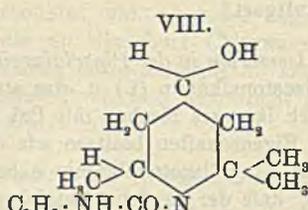
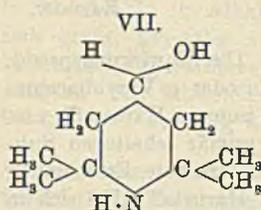


das Phenylurethan (IV.) umlagert, weil die beiden Körper dann Unterschiede in der Basizität aufweisen müßten, was nicht der Fall ist. Ferner ist eine Tautomerie der Prodd. im Sinne der Formeln III. und V. ausgeschlossen, weil die Enolform (V.) in Alkalien l. sein sollte, während beide Isomere in Alkalien unl. sind. Es kann demnach nur ein Fall von Stereoisomerie, und zwar von sogen. *Stickstoffisomerie* vorliegen, weil sich die gleiche Erscheinung auch beim Phenylisocyanatderivat des Triacetonalkamins wiederfindet, in welchem kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist. — Zur Erklärung der von ihm beobachteten Isomerien überträgt der Vf. die HANTZSCH-WERNER'sche Theorie von den stereomeren Oximen auf Ringssysteme überhaupt. — Nimmt man an, daß ein Oxim (VI.) den einfachsten Fall

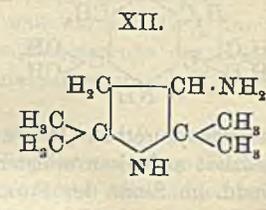
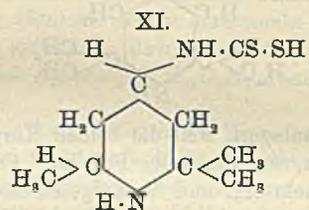
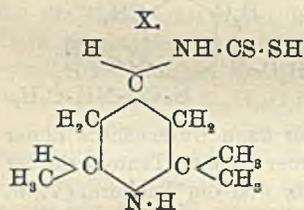


eines Stickstoffkohlenstoffringes darstellt, und daß beim dreiwertigen Stickstoffatom zwei Valenzen in einer Ebene liegen, die dritte aber nicht, so wird bei N-haltigen Ringen, z. B. dem Piperidin, erst dann eine Isomerie vorauszusehen sein, wenn an eines der C-Atome des Ringes irgend eine Gruppe herantritt; vom Triacetonalkamin z. B. sollte demzufolge neben der Form I. noch die Form VII. existieren. Orientierende Verss. in dieser Richtung haben zwar ergeben, daß die stickstoffisomeren Alkamine dieser beiden Typen zu leicht ineinander übergehen, um als solche ohne Schwierigkeiten isolierbar zu sein; dagegen tritt die Isomerie deutlich zu Tage, wenn die dritte Valenz des Stickstoffs durch eine größere Gruppe belastet ist. — Die stereomeren Harnstoffderivate des Vinyldiacetonalkamins wären im Sinne dieser Anschauung durch die Formeln III. und VIII. auszudrücken. — Den ersten Fall von Stickstoffisomerie glaubte LADENBURG beim Coniin u. Pipekolin entdeckt zu haben, doch ist die Richtigkeit seiner Ergebnisse, wie bekannt, von WOLFFENSTEIN u. von

MARCKWALD bestritten worden; dagegen scheint es sich ebenfalls um Stickstoffisomerie zu handeln bei den beiden isomeren Thiocarbaminaten aus α -p-Aminotrimethylpiperidin und CS_2 , welche nicht wie früher (LIEBIG's Ann. 294. 336; C. 97. I. 655) angenommen wurde, strukturisomer im Sinne der Formeln IX. und X., sondern stereo-



mer im Sinne von X. u. XI. sein dürften. Ein weiterer Fall von Stickstoffisomerie könnte bei den Thiocarbaminaten des β -Amino- α,α' -tetramethylpyrrolidins (XII.) und seines N-Methylderivats (PAULY, SCHAUM, S. 481) konstatiert werden.



Giebt man zu einer Lsg. von 7 g α -Vinylacetonalkamin in 70 ccm Bzl. eine Lsg. von 6 g Phenylisocyanat in 1–2 ccm Bzl., so scheidet sich beim Erkalten das primäre Phenylecyanatderivat des α -Vinylacetonalkamins (VIII.) ab; Nadelchen aus Bzl.; F. 136°; unl. in A., Ä., W.; 1 g l. sich in 35 ccm h. Bzl.; das Chlorhydrat schm. bei 254° und wird von W. leicht zerlegt. — Die Verb. geht durch 40-stünd. Kochen mit Bzl. in das sekundäre Phenylecyanatderivat des α -Vinylacetonalkamins (III.) über; nebenher entstehen kleine Mengen Diphenylharnstoff. Krystalle aus Bzl.; F. 147°; 1 g l. sich bereits in 3–4 ccm h. Bzl.; das Chlorhydrat schm. bei 237°. — Ein Gemisch von gleichen Mengen der beiden Isomeren, welche sich übrigens beide als monomolekular erwiesen haben, sinterte bei 124° und schm. bei 131–132°. — Die Spaltung der beiden Harnstoffe mit konz. Salzsäure bei 110° oder durch Kochen mit Na-Äthylatlg. ergab CO_2 , Anilin und α -Vinylacetonalkamin, und zwar entstand aus dem primären Derivat ausschließlich das Alkamin vom F. 136°, während sich in dem Prod. aus dem umgelagerten Harnstoff zwei Krystallformen unterscheiden ließen. Eine Trennung der beiden Modifikationen, die nur auf mechanischem Wege möglich war, führte wegen der Kleinheit der Krystallindividuen und der geringen Menge des von der einen Form erhaltenen Materials bisher nicht zum Ziel. — Die N-isomeren Phenylecyanatderivate des Triacetonalkamins schm. bei 129°, bezw. 138°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2974–78. 28/9. [14/1.*] I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.)

STELZNER.

A. Heffter, Über Kakteenalkaloide. (IV. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2975; 29. 216; 31. 1193; C. 94. II. 1042; 96. I. 653; 98. II. 111.) Aus der von den Indianerstämmen Amerikas bei religiösen Zeremonien zu Berausungszwecken verwendeten Kaktus Echinocactus LEWINII SCHUMANN (Anhalonium LEWINII HENNINGS; im Handel unter dem Namen „Mescal Buttons“) hat der Vf. bereits die 4 Alkaloide Mezcalin, Anhalonidin, Anhalonin und Lophophorin extrahiert; später entdeckte KAUDER (Arch. d. Pharm. 237. 190; C. 97. I. 1244) in der genannten Droge

noch das Anhalamin und wies in derselben einen sehr geringen Gehalt an Pelletin nach. — Ob das *Pelletin*, welches der Vf. bereits im Anhalonium WILLIAMSI aufgefunden hat, jedoch zu den für Anhalonium LEWINII charakteristischen Alkaloiden zu zählen ist, hält der Vf. aus folgendem Grunde für zweifelhaft: Das Pelletin kommt als einziges Alkaloid in reichlicher Menge (3,5% der getrockneten Droge) in Anhalonium WILLIAMSI vor, welches von Anhalonium LEWINII nur schwer zu unterscheiden ist, so dafs die käuflichen Mescal buttons immer einige Exemplare der pelletinreichen Kaktees beigemischt enthalten dürften. — Das *Anhalamin*, $C_{11}H_{15}O_3N$, wurde nach der Vorschrift von KAUDER isoliert; die Ausbeute hängt wesentlich davon ab, wie oft der weingeistige Drogenextrakt mit Chlf. ausgeschüttelt wird, in welchem das Alkaloid nur wl. ist, während es in W. ll. ist. Durch 12-malige Anwendung von w. Chlf. wurden aus 1 kg Droge 1,2 g reines Anhalamin gewonnen. Aus mkr. Nadelchen bestehende Kugeln aus A.; F. 185,5°; wl. in Bzl., w. Chlf., noch schwerer in Ä. und PAe., ll. in Aceton, h. A.; zl. in h. W., aus welchen es in Nadelchen krystallisiert; ll. in Ätzalkalien. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}O_3N \cdot HCl$. Dünne, stark glänzende Blättchen mit $2H_2O$ aus W. bei langsamer Abscheidung; Nadeln mit $1H_2O$ aus A. oder bei raschem Konzentrieren der wss. Lsg. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{15}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Flache, gelbe Nadeln; ll. in h. W. — Au-Salz. Gelbe Krystalldrusen, die sich durch Selbstersetzung rasch dunkelrot färben. — Sulfat, $(C_{11}H_{15}O_3N)_2H_2SO_4$. Prismen; sll. in W., etwas schwerer in A. — Die wss. Lsgg. der Salze geben mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung, die beim Erwärmen der Fl. in Grün übergeht und dann verschwindet. (Die gleiche Rk. zeigen Pelletin und Anhalonidin, nicht aber Mezcalin, Anhalonin und Lophophorin.) — Das Anhalamin ist optisch inaktiv; mit Vitriol + einer Spur Salpeter giebt es, wie auch die anderen Alkaloide der Droge, eine rotbraune Färbung. — Durch die Methoxylbestimmung liefsen sich zwei CH_3O -Gruppen nachweisen, das dritte O-Atom ist, wie die Löslichkeit in Ätzalkalien u. das Verhalten bei der Benzoylierung beweisen, in Form einer OH-Gruppe vorhanden. Schüttelt man das in Natronlauge gel. Alkaloid mit Benzoylchlorid, so scheidet sich ein gelbes Öl ab, das in Ätzalkalien teilweise l. ist. Der unl. Teil des Prod. besteht aus der Dibenzoylverb. $C_{11}H_{13}O_3N(COC_6H_5)_2$ (Prismen aus Ä.; F. 128 bis 129°; ll. in A., Chlf.; schwerer l. in Ä.; unl. in W., Alkalien), der l. Teil dagegen ist ein Monobenzoylderivat, $C_{11}H_{14}O_3N(COC_6H_5)$ (glashelle Prismen aus A.; F. 167,5°; wl. in Ä.; ll. in Chlf., Natronlauge; unl. in W.: $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. blau). Das Verhalten der Monobenzoylverb. zeigt, dafs in derselben noch eine freie OH-Gruppe vorhanden ist; im Dibenzoylderivat dürfte die zweite C_6H_5CO -Gruppe ein Imidwasserstoffatom ersetzt haben. Das Anhalamin ist daher eine sekundäre Base der Zus. $C_9H_7(OCH_3)_2(OH) > NH$.

Mexcalin, $C_{11}H_{17}O_3N$. Seine früheren Angaben ergänzt der Vf. wie folgt: Die freie Base ist nicht, wie anfangs geglaubt wurde, ein fester Körper, sondern ein Öl, welches sich aber durch Anziehung von CO_2 rasch in das krystallinische, in Chlf. l. Carbonat verwandelt. Das Mezcalin enthält drei CH_3O -Gruppen; von Salpetersäure wird es rasch verbrannt; mit verd. wss. $KMnO_4$ -Lsg. entsteht dagegen als Hauptprod. der Oxydation eine einbasische S. $C_{10}H_{12}O_6$. Zentimeterlange Nadeln aus W.; F. 168°; sll. in A., Ä., Chlf.; l. in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien; giebt mit $FeCl_3$ keine Rk. — Ag-Salz, $C_{10}H_{11}O_6 \cdot Ag$. Nadelchen; ll. in W., A. — Cu-Salz, $(C_{10}H_{11}O_6)_2Cu$. Blaugrüne Nadelchen; wl. in W.; unl. in A. — Ca-Salz, $(C_{10}H_{11}O_6)_2Ca$. Dicke Prismen; ll. in W., A. — Die S. enthält drei Methoxylgruppen; aus dem Einwirkungsprod. des HJ liefs sich *Gallussäure*, $C_6H_2(OH)_8^{3,4,5}(COOH)^1$, isolieren; glänzende, kleine Prismen aus Ä. oder W.; F. 228–235°; gab durch Methylieren die S. $C_{10}H_{12}O_6$, welche mithin die (bereits bekannte) *Trimethyläthergallussäure*, $C_6H_2 \cdot (OCH_3)_3^{3,4,5}(COOH)^1$, ist. — Neben dieser S., welche übrigens mit Vitriol + Salpetersäure die gleiche Farbenrk. wie die Alkaloide aus Anhalonium LEWINII giebt, bildete

sich bei der Oxydation des Mezcalin mit KMnO_4 in geringer Menge eine in Nadelchen krystallisierende, in Ätzalkalien und Soda unl. Substanz vom F. 177° , in der *Trimethylgallamid*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, vorliegen dürfte. — Durch sein Verhalten gegen Jodmethyl charakterisiert sich das Mezcalin als sekundäre Base. Das primär entstehende *Methylmezcalin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}(\text{CH}_3)$, (Nadeln) nimmt noch 1 Mol. Jodmethyl auf unter B. des *Methylmezcalinjodmethylats*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$; dicke Tafeln; F. 220° ; wl. in k. W. — Pt-Salz, $(\text{C}_{13}\text{H}_2\text{O}_3\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$. In W. wl. Nadeln. — Mit Benzoylchlorid und Natronlauge liefert Mezcalin die Monobenzylverb. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$. Nadeln aus verd. A.; F. $120,5^\circ$; sll. in A., Ä. — Aus der Gesamtheit dieser Beobachtungen ergibt sich für das Mezcalin die Formel $(\text{CH}_3\text{O})_3^{3,4,6}\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)^1$ eines *N-Methyl-3,4,5-trimethoxybenzylamins*. — Die beiden H-Atome des Benzolkernes sind leicht durch Halogenatome ersetzbar; mit Bromwasser entsteht das Bromhydrat (glänzende Prismen aus W.) des *Dibrommezcalins*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NBr}_2$; verfilzte Nadelchen; F. 95° ; ll., aufer in W.; die Lsgg. reagieren stark alkalisch. — Sulfat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NBr}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Zentimeterlange Nadeln; wl. in k. W. — Chlorhydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NBr}_2 \cdot \text{HCl}$. Kleine glänzende Prismen; ll. in W., schwerer in A. — Pt-Salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Hellgelber, aus sechsseitigen Täfelchen bestehender Nd.; zers. sich bei 230° ; wl. in h. W. — Au-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NBr}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$. Orangefarbene Nadeln; F. 191° unter Zers.; ll. in h. W. — Die Oxydation der Bromverb. mit KMnO_4 erfolgte selbst in der Hitze nur langsam; sie ergab, neben kleinen Mengen einer in Nadeln krystallisierenden Substanz, *Dibromtrimethyläthergallussäure*, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{Br}_2(\text{COOH})$; glänzende Nadeln aus W.; F. 145° (vgl. TREMANN, DE LAIRE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2023; C. 93. II. 821). — Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° spaltete das Mezcalin Chlormethyl ab, aus der sich schnell dunkel färbenden Lsg. liefs sich jedoch kein charakterisierbares Prod. isolieren.

Anhalonidin, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Das Alkaloid giebt mit FeCl_3 Blaufärbung; es enthält zwei CH_2O -, aber keine CH_3N -Gruppen. Bei der Benzoylierung in alkal. Lsg. fällt die Dibenzoylverb., $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, als weißer Nd. aus (Prismen aus A.; F. $125\text{--}126^\circ$; ll. in Ä., h. A.; unl. in W., Alkalien); aus dem Filtrat scheidet Salmiak das Benzoylanhalonidin, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)$, ab. Glänzende Täfelchen; F. 189° ; in A. schwerer l. als das Dibenzoylderivat; FeCl_3 färbt die Lsg. blau. — Mit 1 Mol. Jodmethyl in sd. Methylalkohol entsteht das Jodhydrat des *Methylanhalonidins*, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HJ}$. Gelbliche Prismen; F. $125\text{--}130^\circ$; ll. in W. — Die freie Base krystallisiert nicht. — Chlorhydrat. Nadelchen. — *Methylanhalonidinjodmethylat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, aus dem Alkaloid und 2 Mol. CH_3J ; dicke, glashelle Tafeln oder Prismen mit $1\text{H}_2\text{O}$; F. 199° ; wl. in k. W.; verhielt sich auch pharmakologisch wie eine quaternäre Base. — Pt-Salz, $(\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$. Goldgelbe Blättchen aus W. — Das Anhalonidin enthält demnach eine OH- und eine NH-Gruppe, und seine Formel ist in $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{HO})\text{C}_{10}\text{H}_7 > \text{NH}$ aufzulösen. Die Charakterisierung als sekundäre Base durch Darst. einer Nitroverb. mißlang allerdings, da das Alkaloid von N_2O_5 zerstört wird. — Die Oxydation mit HNO_3 oder KMnO_4 gab nur CO_2 und Oxalsäure. — Mit Brom wurden rote harzige Prodd. erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3004—15. 28/9. [14/8.] Inst. f. medicin. Chemie u. Pharmakologie. Bern.)

STELZNER.

M. Scholtz, *Versuch der Spaltung einer optisch inaktiven Base durch ein aktives Halogenalkyl*. MARCKWALD u. MC KENZIE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2130, C. 99. II. 802) haben bei ihren Verss. über die Veresterung aktiver AA. durch racemische SS. gefunden, daß die beiden enantiomorphen Konfigurationen einer asymm. S., z. B. Mandelsäure, sich gegen ein u. denselben A. aus sterischen Gründen verschieden verhalten. Andererseits haben E. FISCHER u. WINDAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 345. 1967; C. 1900. I. 541; II. 343) nachgewiesen, daß auch bei der Vereinigung tertiärer Basen mit Halogenalkylen die sterischen Verhältnisse von Einfluss sind.

Es stand demnach zu erwarten, daß bei der Einw. eines aktiven Halogenalkyls, z. B. (+) Amyljodid, auf eine spaltbare tertiäre Base, z. B. *N*-Methyl- α -piperolin, Verbb. von verschiedenen physikalischen Eigenschaften entstehen würden, da die beiden Spiegelbildformen der Base hierbei in Additionsprodd. übergehen konnten, welche nicht mehr Spiegelbilder darstellen. Die Verbb. von (+) Amyljodid mit *d*-Base u. von (+) Amyljodid mit *l*-Base hätten dann in ähnlicher Weise voneinander trennbar sein können, wie die entsprechenden Verbb. zwischen aktiven SS. u. Basen, u. schliesslich waren bei geeigneter Spaltung der beiden Ammoniumjodide die aktiven Formen der Base zu erwarten. Das Ergebnis der Verss. entsprach jedoch nicht den gehegten Erwartungen. — Das verwendete (+) Amyljodid (Kp. 144–146°; $[\alpha]_D = +4,50^\circ$) wirkte auf das *N*-Methyl- α -piperolin, $\text{H}_2\text{C} < \begin{array}{l} \text{H}_2\text{C} - (\text{CH}_3)\text{HC} \\ \text{H}_2\text{C} \qquad \qquad \qquad \text{H}_2\text{C} \end{array} > \text{N} \cdot \text{CH}_3$ (Kp.₇₅₀. 126–127°), bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam ein; nach mehrstündigem Erwärmen hatte sich jedoch *N*-Methyl- α -piperolin-(+)-amyljodid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_9\text{N} (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{J}$, abgeschieden, die nicht in Rk. getretene Base war aber inaktiv geblieben. Mithin liefs sich eine Beeinflussung der Rk. in dem Sinne, daß das aktive Halogenalkyl sich an die eine oder andere Form der Base schneller anlagerte, nicht feststellen. — Als das Gemisch molekularer Mengen Jodid u. Base 8 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt worden war, hatte sich ein von Krystallen durchsetzter Sirup gebildet. Die Krystalle erwiesen sich wiederum als *N*-Methyl- α -piperolin-(+)-amyljodid; Prismen aus A.; F. 214°; ll. in W.; $[\alpha]_D = +4,4^\circ$. — Pt-Salz, $(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2)_2\text{PtCl}_6$. Orangerote Nadeln; F. 239–240°, sl. in W. — Au-Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{AuCl}_4$. Zusammen gewachsene Nadeln; F. 140–141°; wl. in h. W. — Der in W. wie die Krystalle ll. Sirup gab beim Einengen der Lsg. noch reichliche Mengen der Krystalle von F. 214°, hinterliefs aber schliesslich ein Öl, aus welchem nichts Krystallisierbares mehr zu erzielen war. — Um die Frage zu entscheiden, ob eine Spaltung der Base eingetreten war, wurden aus dem krystallisierten, sowie aus dem öligen Ammoniumjodid das *N*-Amyl- α -piperolin dargestellt. Da sich mit Rücksicht auf eine eventuelle Aufspaltung des Piperidinringes unter B. ungesättigter Basen die Anwendung von Ag_2O oder Kali verbot, wurden die beiden Ammoniumjodide mehrere Stdn. mit wss. Ammoniak auf 200° erhitzt. Die aus beiden gewonnenen Öle ($[\alpha]_D = +3,34^\circ$, bezw. $= +3,04^\circ$) erwiesen sich jedoch als identisch, so daß das sirupöse Jodid nichts anderes als eine unreinere Form des krystallisierten Prod. darstellt. Die spezifische Drehung des entstandenen öligen *N*-Amyl- α -piperolins, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_9\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$ (Kp.₇₅₀. 200 bis 202°; $D^{20} = 0,8302$) dürfte in Wirklichkeit primär weit gröfser als $+3,34^\circ$ gewesen sein, denn es ist wahrscheinlich, daß bei der hohen Temperatur von 200° eine partielle Racemisierung der Amylgruppe eingetreten ist. — Pt-Salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Spitze Pyramiden aus Wasser; F. 196°; ll. — Au-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$. Blättchen aus W.; F. 142°; wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3015–20. 28/9. [12/8.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

STELZNER.

M. Dennstedt, *Über den Abbau von Eiweifs*. Bei den nachfolgenden Unterss. hat sich Vf.'s Methode der Elementaranalyse (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1590; C. 97. II. 381) viele Hundert Male bestens bewährt. Für den Ausfall der Analysen hat die Art des Trocknens der Eiweifskörper grofse Bedeutung. Das Trocknen bei 100° und höher kann nicht als richtig bezeichnet werden. Auch Trocknen über Schwefelsäure genügt nicht, da es Eiweifskörper giebt, die so hygroskopisch sind, daß sie umgekehrt der Schwefelsäure W. entziehen. Vf. verwendet Phosphorsäureanhydrid. Zur Bezeichnung empfiehlt sich für alle noch eiweifsartigen Spaltungsprodd. der Proteinkörper ganz allgemein der von CHITTENDEN stammende Name „Proteosen“. Ist die Natur des ursprünglichen Eiweifskörpers bekannt, so kann weiter unterschieden werden in Albumosen, Caseinosen, Fibrinosen etc. Die Proteosen sind dann

ferner zu bezeichnen je nach der Art ihrer B. als Pepto-Trypto-Bakteri-Säure- oder Acid-Alkaliproteosen und endlich die mit W. unter Druck erhaltenen mit dem von NEUMEISTER eingeführten Namen als Atmidproteosen.

Als Ausgangsmaterial wählte Vf. die Proteinstoffe von Weizen und Mais. Der isolierte, in A. l., in W. unl. Eiweißkörper hatte im wesentlichen die Eigenschaften u. Zus. des von RITTHAUSEN beschriebenen Weizenfibrins, resp. Maisfibrins. Weizenfibrin hatte 7,03% C, 52,52% H, 17,12% N, 1,00% S, 22,23% O, Maisfibrin 7,27% H, 54,28% C, 16,00% N, 0,77% S, 21,73% O. Zur Aufspaltung diente Barythydrat, welches beim Kochen aus Weizenfibrin 5,58% N u. 0,2% S, aus Maisfibrin 3,70% N und 0,15% S abspaltete, und zwar N als NH_3 , S zur Hälfte als Sulfid, zur Hälfte als Sulfat. Am Maisfibrin wurde auch die Spaltung mit W. unter Druck studiert.

Aus seinen zahlenmüßig belegten Verss. schließt Vf., daß alle Proteosen, gleichgültig, durch welchen Vorgang sie entstehen, ausgesprochene SS. sind. Die B. der Proteosen aus den Proteinen ist keine einfache hydrolytische Spaltung, sondern ein chemischer Vorgang, bei dem stets Stickstoff als Ammoniak, meist auch Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten wird, gleichzeitig kann daneben auch Wasseraufnahme, vielleicht auch Oxydation erfolgen. (Chem.-Ztg. 25. 814—15 und 832—36. 25/9. und 28/9. Chem. Staatslab. in Hamburg.) Woy.

Julius Gnezda, *Über die Bildung eines Isatinderivats aus Eiveißeis.* $\frac{1}{2}$ kg Pepton wird mit $1\frac{1}{2}$ l einer Lsg. von unterchloriger S. 1 Stde. auf dem Wasserbade bis zur B. einer roten Farbe gekocht, zur abgekochten Lsg. Zinkstaub und HCl gegeben und nach 3 Tagen die Lsg. mit Dampf destilliert. Hierbei wird ein in W. unl. krystallin. Prod. erhalten. Beim Stehen im Exsikkator über H_2SO_4 verwandelt sich die weiße M. unter B. von W. in braune Nadeln, F. 140°, unl. in k. W., ll. in A. u. Ä. Die Zus. der Verb. konnte noch nicht ermittelt werden. Die Verb. giebt keine Rk. der Indolkörper. Vf. betrachtet die Verb., welche in einer Ausbeute von 0,5 g pro Kilogramm Pepton erhalten wird, als ein *Chlorisatin*, da sie mit KOH eine rotviolette Färbung und bei Zusatz von AgNO_3 und NH_3 ein rotes Pulver giebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 517—18. [30/9.*]) HESSE.

Physiologische Chemie.

Arthur Gamgee, *Über das Verhalten von Oxyhämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin, Methämoglobin und einigen Hämoglobinderivaten im magnetischen Felde; nebst einer vorläufigen Mitteilung über die Elektrolyse der Hämoglobinverbindungen.* FARADAY (1845) und PLÜCKER (1848) haben bekanntlich gezeigt, daß das Blut trotz seines Fe-Gehaltes nicht paramagnetisch, sondern — gleich allen anderen tierischen und pflanzlichen Gebilden — diamagnetisch ist, und daß die Blutkörperchen stärkeren Diamagnetismus besitzen, als das Blutplasma. Vf. untersuchte nun den reindargestellten Blutfarbstoff selbst, sowie gewisse Abkömmlinge desselben hinsichtlich ihres Verhaltens im magnetischen Felde. Er formte aus den krystallisierten Substanzen rechtwinkelige Kuchen, welche er an einem feinen Seidenfaden zwischen den Polen eines starken Elektromagnets aufhängte. Oxyhämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin und Methämoglobin nahmen bei Schließung des durch die Spulen des Elektromagnets hindurchgehenden Stromes sofort äquatoriale Stellung ein, erwiesen sich demnach als diamagnetisch; dagegen stellten sich Hämatin u. Acethämin axial ein, zeigten somit, wie die meisten anderen Fe-Verbb., Paramagnetismus. Dieser Unterschied zwischen dem Hämoglobin u. seinen Spaltungsprodd. beruht vermutlich darauf, daß im Oxyhämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin und Methämoglobin das Fe

einem elektronegativen Radikal angehört. — Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin sind Elektrolyte. Bei der Elektrolyse derselben fällt zunächst unter Entfärbung der Fl. anscheinend unverändertes Oxyhämoglobin, resp. Kohlenoxydhämoglobin aus; bei längerer Durchströmung finden aber tiefgreifende Zerss. statt, und es scheidet sich dann an der Anode eine rote M. ab, die sowohl eiweißartige, als Fe-haltige Zersetzungsprodd. des Hämoglobins enthält. (Proc. Royal Soc. London 68, 503—12. 3/10. [20/6.] Manchester. The Owens College.)

BURIAN.

H. Conradi, *Über die Bildung bakterizider Stoffe bei der Autolyse*. Da Vf. in Übereinstimmung mit JACOBY in der Autolyse der Organe ein Abbild gewisser im lebenden Körper sich abspielender regressiver Prozesse sieht (Ztschr. physiol. Ch. 30. 148 fgde.; C. 1900. II. 683), hat er nunmehr auch den Einfluss der Autolysesäfte auf die Entw. von Bakterien studiert, um zu eruieren, ob im Gewebestoffwechsel bakterizide Stoffe entstehen; zum Vergleich mit den Autolysefl. wurden wieder, wie in der früheren Arbeit (S. 815), Prefsäfte der frischen Organe herangezogen. Es ergab sich, daß die bei der antiseptischen u. aseptischen Autolyse von Rinderlymphdrüsen, Rinderleber, Rindermilz und Rindermuskel gebildeten Fl. entschieden bakterizide Eigenschaften besitzen, während die Prefsäfte dieser Organe die Bakterienentw. wenig oder gar nicht hemmen oder sogar besonders gute Nährböden darstellen. In den Autolysefl. anderer Organe fehlen die bakteriziden Eigenschaften ganz oder sind nur schwach entwickelt. — Die bei der Autolyse der erstgenannten Organe entstehenden Stoffe sind hitzebeständig, gehen durch Thonkerzen hindurch, werden nicht adsorbiert, sind diffusibel und l. in A. und können durch Ä. aus der alkoh. Lsg. adsorbiert werden. Da die alkoh. Lsg. der bakteriziden Stoffe MILLON'sche Rk. und Xanthoproteinrk. giebt u. mit Br einen dicken, gelben Nd. liefert, ist zu vermuten, daß jene Stoffe hydrolytische Abbauprodd. der Eiweißkörper darstellen, welche zu dem aromatischen Komplex der letzteren in Beziehung stehen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 193—228. 7/10. Straßburg. Inst. f. physiolog. Chem. u. Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie.)

BURIAN.

B. Slowtsoff, *Über die Bindung des Quecksilbers und Arsens durch die Leber*. Vf. erzeugte bei Hunden chronische Hg- u. As-Vergiftungen und untersuchte dann die Eiweißstoffe in den Lebern seiner Versuchstiere auf einen Hg-, resp. As-Gehalt. Zu diesem Zweck stellte er — im engen Anschlusse an PLÓSZ — aus den Lebern drei Eiweißfraktionen dar: 1. die Albuminfraktion, welche die in 0,75%iger NaCl-Lsg. l. Eiweißkörper der Leber enthält; — 2. die Globulinfraktion, welche die in 10%iger NaCl-Lsg. (resp. 6%iger NH₄Cl-Lsg.) l. Proteinstoffe umfaßt, und — 3. die Stromafraktion, welche den in den beiden Lösungsmitteln unl. Rückstand der Leber darstellt. — Bei den mit Sublimat vergifteten Hunden fand sich nun das Hg vornehmlich in der Globulinfraktion der Leber. Es handelte sich hierbei um eine chemische Verb. des Hg mit dem Globulin, denn bei Fällung der Lsg. der Hg-haltigen Globulinfraktion mittels Dialyse, Aussalzen oder A. entstand stets wieder ein Hg-haltiger Nd. Dagegen wurde die Hg-Verb. des Leberglobulins schon durch Kochen mit sehr verd. SS. zers. Die Globulin-Hg-Verb. entsteht durch eine vitale Thätigkeit der Leber; denn, wurde zu Leberbrei Sublimat hinzugesetzt, so war in allen drei Fraktionen Hg vorhanden. — Bei den mit As₂O₃ vergifteten Tieren fand sich das As in der Stromafraktion; Albumin- u. Globulinfraktion waren arsenfrei. In der Stromafraktion sind es wieder speziell die Nukleïne, welche das As binden. Bei Extraktion der Stromafraktion mit NaOH gehen nämlich As-haltige Nukleïne in Lsg., welche durch Essigsäure gefällt werden können, und bei der Verdauung der Stromafraktion mit Pepsin-HCl hinterbleibt ein As-haltiger Nukleïn-rückstand. Diese Arsennukleïne sind recht beständige Verbb. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 281—88. 7/10. Petersburg.)

BURIAN.

Otto von Fürth, *Über Glucoproteide niederer Tiere*. Die Hüllen der Eier von *Sepia officinalis* bestehen aus einem Mucoid; die von dem Eiinhalt getrennten Hüllen einer ganz farblosen Eier-, „Traube“ zeigten nach erschöpfendem Waschen mit h. W., A. u. Ä. folgende Zus.: C 49,70%, H 6,96%, N 10,75%. Beim anhaltenden Kochen mit verd. HCl spaltete das Mucoid reduzierende Substanz ab; die rechtsdrehende Zers.-Fl. lieferte beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN eine Verb., deren Zus. auf *Glucosamintri-*, resp. *-pentabenzooat* stimmte. Ferner wurde aus der Zers.-Fl. eine geringe Menge eines in Rosetten (von kurzen, breiten Nadeln) krystallisierenden Osazons erhalten; durch Bleiacetat + NH₃ konnte das Kohlehydrat aus der Zers.-Fl. gefällt werden. — Auch die Grundsubstanz von *Chondrosia reniformis*, einem Gallertschwamm, liefert beim Kochen mit verd. HCl eine reduzierende Substanz, welche aus der (mittels Phosphorwolframsäure von den Eiweißspaltungsprodukten befreiten) Zers.-Fl. als Benzoylverb. isoliert wurde. Die Zus. der Benzoylverb. stimmte auf *Glucosamin-tetra-benzooat*. — Die Glucoproteide niederer Tiere scheinen also großenteils amidierte Zucker vom Typus des Glucosamins zu enthalten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 252—58. 7/10. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst., und Neapel. Zoolog. Station.)

BURIAN.

Leo Langstein, *Die Kohlehydrate des krystallisierten Serumalbumins*. Die bisherigen Verss., die durch den positiven Ausfall der Furfurolrkk. sich verratende Kohlehydratgruppe des Serumalbumins abzuspalten, scheiterten großenteils an Unzulänglichkeit der Methoden. Da Vf. fand, daß bei der Säurespaltung des krystallisierten Serumalbumins zwar eine Furfurolrkk. liefernde Substanz entsteht, welche durch Phosphorwolframsäure fällbar ist, daß aber bei intensiverer Säureeinw. die Zersetzungsfll. keine Furfurolrkk. mehr giebt, so ist anzunehmen, daß aus dem Serumalbumin durch die Einw. der S. zunächst eine Glucoalbumose, bezw. ein Glucopepton entsteht, und daß dann beim längeren Kochen zwar aus diesen letzteren Stoffen das Kohlehydrat abgespalten, aber auch alsbald vollständig zerstört wird. Vf. wendete deshalb eine längerdauernde Vorbehandlung mit Alkali an, die er mit einer nachfolgenden kurzen Säureeinw. kombinierte. 50 g Serumalbumin, mit wenig W. zum dicken Brei verührt, wurden mit 40 g festem Kali auf dem Wasserbade digeriert; die entstandene Gallerte wurde mit 200 ccm W. verd. und 2—3 Tage lang auf dem Wasserbade stehen gelassen. Dann wurde die Lsg. stärker verd. und 2 bis 3 Stunden am Rückfluskkühler gekocht. Hierauf wurde mit Essigsäure angesäuert, nach Beseitigung eines schwärzlichen Nd. zum Sirup eingedampft und der Sirup mit viel A. gefällt. Durch den A. wurde eine braune sirupöse, nicht krystallisierende M. (Glucoalbumose, bezw. Glucopepton?) abgeschieden, welche bei der Zers. mit 5%ig. H₂SO₄ eine reduzierende Fl. lieferte, aus der Phenylglucosazon hergestellt werden konnte. Bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN wurde aus der Zersetzungsfll. ein Prod. von der Zus. des *Glucosamin-tetra-*, bezw. *-pentabenzooats* erhalten. — Außer dem Glucosamin scheint im Serumalbumin noch ein zweites Kohlehydrat enthalten zu sein. Denn bei der Spaltung der obenerwähnten sirupösen M. mit 1/2—1%ig. HCl (statt 5%ig. H₂SO₄) geht eine die Furfurolrkk. liefernde Substanz in Lsg., welche FEHLING's Lsg. nicht reduziert und ein unl. Barytsalz giebt. Vielleicht handelt es sich um eine Kohlehydratsäure. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. 1. 259—68. 7/10. Strafsburg. Physiolog.-chem. Institut.)

BURIAN.

Hellmuth Ulrici, *Über pharmakologische Beeinflussung der Harnsäureausscheidung*. Vf. stellte an sich selbst unter genauer Kontrolle der N- und P-Bilanz Verss. über den Einfluß verschiedener chemischer Präparate auf die Harnsäureausscheidung an. Es ergab sich, daß durch Verabreichung von *Natriumbenzooat* der N-Gehalt des Urins etwas, die Harnsäureausscheidung erheblich herabgesetzt wird;

indessen steigt die Harnsäureausfuhr alsbald wieder auf die Normalwerte an, ja, nach dem Aussetzen des Präparats tritt sogar eine geringfügige Steigerung der ersteren ein. Ähnlich scheint auch *Gallussäure* zu wirken. *Chinasäure* und *Tannin* zeigten keinen Einfluß auf Stoffwechsel und Harnsäureausscheidung. *Salicylsäure* bewirkte in den Verss. des Vf.'s ganz so, wie in allen bisher hierüber bekannt gewordenen Experimenten, eine mälsige, auf einer Steigerung des Stoffwechsels beruhende Erhöhung des Gesamt-Harn-N und eine unvergleichlich gröfsere Vermehrung der Harnsäureausfuhr; die letztere machte in der Nachperiode einer vorübergehenden Harnsäureverminderung Platz. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 321—37. 3/10. Marburg. Pharmakol. Institut.)

BURIAN.

Erich Harnack, *Über die Resorption des Mangans*. In seinen in Gemeinschaft mit Franz Schreiber ausgeführten Verss. benutzte Vf. zum Nachweise des Mn in tierischen Organen das folgende Verf. Die Organe wurden mit Soda und Salpeter verascht, die Schmelze in HNO_3 gel. und die Lsg. unter Zusatz von manganfreiem PbO_2 anhaltend gekocht. Durch das Spektroskop wurde dann festgestellt, ob sich wirklich Übermangansäure gebildet hatte. — Sowohl nach (ca. 3—4-wöchentlicher) Verfütterung von *Manganpeptonat* (E. MERCK), wie nach solcher von *Manganphosphat* enthielten die Organe der Versuchstiere (Kaninchen) geringe Mengen von Mn; die stärksten Rkk. lieferten Magen, Gedärme und Leber. Ebenso enthielt die Galle eines Patienten mit Gallenblasenfistel nach Verfütterung von Manganpeptonat etwas Mn. — Auch nach lange fortgesetzter subkutaner Zufuhr von *Kaliumpermanganat* zeigten die Organe eines Versuchstieres deutliche Mn-Rk., in erster Linie aber enthielt sein Kot bedeutende Mengen von Mn. — Das aufgenommene Mn wird also, gleichviel in welcher Form es eingeführt wurde, vornehmlich durch den Intestinaltrakt wieder ausgeschieden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 372—84. 3/10. Halle. Pharmakolog. Institut.)

BURIAN.

G. Ascoli, *Zur Methodik und Bedeutung der Blutanalyse für die Kenntnis des Eiweifsstoffwechsels*. Zur Bestimmung der N-baltigen Stoffwechselschlacken im Blute empfiehlt Vf. folgendes Verf. 200 ccm Blut werden sofort vor Eintritt der Gerinnung enteufelt, und zwar durch Vermischen mit dem doppelten Vol. einer Fl., welche man aus 6 Th. gesättigter NaCl-Lsg. und 1 Th. verd. Essigsäure (D. 1040) bereitet, und zu welcher man überschüssiges NaCl (20 g NaCl für je 100 ccm Fl.) hinzufügt. Nach Entfernung des Eiweisses wird in einem kleinen Teil des Filtrats der N-Gehalt bestimmt; der gröfsere Teil des Filtrats wird — nach vorausgehender Ermittlung der erforderlichen Menge des Reagens — mit Phosphorwolframsäure gefällt und das Filtrat vom Phosphorwolframid. auf folgende Weise untersucht. In einer Portion des Filtrats wird der N-Gehalt ermittelt; eine zweite Portion des ersteren wird nach Beseitigung der Phosphorwolframsäure mit Baryt bei schwach essigsaurer Rk. eingedampft und mit dem 3—4-fachen Vol. A. versetzt; die von dem dadurch bewirkten Nd. getrennte alkoh. Lsg. wird abermals eingedampft, wieder mit A. versetzt, und diese Operation so oft wiederholt, bis alle in A. unl. Verbb. möglichst beseitigt sind. In dem zuletzt erhaltenen alkoh. Filtrat wird nach dem PFLÜGER-SCHÖNDORFF'schen Verf. der Harnstoff-N bestimmt. Man erfährt auf diese Weise 1. den Gesamtschlacken-N, 2. die Summe Harnstoff-N + Monoamino-N und 3. den Harnstoff-N des Blutes. — Mittels dieses Verf. ergab sich eine von der im Harne herrschenden wesentlich abweichende prozentige Verteilung des Schlacken-N im Blute des Menschen und des Hundes. Das Blut enthält verhältnismäfsig mehr Monoamino-N und weniger Harnstoff-N als der Harn. Im Blute macht der Monoamino-N ca. 12—47%, und der Harnstoff-N 40—45% des Schlacken-N aus, dagegen beträgt im Harne der Monoamino-N nur 3—4% und der Harnstoff-N volle 80—82% des Gesamt-N. (PFLÜGER's Arch. 87. 103—15. 7/10. Genua. Chem. Abteil. d. med. Klinik.)

BURIAN.

Otto v. Fürth u. Hugo Schneider, *Über tierische Tyrosinasen und ihre Beziehungen zur Pigmentbildung*. Bekanntlich ist in verschiedenen Pflanzen ein Ferment, Tyrosinase, enthalten, welches Tyrosin durch Oxydation in eine schwarze Substanz zu verwandeln vermag (vgl. S. 819). Ferner hat W. BIEDERMANN (PFLÜGER's Arch. 72. 105; C. 98. II. 370) aus den Mitteldärmen von Mehlwürmern einen Auszug erhalten, der bei Zusatz zu einer Tyrosinlsg. eine Schwarzfärbung der letzteren bewirkte (tierische Tyrosinase). Da nun die Hämolymphe von Insekten beim Stehen an der Luft eine dunkle Färbung annimmt („Melanose“ der Hämolymphe), vermuteten Vf., daß auch die Insektenhämolymphe eine Tyrosinase enthalte. Thatsächlich findet sich in der Körperflüssigkeit von Lepidopterenpuppen sowohl eine Tyrosinase, wie auch ein Chromogen, auf welches die erstere einzuwirken vermag. Die Tyrosinase läßt sich durch Halbsättigung der Körperfl. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vom Chromogen trennen und wirkt nicht nur auf Tyrosin, sondern auch auf Brenzkatechin, Hydrochinon, die Fe-Verb. des Suprarenins (vgl. nachst. Ref.) und Oxyphenyläthylamin; die Rk. geht am besten bei einem Alkaligehalt von 0,05% vor sich, ein höherer Alkaligehalt, sowie (selbst schwache) saure Rk. hemmen die Tyrosinasewirkung. Das Chromogen, welches bei der „Melanose“ durch die Tyrosinase in einen schwarzen Farbstoff umgewandelt wird, ist eine durch Phosphorwolframsäure, Schwermetallsalze, ammoniakalische Silberlsg. und Bromw. nicht fällbare, in wasserhaltigem A.-Ä. l., wahrscheinlich der aromatischen Reihe angehörige Substanz; jedenfalls handelt es sich aber nicht um Tyrosin, da die MILLON'sche Rk. in den Lsgg. des Chromogens negativ ausfällt.

Das schwarze Umwandlungsprod., welches aus Tyrosin durch die Lepidopteren-tyrosinase entsteht, hat ungefähr folgende Zus.: C 55,44%, H 4,45%, N 13,74%. Die Zus. ist also ähnlich jener der Melanine, die sich in melanotischen Tumoren, Sepiensekret etc. finden, sowie jener der bei der Eiweißspaltung entstehenden „Melaninsäure“. — Auch andere tierische Organismen scheinen Tyrosinase zu produzieren. Insbesondere läßt sich nach einer Unters. von Hans Przibram aus dem Tintenbeutel der *Sepia officinalis* durch Verreiben mit Quarzsand u. physiologischer NaCl-Lsg. eine Fl. gewinnen, welche bei Zusatz zu Tyrosinlsg. eine braune bis schwarze Verfärbung der letzteren veranlaßt. Es drängt sich die Vermutung auf, daß auch sonst die B. der melaninartigen Pigmente im Tierkörper an das Vorhandensein von Tyrosinase gebunden ist, die aus gewissen im Gewebestoffwechsel entstandenen Abbauprod. schwarze Farbstoffe zu erzeugen vermag. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 229—42. 7/10. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) BURIAN.

Otto v. Fürth, *Zur Kenntnis des Suprarenins*. Im Anschlusse an seine früheren Mitteilungen (Ztschr. physiol. Ch. 24. 142; 26. 14 u. 29. 105; C. 98. I. 66; 98. II. 1182 u. 1900. I. 729) berichtet Vf. zunächst Näheres über die Fe-Verb. des *Suprarenins*. Zur Darst. derselben wurde der durch Auskochen der Nebennieren mit HCl-haltigem W. (unter Zn-Zusatz erhaltene Extrakt eingedampft, der Rückstand mit Methylalkohol ausgezogen, die Lsg. mit methylalkoh. ZnCl_2 gefällt, das Filtrat mit Soda alkalisch gemacht, mit Aceton versetzt und von dem entstandenen Nd. abfiltriert; das Filtrat wurde dann tropfenweise mit NH_3 u. FeCl_3 versetzt, wobei sich die Fe-Verb. des *Suprarenins* in Form karminroter Flocken abschied. Die Verb. ist ein violettes, amorphes Pulver, wl. in W., swl. in A., Ä., Aceton und PAe., ll. in SS. und Alkalien. Die neutrale wss. Lsg. ist blau, die alkal. rot, die saure grün bis gelb gefärbt. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. Die Alkaloidreagenzien fällen die Lsgg. der Verb. nicht. Konz. HNO_3 löst die Verb. unter Zers., das gelbgefärbte Zers.-Prod. ist durch Bleiacetat $+$ NH_3 fällbar. Beim Erhitzen mit HJ u. P im Einschmelzrohr entsteht neben einer sehr geringen Menge einer rötlichen amorphen Substanz, die nach Zusatz von NaOH Pyridingeruch entwickelt, eine kleine

Quantität NH_3 . — Die Zus. der physiologisch außerordentlich stark wirksamen Fe-Verb. des Suprarenins schwankt zwar, ergibt aber für das Verhältnis N : H : C stets die Zahlen 1 : 11,3 : 7,7.

Aus der Fe-Verb. des Suprarenins wurde eine krystallinische *Benzoylverb.* erhalten, indem die erstere mit Benzoylchlorid und MgO im Wasserbade erhitzt, die Fl. mit Ä. verd. und das Rk.-Prod. mit P.Ae. gefällt wurde. Der Nd. wurde mit HCl eisenfrei, mit W. chlorfrei gewaschen, getrocknet. dann in 95%ig. A. gel. die Lsg. mit W. bis zur beginnenden Trübung versetzt und hierauf ins Vakuum über H_2SO_4 gestellt; nach einer Woche hatte sich ein krystallinischer Nd. abgeschieden. Zus.: C 69,65%, H 4,86%, N 1,95%. — Das von der Firma PARKER, DAVIS & Co. unter dem Namen *Adrenalin* in den Handel gebrachte krystallisierte Präparat ist, nach seiner physiologischen Wirksamkeit und nach den Ergebnissen der Analyse zu schliessen, mit dem Suprarenin identisch. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 243—51. 7/10. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) BURIAN.

K. Spiro, *Beiträge zur Lehre von der Säurevergiftung bei Hund u. Kaninchen.* Bekanntlich verhält sich der Hundekörper gegen Säuredosen, welche beim Kaninchen typische tödliche Säurevergiftung herbeiführen, refraktär, indem er die zugeführte S. durch NH_3 neutralisiert, während der Kaninchenorganismus durch die S. an fixem Alkali verarmt. Indessen läßt sich, wie Vf. zeigt, durch intravenöse Infusion von Lsgg. von primärem Natriumphosphat doch auch beim Hunde echte Säurevergiftung mit den typischen Symptomen (Absinken des Blutdrucks, Verflachung der Respiration) erzielen. Unter Umständen erzeugt das saure Phosphat beim Hunde aber an Stelle einer Säurevergiftung das charakteristische Bild einer Salzvergiftung (tonische und klonische Krämpfe ohne hervorstechende Beeinflussung der Respiration u. des Blutdrucks). — Beim Hunde bewirkt die intravenöse Einverleibung von NaH_2PO_4 stets eine Steigerung der Diurese, durch welche ein Teil des schädlichen Agens aus dem Organismus herausbefördert wird; beim Kaninchen dagegen verursacht das saure Phosphat — im Gegensatz zu den anderen Salzen — keine Vermehrung der Diurese. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 269—80. 7/10. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) BURIAN.

Medizinische Chemie.

H. Buchner u. L. Geret, *Über ein krystallinisches Immunisierungsprodukt.* II. Vf. berichten, daß die organ. Stoffe in den von ihnen beobachteten ausgewaschenen Globuliten (S. 704), deren Vorhandensein sich beim Erhitzen auf dem Platinblech kundgibt, aus Einlagerungen bestehen, die Globulite dagegen selbst im wesentlichen aus Bariumsulfat. Der Baryt stammt aus dem nach KÜHNE's Vorschrift hergestellten Pepton. Diese Globulite entstehen vorwiegend beim Überschichten von Serum eines vorbehandelten Tieres mit (BaO-haltiger) Peptonlsg., selten aber, und dann stets in viel geringerem Maße, beim Überschichten von n. Serum mit der gleichen Lsg. Wahrscheinlich spielt ein Mehrgehalt des ersteren Serums an Schwefelsäure oder Sulfat eine Rolle. Vf. erörtern die Frage, ob der Ursprung des letzteren im Serum vorbehandelter Tiere etwa mit einer bestimmten Lebensäußerung der Leukocyten im Zusammenhange stehen könne. (Münch. med. Wchschr. 48. 1275—77. 6/8. München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Erwin Jürgens, *Die diagnostische Bedeutung der Rhodanreaktion des Mundspeichels bei Ohrenerkrankungen.* Da es die Ohrspeicheldrüse ist, welche sämtlichen Rhodanwasserstoff des Speichels, und zwar unter Nerveneinfluss, sezerniert, so kann bei den durch Ohrenerkrankungen bedingten Störungen in der Innervation der Drüse

das Rhodan im Speichel gänzlich fehlen. Vf., welcher auf Veranlassung von R. KOBERT das Verhalten der Rhodanrk. bei Ohrenleiden untersucht hat, bespricht an der Hand seiner Kasuistik die diagnostische und prognostische Bedeutung des Fehlens dieser Rk. (Monatsschr. f. Ohrenheilkunde 1901. Warschau. Sep. v. Vf.)

BURIAN.

P. Farup, *Über die Ausscheidung des Quecksilbers im Harn bei Merkurio-behandlung.* Mittels der von ihm früher (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 44. 272; C. 1900. II. 213) angegebenen Methode hat Vf. den Hg-Gehalt seines Harnes bei Anwendung von *Merkuriol* untersucht. MerkurioI ist ein von BLOMQUIST dargestelltes, pulverförmiges Aluminium- und Magnesiumamalgam, das in Säckchen auf Brust oder Rücken getragen wird u. die Heilwirkungen des Hg durch Inhalation der Hg-Dämpfe entfalten soll. Die Hg-Ausscheidung im Harn ist bei Anwendung von MerkurioI beträchtlich, ungefähr ebenso groß, wie bei der gewöhnlichen Applikation des Hg in der Schmierkur; Vf. bezeichnet deshalb das MerkurioI als ein sehr beachtenswertes Präparat. (Arch. f. Dermatol. u. Syphilis 56. Christiania. Pharmakolog. Univ.-Inst. Sep. v. Vf.)

BURIAN.

G. Pouchet, *Über die Lokalisation und die Verteilung des Antimons im Organismus.* An Kaninchen und Hunden, bei welchen durch länger dauernde Verabreichung von Brechweinstein eine chronische Sb-Vergiftung erzeugt worden war, konstatierte Vf. die folgenden Thatsachen: 1. Die toxische Wirkung des Sb beginnt erst bei viel größeren Dosen, als jene des As. — 2. Die Verteilung des Sb im Organismus weicht beträchtlich von derjenigen des As ab; während das letztere vornehmlich im Gehirn und Rückenmark, Muskeln und Leber, in geringerem Maße in Knochen, Haut und Haaren und nur zum allerkleinsten Teil im Darmtrakt festgehalten wird, findet sich das Sb umgekehrt in Hirn u. Rückenmark, Muskeln und Leber gar nicht, etwas reichlicher in Knochen, Haut u. Haaren u. ganz vorwiegend im Darmtrakt. — 3. In Gemischen von As- u. Sb-Verbb. wird die toxische Wirkung der ersteren durch die Ggw. der letzteren nicht verringert, sondern eher etwas erhöht. — 4. Darreichung von KBr verändert die Wirkungsweise, sowie die Lokalisation des Sb nicht unerheblich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 526—27. 30/9. Paris.)

BURIAN.

C. Archangelsky, *Über die Verteilung des Chloralhydrats und Acetons im Organismus.* 1. Chloralhydrat. Zur Bestimmung des Chloralhydrats in Blut u. Geweben bediente sich Vf. des folgenden Verf.: Das betreffende Ausgangsmaterial wurde mit dem gleichen Gewicht 20%ig. Phosphorsäure 12—20 Stdn. lang destilliert; war das Destillat trüb oder gelb gefärbt, so wurde die Dest. wiederholt. Das Destillat wurde hierauf behufs vollständiger Spaltung des Chloralhydrats in Chlf. u. Ameisensäure mit 30—50 ccm Natronlauge versetzt u. auf dem Wasserbade bis auf 20—50 ccm eingeengt. Dann wurde die Fl. genau neutralisiert und mit dem gleichen Volum gesättigter Sublimatlg. 5—6 Stdn. lang erhitzt. Das durch die reduzierende Wirkung der Ameisensäure aus dem Sublimat gebildete Kalomel wurde gewogen. Bei Zusatz bekannter Mengen Chloralhydrat zu Blut und Organen ergab das Verf. befriedigende Resultate. Mittels dieser Methode ermittelte Vf., daß beim Hunde das Blut 0,03—0,05% Chloralhydrat enthalten muß, wenn Narkose eintreten soll; bei einem Chloralgehalt des Blutes von 0,05—0,07% verschwinden die Kornealreflexe, und bei einem solchen von 0,11—0,12% tritt Respirationsstillstand ein. Bei Kaninchen erfolgt der Respirationsstillstand erst, wenn das Blut 0,14—0,156% Chloralhydrat enthält. Das Chloralhydrat ist im Blute nicht gleichmäßig verteilt, sondern in erster Linie in den Blutkörperchen enthalten. Im Gehirn ist zu Beginn der Narkose relativ weniger Chloralhydrat vorhanden als im Blut, bei längerer Dauer der ersteren wird das Gehirn aber prozentuell chloralreicher als das Blut; dagegen bleibt

der Chloralgehalt der Leber stets weit hinter jenem des Gehirns zurück. Es scheint also eine spezifische Affinität des Zentralnervensystems für das Chloralhydrat zu bestehen.

2. Aceton. Zur Bestimmung des Acetons wurde das Ausgangsmaterial 3 bis 5 Stdn. lang mit W. (Blut unter Zusatz von etwas Essigsäure, Organe unter Zusatz von 30%iger Natronlauge) destilliert; das Destillat wurde hierauf ein zweites Mal mit etwas H_2SO_4 destilliert und im zweiten Destillat das Aceton nach MESSINGER bestimmt. Mittels dieser Methode fand Vf., daß erst bei einem Acetongehalt des Blutes von 0,5% tiefe Narkose eintritt. Auch das Aceton ist im Blute nicht gleichmäßig verteilt, sondern vornehmlich an die Blutkörperchen gebunden. Das Gehirn enthält stets etwas mehr, die Leber gewöhnlich etwas weniger Aceton als das Blut. Auch hier besteht also eine spezifische Affinität der Zentralnervensystems zu dem Narkotikum. — Alle diese Thatsachen finden eine einfache Erklärung, wenn man mit H. MEYER u. OVERTON annimmt, daß die Narkotika durch die fettartigen (lipoiden) Bestandteile des Protoplasmas besonders leicht in Lsg. gebracht werden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 46. 347—71. 3/10. Heidelberg. Pharmakol. Inst.)

BURIAN.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

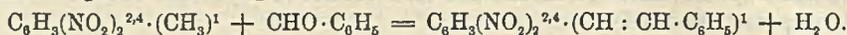
Kl. 8k. Nr. 123691 vom 29/10. 99. [12/10. 1901].

Adolf Hoz, Rorschach (Schweiz), *Verfahren zur Herstellung von Druckfarben für chemischen Druck, vorzugsweise Zeugdruck*. Die zur Herstellung der Druckfarben dienenden Farbstoffe werden zunächst, ähnlich wie in der Kattundruckerei, in Lsg. gebracht, welcher je nach der Natur der verwendeten Farbstoffe und je nach den Erfordernissen, welche an das Druckprod. gestellt sind, die chemischen Beiz-, bezw. Entwicklungs- und Fixierungsmittel direkt oder in besonderer Lsg., event. auch trocken zugesetzt werden. Nachdem diesen Lsgg. der Wassergehalt möglichst (durch Trocknen, Verdampfen oder durch Überführung in einen wenigstens teigigen oder seifigen Zustand) entzogen ist, werden sie mit einer fetten Verdickung (nämlich dem in dem graphischen Druckgewerbe allgemein gebräuchlichen *Leinölfirnis* in verschiedener Konsistenz) zu inniger Mischung verrieben. Da der Farbstoff dergestalt bereits in gel. Form vorhanden ist, so ist eine besondere innige mechanische Verreibung, wie das bei den Körperfarben der graphischen Gewerbe nötig ist, nicht unerläßlich. Um Farbstoff und Beizmittel zu deren Entw. u. Wirkung zu bringen, wird die Farbe nach dem Druck noch einer Nachbehandlung (meist einer Durchdämpfung), event. auch durch Oxydieren (z. B. bei *Anilinschwarz*) oder durch Passieren durch ein Bad (für Anilinrot ein Seifenbad, „Avivage“) unterworfen. Die neuen Farben haben vor den bisher verwendeten Körperfarben den Vorzug der Billigkeit, Schönheit (Tiefe und Leuchtkraft), sowie der Verwendbarkeit für Waschen und Gebrauchsstoffe. Die Muster werden auf glatte Walzen mittels Umdruckpapiers aufgebracht.

Kl. 12o. Nr. 124681 vom 17/10. 1900. [18/10. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von o-p-Dinitrostilben und dessen Derivaten*. Während die Kondensation von Methylgruppen enthaltenden Mononitrokohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe (z. B. *Mononitrotoluol*) mit aromatischen Aldehyden nicht gelingt, verläuft die Kondensation glatt mit *o-p-Dinitrotoluol* bei Temperaturen von ca. 160 u. 170° und bei

Ggw. eines Kondensationsmittels, wie *Ammoniak* oder *Aminen*, insbesondere *Piperidin*, gemäß folgender Gleichung:



o-p-Dinitrostilben, aus *o-p-Dinitrotoluol* u. *Benzaldehyd* mit Hilfe von *Piperidin* oder *Ammoniak* gemäß vorst. Gleichung. Durch Umkrystallisieren aus Eg. in hellgelben, derben Krystallen, F. 139—140°, in Eg. in der Hitze ll., in der Kälte wl., swl. in A.

Trinitrostilben, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)^4\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2^{2,4}$, aus *o-p-Dinitrotoluol* und *p-Nitrobenzaldehyd* mit Hilfe von *Piperidin*. Aus *Nitrobenzol* umgelöst und mit A. gewaschen, citronengelbe, verfilzte Nadeln, F. 240°, swl. in k. A. und k. Eg., leichter l. in h. Eg.

Aus *o-p-Dinitrotoluol* und *m-Nitrobenzaldehyd* wird ein *Trinitrostilben*, aus Eg. in gelben Nadeln, F. 183—184°, erhalten.

Die neuen Prodd. sollen zur Herst. von Farbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12 q. Nr. 125 097 vom 7/10. 1900. [16/10. 1901].

M. Dinesmann, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Thymol*. *2-Brom-p-cymol* wird in rauchende Schwefelsäure von 15—20% SO_3 -Gehalt bis zur vollständigen Lsg. eingetragen. Die erkaltete und mit W. verd. Lsg. scheidet sich in eine obere, aus verd. Schwefelsäure, und eine untere, aus einer Lsg. von Sulfosäuren bestehende Schicht, welch' letztere beim Abkühlen, schneller beim Einwerfen eines fertigen Krystalls, die *2-Brom-5 (oder 3)-sulfosäure* des *Cymols* auskrystallisieren läßt. Die Mutterlauge wird durch Elimination der Sulfogruppe in *2-Brom-p-cymol* zurückverwandelt. Durch längeres Erhitzen der erhaltenen *2-Brom-5 (oder 3)-cymolsulfosäure* mit Zinkstaub und *Ammoniak* im Autoklaven auf 170° wird das Brom fast völlig eliminiert. Nach dem Eindampfen und Erkalten scheidet sich zunächst das Zinksalz der etwa noch vorhandenen unveränderten bromierten S. aus, während die zur Trockne gebrachte Mutterlauge das Zinksalz der *3-Cymolsulfosäure* ergibt, welches durch Schmelzen mit Kalihydrat bei ca. 300° in *Thymol* übergeführt wird. In der in W. gel. Schmelze wird das *Thymol* durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Dest. mit Wasserdampf gereinigt. Das anfangs ölige *Thymol* erstarrt nach einiger Zeit, beim Einwerfen eines fertigen Krystalls, zu großen, gut ausgebildeten Krystallen.

Kl. 22 a. Nr. 124 791 vom 29/11. 98. [15/10. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung brauner Monoazofarbstoffe aus Pikraminsäure*. Zur Darst. dieser Farbstoffe diazotiert man *Pikraminsäure* und setzt sie mit den *Sulfosäuren des m-Phenylendiamins* [$\text{NH}_2 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 3 : 4$, erhalten durch Reduktion der nach Patent 86097 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. R. 459 u. C. 96. II. 223) aus *Dinitrobenzol* mit Sulfid dargestellten *m-Nitranilinsulfosäure* oder durch Sulfieren des *m-Phenylendiamins*] oder des *m-Toluylendiamins* [$\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4 : 5$, gewonnen durch Sulfurieren von *m-Toluylendiamin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 464), oder = 1 : 2 : 4 : 6 (Patent 51662, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. R. 444 u. C. 90. II. 223) oder = 1 : 2 : 6 : 4, die sogen. *symmetrische m-Toluylendiaminsulfosäure*, erhalten durch Reduktion der *o-o-Dinitrotoluol-p-sulfosäure* (Patent 51662)] um. Die Farbstoffe sind wasserl. und fixieren sich deshalb als Chromentwickelungsfarbstoffe u. als Beizenfarbstoffe besser und sind walk- u. reibechter, als die Azofarbstoffe nach Pat. 112819 (vgl. C. 1900. II. 463) aus *Pikraminsäure* u. *m-Phenylendiamin*, welche in W. unl. sind.

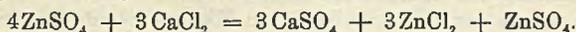
Kl. 22 a. Nr. 125 699 vom 27/5. 1900. [15/10. 1901].

Wilhelm Epstein, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von schwarzen, substantiven Baumwollfarbstoffen*. Diese Farbstoffe werden dadurch erhalten, daß man die *Substitutionsprodd. des o-o'-Dinitrodiphenyls*, in welchen eine oder beide

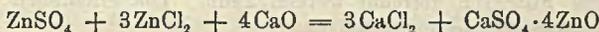
Parastellungen zu den Nitrogruppen frei, bezw. durch Alkoxygruppen substituiert sind, mit Schwefel und Schwefelalkali erhitzt. Verwendet werden von diesen Substitutionsprodd.: Das *m*-Dinitrobenzidin (TÄUBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. 795), das Dinitrodianisidin (STARKE, J. pr. Chem. [2] 59. 219), während das *m*-Dinitrotolidin (GERBER, Zur Kenntnis des o-Tolidins, Dissert. Basel. 1889 S. 28 ff.) in der Schwefelschmelze keinen Farbstoff giebt, dagegen erhält man einen brauchbaren Farbstoff, wenn man von dem ersten Homologen des Benzidins dem *Diamidophenyltolyl* ausgeht. Ebenso erhält man einen brauchbaren Farbstoff aus dem *Dinitrodiamidophenyltolyl*; dasselbe entsteht in ganz analoger Weise wie das Dinitrobenzidin, bezw. -tolidin durch Eintragen einer 2 Mol. entsprechenden Menge Kalisalpeter in die schwefelsaure Lsg. der Base. Durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt, bildet es gelbrote Nadeln, F. 208°.

Kl. 40 a. Nr. 124847 vom 6/1. 1901. [18/10. 1901].

Henri Maurice Taquet, Argenteuil, Frankreich, *Verfahren zur Verarbeitung von Zinksulfatlauge*. Die bei der Zinklaugerei gerösteter Zinkerze (z. B. bleihaltiger wie Zinkbleisulfid) erhaltenen Zinksulfatlaugen werden mit einer zur Zerlegung des Sulfats ungenügenden Menge Erdalkali (Calcium-, Barium-, Strontiumchlorid) versetzt:



Die vom unl. Erdalkalisulfat getrennte, Zinkchlorid u. -sulfat enthaltende Lauge wird mit Kalk, Baryt oder Strontium behandelt:



u. der aus Erdalkalisulfat-Zinkoxyd bestehende Nd. in Filterpressen von der Chlornatriumlauge getrennt. Dieser Nd. stellt ein künstliches Zinkmineral dar, das bei der Reduktion mit überschüssiger Kohle im Zinkofen metallisches Zink liefert, während der Rückstand aus Schwefelverbb. der Erdalkalien besteht, die bei der Darst. von *Zinksulfid*, *Lithopone* und ähnlichen Farbstoffen zum Ausfüllen der betreffenden zinkhaltigen Lösungen dient, worauf sich der wirtschaftliche Vorteil des neuen Verfahrens gründet.

Kl. 40 a. Nr. 124886 vom 18/7. 99. [15/10. 1901].

The Intractable Ore Treatment Company, lim., London, *Verhüttung von Arsen, Antimon und Tellur haltenden Schwefelerzen*. Das fein gepulverte Erz (*rebellisches Erz*) wird mit gleichfalls zu einem feinen Pulver zermahlener Kohle gemischt und alsdann unter Luftabschluss in einem Muffelofen erhitzt. Bei ca. 650—700° und selbst darüber, je nach der Natur des zu behandelnden Erzes, entweicht Arsen in Gasform als Auripigment oder Schwefelarsen. Wird dann die Temperatur bis zur Rotglut, also etwa bis 950—1100° gesteigert, so verflüchtigt sich das Antimon als Sulfid, und wenn das Erz gleichfalls noch Tellur enthält, so geht auch von diesem ein mehr oder weniger großer Prozentsatz in den verschiedenen Erhitzungsstadien als solches über. Die in der aus der Muffel abgezogenen Masse zurückgebliebenen Metalle (Gold, Silber, Kupfer, Zink etc.) können dann dem bekannten Extraktionsverf., z. B. dem Cyanidverf., der Amalgamation oder der Chlorierung unterworfen werden. Durch das neue Verf. sollen die beträchtlichen Verluste an Edelmetallen vermieden werden, welche das bisher vorgeschlagene Rösten der rebellischen Erze zwecks Entfernung des Arsens, Antimons u. Tellurs mit sich bringt. Vor einem bereits zu gleichem Zwecke vorgeschlagenen anderweitigen Verf. zeichnet es sich dadurch aus, daß es den Zuschlag von Sulfiden vermeidet.

Kl. 49 r. Nr. 124386 vom 10/9. 99. [14/10. 1901].

Friedrich Speidel, Pforzheim i. B., *Lötrohr*. In das Gaszuführungsrohr dieses Lötrohres ist eine Querkammer eingeschaltet, welche einem von einer Feder nach außen gedrängtem Ventil als Sitz dient. Im Ruhezustand schließt das Ventil unter dem Einfluß der Feder den Gaszufluß zum Gaszuführungsrohr ab, während es ihn

zuläfst, wenn es unter Überwindung des Federdruckes von der Hand oder sonstwie nach innen gedrückt wird. Hört der Hand- oder sonstige Druck auf, so drückt die Feder das Ventil wieder nach aufsen, und letzteres sperrt den Gaszufluß ab. Ein abseits, vor der Ventilkammer, vom Hauptgaszufuhrrohr abgezwiegt, bis nach der Spitze des Lötrohres reichendes Gasröhrchen speist ein an seinem Ende in der Nähe der Spitze des Lötrohres brennende Flamme (Zündflamme), welche fortbrennt, wenn die Hauptflamme des Lötrohres durch das Schließen des Ventils zum Verlöschen gebracht wird. Wird durch Eindrücken des Ventils das Gaszuführrohr wieder mit Gas gespeist, so zündet das kleine Dauerflämmchen (Zündflamme) die Hauptflamme wieder an. Auf diese Weise soll viel Gas gespart werden können; auch kann man durch mehr oder weniger weites Eindrücken des Ventils die Gaszufuhr etwas regeln.

Kl. 53i. Nr. 124985 vom 17/4. 98. [15/10. 1901].

Jean Peeters, Schaerbeck, *Verfahren zur Gewinnung von Albumosen, Peptonen und anderen stickstoffhaltigen Körpern aus Hefe*. Die Hefe wird mit einer 0,2 bis 0,5%igen wss. Weinsäurelösung bei einer Temperatur von 45–50° C. behandelt. Die Behandlung mit Weinsäure hat vor der bereits bekannten, dem gleichen Zweck dienenden Behandlung mit Salzsäure oder Milchsäure den Vorteil, daß dabei ein großer Teil der in der Hefe vorhandenen Kalisalze als Bitartrate zur Ausscheidung gelangt und durch Filtration abgeschieden werden kann, bezw. von dem durch Eindampfen gewonnenen Extrakte durch nochmaliges Auflösen in wenig W. und nochmaliges Filtrieren getrennt werden kann. Die erhaltenen Prodd. haben außerdem einen angenehmeren Geschmack.

Kl. 55r. Nr. 124922 vom 10/4. 1901. [15/10. 1901].

Heinrich Zellner, Hannover, *Verfahren zur Herstellung haltbaren Reagenspapiers von großer Empfindlichkeit*. Zwecks deutlichen Erkennbarmachens der Rk. bei Benutzung von Fluoresceïn als Indikator eines Reagenspapiers wird zunächst ein geeignetes Papier oder dergl. mit einem dunklen Untergrund versehen, z. B. durch Behandlung des Papiers mittels einer Lsg. eines schwarzen, substantiven, neutralen Farbstoffs. Trägt man nun auf solche dunkel präparierte Fläche die Emulsion einer Fluoresceïnlg. mit einer neutralen Spirituslackfl. auf, so erhält man ein Reagensmittel, welches bei Anwesenheit von Alkalien (insbesondere ist es auf den Nachweis geringer Mengen Ammoniak abgesehen) eine unzweideutige Rk. in Gestalt einer intensiven, grünen, leuchtenden Färbung ergibt. Die kleinste Menge einer S. hebt die Rk. völlig auf. Fixe Alkalien werden sicher nachgewiesen in einer Verdünnung bis zu 1 : 1 Million, Ammoniak in einer solchen bis 1 : 5 Millionen. Bei Benutzung dieses Reagenspapiers bringt man ein Tropfen der zu prüfenden Fl. auf einen Streifen des Papiers, und man wird die Rk. sogar von gefärbten Fl. feststellen können, oder zum Nachweis flüchtigen Ammoniaks hält man einen mit einem Tropfen destillierten W. befeuchteten Streifen in die angebliche NH₃ enthaltende Luft, also etwa in ein NH₃ entwickelnde Fl. enthaltendes Reagensglas.

Kl. 89i. Nr. 123911 vom 9/3. 1901. [16/10. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 121869 vom 17/10. 1900. [24/6. 1901].)

C. Classen, Aachen, *Verfahren zur Überführung von Holzfaser in Dextrose*. Nach dem Hauptpat. wird Schwefelsäureanhydrid oder ein Gemenge desselben mit Schwefligsäureanhydrid auf das angefeuchtete, zerkleinerte Holz, Sägespäne oder dergl. zur Einw. gebracht. Ist nun das Holz sehr stark angefeuchtet, so ist es nach vorliegender Erfindung vorteilhaft, die M. nach der Einw. der genannten Reagenzien in geschlossenen Gefäßen weiter auf etwa 125–135° zu erhitzen, wodurch die infolge der reichlichen Feuchtigkeit langsam verlaufende Aufschließung beschleunigt und vervollständigt wird, und dann erst das Rk.-Prod., wie in Patentschr. 111868 (vergl. C. 1900. II. 608) angegeben, weiter zu behandeln.