

A

No. 3472.212 Y.3

BOSTON PUBLIC LIBRARY





HANDBUCH
DER
ORGANISCHEN CHEMIE.

DRITTE AUFLAGE, DRITTE BAND.



HANDBUCH

DER

(ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. (BEILSTEIN)

MITGLIED DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU ST. PETERSBURG.

DRITTE, UMGEARBEITETE AUFLAGE.



DRITTER BAND.

* 177. 212.
B. 2

AROMATISCHE REIHE: ALDEHYDE, KETONE, CHINONE, CAMPHERARTEN, TERPENE, ÄTHERISCHE ÖLE, HARZE UND BALSAME, GLYKOSIDE, BITTERSTOFFE UND INDIFFERENTE STOFFE, FARBSTOFFE, GERBSTOFFE, FURANREIHE (THIOPHENKÖRPER), ALKALOÏDE.

HAMBURG UND LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1897.

40 25-

Klein's
Alle Rechte vorbehalten.

Verlag
J. F. Neumann



VERLAG
J. F. NEUMANN
NOTEN-VERLAG

I N H A L T.

Specieller Theil.

Aromatische Reihe.

	Seite		Seite
I. Aldehyde mit einem Atom Sauerstoff.			
A. Aldehyde $C_nH_{2n-4}O$ bis $C_nH_{2n-6}O$.			
1. Tetrahydrobenzaldehyd, Tropilen, $C_7H_{10}O$	1		
2. 4 ⁴ ;6-Dihydrobenzaldehyd C_7H_8O	"		
B. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$.			
1. Benzaldehyd (Bittermandelöl) C_7H_6O	3		
Additionsprodukte des Benzaldehyds	6		
Benzaldehydpropylthionaminsäure	"		
Benzaldehydisobuthylthionaminsäure	"		
Benzaldehydamylthionaminsäure	"		
Verbindungen von Benzaldehyd mit Alkoholen	8		
Benzylidendimethyläther	"		
Benzylidendithiomethyläther	"		
Benzylidendimethylsulfon	"		
Benzylendiäthyläther	"		
Benzylidendithiodiäthyläther	"		
Benzaldehydaminoäthylmerkaptal	"		
Benzaldehydphtalimidomerkaptal	"		
Benzylendiäthylsulfon	"		
Benzylidenisoamyläther	"		
Benzylidenäthylendisulfid	"		
Benzaltrimethylenglykol	"		
Benzalglycerin	"		
Dibenzalerythrit	"		
Pentaerythritdibenzal	"		
Dibenzylidenadonit	"		
Monobenzalarabit	9		
Dibenzaldulcit	"		
Tribenzylidenmannit	"		
Tribenzal-l-Idit	"		
Tribenzaltalit	"		
Benzylidensorbit	"		
Dibenzylidensorbit	"		
		Benzaldehyd und Phenole	10
		Benzylidendiphenylsulfon	"
		Benzylidendithio-Di-p-Bromphenyläther	"
		Benzalglykol- β -Dinaphtyläther	"
		Benzalaldehyd- β -Dinaphtyläther	"
		Bittermandelöl und Resorcin	"
		Bittermandelölpyrogallol	11
		Benzylidenisodiphenylöxäthylamin	"
		Verbindungen von Benzaldehyd mit Säuren	"
		Benzylidendiacetat	"
		Benzaldehydglycindisulfid	"
		Benzylidendithioglykolsäure	"
		Benzalacetylkreatinin	"
		Benzylidenacyanessigsäure	"
		Benzylidenrhodaninsäure	12
		Nitrobenzylidenrhodaninsäure	"
		o-Aminobenzylidenrhodaninsäure	"
		Benzylidenenflössigsulfonsäure	"
		Nitrobenzylidenrhodaninoxysulfonsäure	"
		Benzylidendiisovalerianat	"
		Benzylidenoxalat	"
		Chlorbenzylbenzoat	13
		Brombenzylbenzoat	"
		Benzylidendiobenzoat	"
		Substitutionsprodukte des Benzaldehyds	"
		Chlorbenzaldehyd	"
		Dichlorbenzaldehyd	"
		Trichlorbenzaldehyd	14
		Brombenzaldehyd	"
		Jodbenzaldehyd	"
		m-Nitrosobenzaldehyd	"
		Nitrobenzaldehyd	"
		p-Dinitrobenzylidenrosanilin	16

	Seite		Seite
p-Trinitrobenzylidenhydrocyanosanilin	16	6. Benzalimid	28
Chlornitrobenzaldehyd	„	7. Körper C ₉ H ₉ NO	„
3, 6-Dichlor-2-Nitrobenzaldehyd	„	Thiobenzaldin	„
Bromnitrobenzaldehyd	„	Azobenzoylschwefelwasserstoff	„
Cyanbenzaldehyd	„	Benzylideninosulfonsäure	„
Aminobenzaldehyd	„	Bittermandelöl und Alkoholbasen	„
o-Benzaldehydmethylnarnstoff	17	Benzylidenmethylamin	„
Aethoxalyl-o-Aminobenzaldehyd	„	Benzylidenäthylamin	„
Benzoyl-o-Aminobenzaldehyd	„	Benzylidenpropylamin	„
Dimethylaminobenzaldehyd	18	Benzylidenisobutylamin	„
Diäthylaminobenzaldehyd	„	Benzylidenisoamylamin	„
Acetylaminobenzaldehyd	„	Benzylidenisoundekylamin	„
3, 6-Dichlor-2-Aminobenzaldehyd	„	Dibenzylidenäthylendiamin	„
p-Cyanbenzaldehyd	„	Dibenzylidenpropylendiamin	29
Trithiobenzaldehyd	„	Dibenzylidendiaminopentamethylen-	
Dibenzalsulfon	19	tetramin	„
p-Chlorthiobenzaldehyd	„	Benzylidenanilin	„
Trithiobrombenzaldehyd	„	Benzyliden-m-Chloranilin	„
m-Nitrothiobenzaldehyd	„	Benzylidendiethyloranilin	„
Nitrobenzylidendimethylsulfon	„	Benzylidennitranilin	„
Nitrobenzylidendithioglykolsäure	„	p-Dinitropentaphenyldihydroimidazol	„
m-Bittermandelölsulfonsäure	20	p-Diaminopentaphenyldihydroimidazol	„
p-Brombenzaldehyd-m-Sulfonsäure	„	Nitrobenzylidenanilin	30
Benzaliminodisulfonsäure	„	m-Nitrobenzylidennitranilin	„
Selenbenzaldehyd	„	Pentanitropentaphenyldihydroimidazol	„
Ammoniakderivate des Bitter-		Benzyliden-p-Xylidin	„
mandelöls	„	m-Nitrobenzyliden-p-Xylidin	„
1. Hydrobenzamid	„	Benzylidendiäthylidiphenylamin	„
Chlorhydrobenzamid	21	Benzylidenäthylenanilin	„
m-Trinitrohydrobenzamid	„	Benzylidentoluidin	„
2. Amarin	22	Benzylidendibromtoluidin	„
Nitrosoamarin	„	Benzylidenbenzylamin	„
Nitroamarin	„	Benzylidenphenyläthylamin	„
Dinitroamarin	„	Ac-Benzylidentetrahydro-β-Naphthylamin	31
Trinitroamarin	23	Benzylidenaminomethylinden	„
Diaminoamarin	„	Benzylidennaphthylamin	„
Methylamarin	„	Nitrobenzylidennaphthylamin	„
Dimethylamarin	„	Benzyliden-1, 8-Nitronaphthylamin	„
Aethylamarin	„	Benzalnaphtylaminsulfonsäure	„
Diäthylamarin	„	m-Benzylidensulfonsäure-α-Naphthylamin	„
Propylamarin	„	m-Benzylidensulfonsäurenaphthionsäure	„
Benzylamarin	24	Benzylidenbenzhydrilamin	„
Aethylbenzylamarin	„	p-Nitrobenzylidenaminodiphenylmethan	„
Dibenzylamarin	„	Benzyliden-p-Aminotriphenylmethan	„
Diacetylamarin	„	Nitrobenzyliden-p-Aminotriphenylmethan	„
Dicarboxäthylamarin	„	Bis-m-Nitrobenzylidendiaminopenta-	
Benzylamarin	25	methylendiamin	32
Benzylbenzoylamarin	„	Benzaldehyd und Aminophenole	„
Benzoylbenzylamarin	„	Benzylidenaminophenol	„
Dibenzoylamarin	„	Benzyliden-1-Amino-2-Anilinophenol-	
Hydroamarin	„	4-Aethyläther	„
Hydrotrimethylamarin	26	2-Benzylidenamino-5-Tolyl-p-Amino-	
Hydromethylbenzylamarin	„	phenoläthyläther	„
3. Lophin	„	6-Benzylidenaminothymol	„
Dinitrolophin	27	Benzaldehyd und Aminoalkohole	„
Trinitrolophin	„	Benzylidenaminobenzylalkohol	„
Diäthyllophin	„	m-Nitrobenzyliden-o-Aminobenzylalkohol	„
Benzyllophin	„	Benzyliden-di-p-Aminobenzylsulfid	„
Lophindisulfonsäure	„	p-Nitrobenzyliden-p-Diaminobenzylsulfid	„
Isomeres Lophin	„	Benzaldehyd und Aminosäuren	„
p-Oxylophin	„	β-Benzuramidocrotonsäureäthylester	„
4. Azobenzolilid	28	Benzyliden-m-Aminobenzoësäure	„
5. Dibenzoylimid	28	Benzylidenmilchsäureamid	„

Seite	Seite		
Benzaldehyd und Säureamide	33	Benzalnitrobenzoylhydrazin	39
Benzylidendiiformamid	„	m-Nitrobenzalbenzoylhydrazon	„
Benzylidendiacetamid	„	Benzalhydrazincarbonsäure	„
Benzylidendiäbutylamid	„	Benzal-m-Aminobenzoylhydrazin	„
Carbamidsaures Ammoniak und Bittermandelöl	„	Dibenzalcarbohydrazid	40
Benzylidendiurethan	„	Benzalbishydrazicarbonyl	„
Benzylidendiäpropylurethan	„	Benzalsemicarbazid	„
Benzylidendiureid	„	Benzylidenmethylthiosemicarbazid	„
Nitrobenzylidendiureid	„	Benzylidenallylthiosemicarbazid	„
Dibenzylidendiureid	„	Benzylidenphenylthiosemicarbazid	„
Tribenzylidendiureid	„	Nitrobenzalsemicarbazon	„
Benzylidendiönanthotetraureid	„	m-Nitrobenzylidenallylthiosemicarbazid	„
Benzylidendiönanthohexureid	„	m-Nitrobenzylidenphenylthiosemicarbazid	„
Thiocarbamidsaures Dibenzylidenammonium	34	Benzalglykolhydrazid	„
Dithiocarbamidsaures Dibenzylidenammonium	„	Benzalbenzylglykolhydrazid	„
Benzylidenbiuret	„	Dibenzaloxalhydrazin	„
Benzylidendiäthiobiuret	„	Benzalmaloulylhydrazin	„
α -Phenyl-c-Phenyläthioldiuret	„	Dibenzalsuccinylhydrazin	„
Methyl- α -Phenyläthioldiuret	„	Benzylidenweinsäurehydrazid	41
Methyl- α -Phenyläthiobenzyl-c-Phenylälduret	35	Benzaloxylbenzoylhydrazin	„
Benzylidendiäthiohantoinensäure	„	Benzylidenaminoäthylamid	„
Benzylidendiäthiooxamid	„	Benzalhydrazinmessigsäure	„
Dibenzylidendiäthiooxamid	„	Benzylidenäthylbenzoesäure	„
p-Dinitrodibenzylidendiäthiooxamid	„	Hydroxylaminäthylbenzoesäure	„
Benzylidendiäthylbenzamid	„	aldehyds	„
Bittermandelöl und Thio- α -Toluylsäureamid	„	Benzaldoxim	„
Benzylidenmandelsäureamid	36	Carbanilidobenzaldoxim	42
Benzalhomöthaläthylimid	„	Carbo-p-Toluidobenzaldoxim	„
Benzaldehyd und Säurenitrile	„	Benzaldoximessigsäure	43
Benzimid	„	Isobenzaldoximessigsäure	44
Blausäures Hydrobenzamid	„	Carbanilidobenzaldoxim	„
Benzoylazotid	„	Carbo-p-Toluidobenzaldoxim	„
Azobenzoyl	37	Azobenzoylhyperoxyd	45
Amaron	„	Bis-Nitrosylbenzyl	„
Benzhydramid	„	Benzylidenphenylazoxim	„
Benzylidenbenzoacetodinitril	„	Chlorbenzaldoxim	„
Benzyliden-p-Toluacetodinitril	„	Bisnitrosylchlorbenzyl	„
Bittermandelöl und Aldehyd- und Acetonamin	„	Benzhydroximsäurechlorid	46
Benzalaminoacetal	„	Dichlorbenzaldoxim	„
Benzylidendiäthylammoniak	„	Brombenzaldoxim	„
Nitrobenzaldiacetonamin	„	Nitrobenzaldoxim	„
Benzaldehyd, Aceton und Harnstoff	38	Nitrobenzhydroximsäurechlorid	47
Hydrazinderivate des Benzaldehyds	„	Chlornitrobenzaldoxim	50
Benzalazin	„	Cyanbenzaldoxim	51
Tetrabrombenzalazin	„	Benzaldoximsulfonsäure	„
o-Nitrobenzalazin	„	Aminobenzaldoxim	„
Benzalaminoguanidin	„	2. Aldehyde C_8H_8O	52
Benzyliden-2, 4, 6-Trinitro-m-Aethoxyphenylhydrazon	39	Phenäthylal	„
Benzylidenbenzolsulfonsäurehydrazid	„	Methylphenmethylal (2)	„
Benzalformylhydrazin	„	Methylphenmethylal (3)	53
Benzalacetylhydrazin	„	Methylphenmethylal (4)	„
Benzylidenciäthylbenzoesäurehydrazid	„	3. Aldehyde $C_9H_{10}O$	„
Benzalphenylglycinyldiazin	„	Phenpropylal	„
Benzalaceturyldiazin	„	Phenmethoxyäthylal	54
Hippurylbenzalhydrazin	„	1, 3-Dimethylbenzaldehyd (4)	„
Benzalbenzoylhydrazin	„	1, 3-Dimethylphenmethylal (5)	„
		4. Aldehyde $C_{10}H_{12}O$	„
		Phen-1 ² -Methopropylal	„
		4-Aethylphenmethylal	„
		Methylphen-4 ¹ -Methoxyäthylal	„
		4-Methoxyäthylphenmethylal, Cuminal	„

	Seite		Seite
Isocuminaldehyd (?)	57	5-Chlorsalicylaldehyd	69
Terecuminaldehyd	" "	Chlorhelicin	" "
1, 2, 3-Trimethylphenmethylyal (5)	" "	3, 5-Dichlorsalicylaldehyd	70
1, 3, 5-Trimethylbenzaldehyd	" "	5-Bromsalicylaldehyd	" "
5. Aldehyde $C_{12}H_{16}O$	" "	Bromhelicin	" "
C. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$.		3, 5-Dibromsalicylaldehyd	" "
1. Phenpropenylal, Zimmtaldehyd		Nitrosalicylaldehyd	" "
C_9H_8O	58	Hydrosalicylaldehyd	" "
2. Phen-1 ² -Methopropenylal, α -Me-		β -Trithiosalicylaldehyd	71
thylzimmtaldehyd $C_{10}H_{10}O$	62	β -Trithiosalicylaldehyddibenzoat	" "
3. 1 ¹ -Butenylphenmethylyal (1 ²)	63	Bromthiosalicylaldehyd	" "
D. Aldehyd $C_nH_{2n-12}O$.		Hydrosalicylamid	" "
Phenpentadienylal $C_{11}H_{10}O$	" "	Aethylsalidin	72
E. Aldehyde $C_nH_{2n-14}O$.		Trichlorhydrosalicylamid	" "
Naphtenmethylyal $C_{11}H_8O$	" "	Tribromhydrosalicylamid	" "
α -Naphtaldehyd	" "	Salicylaldehyd-Methylamid	" "
β -Naphtaldehyd	64	o-Oxybenzalaminooacetal	" "
F. Aldehyde $C_nH_{2n-16}O$.		Di-o-Oxybenzylidenäthylendiamin	" "
1. Biphenylmethylyal $C_{13}H_{10}O$	" "	Bis-o-Oxybenzylidendiaminopentame-	
2. Diphenylmethanmethylyal (1)		thylentetramin	" "
$C_{14}H_{12}O$	" "	Tris-o-Oxybenzylidentriaminotrimethylen-	
G. Aldehyd $C_nH_{2n-24}O$.		triamin	" "
Triphenylmethanmethylyal (4) $C_{20}H_{16}O$	" "	Salhydranilid	" "
Leukomalachitgrünaldehyd	65	o-Oxybenzal-p-Nitrosoanilid	73
II. Aldehyde mit zwei Atomen		5-Bromsalhydranilid	" "
Sauerstoff.		Salhydranitrilid	" "
A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$		Salhydräthylenanilin	" "
1. Aldehyde $C_7H_6O_2$	66	Salicyläthylenanilin	" "
2-Phenolmethylyal	" "	p-Salhydrotoluid	" "
o-Oxybenzylidendithioglykolsäure	" "	o-Oxybenzylidenbenzylamin	" "
Aether des Salicylaldehyds	" "	β -Salhydranaphtalid	" "
Essigsaurer Salicylaldehyd	67	Oxybenzyliden-1-Brom-2-Amino-	
Acetylsalicylaldehyd	" "	naphtalin	" "
Butyrylsalicylaldehyd	" "	o-Oxybenzylidenbenzhydrilamin	" "
o-Aldehydphenoxyessigsäure	" "	o-Oxybenzyliden-p-Aminotriphenyl-	
Bromaldehydphenoxyessigsäure	68	methan	" "
Benzoylsalicylaldehyd	" "	o-Oxybenzylidenaminophenol	" "
Helicin	" "	Methoxybenzylidenaminophenol	" "
Helicinleucindisulfit	" "	o-Oxybenzylidenaminobenzylalkohol	74
Glykosehelicin	" "	o-Oxybenzyliden-p-Diaminobenzylsulfid	" "
Isobelicin	" "	Salicyldiureid	" "
Tetracetohelicin	" "	Disalicyltriureid	" "
Benzoylhelicin	" "	Dioxybenzylidendithiooxamid	" "
Tetrabenzoylhelicin	69	Salicylaldehyd und Aminosäuren	" "
Helicinarnstoff	" "	o-Oxybenzyliden-m-Aminobenzoësäure	" "
Helicinthioarnstoff	" "	o-Oxybenzylidenaminosalicylsäure	75
Helicinanilid	" "	Salicylaldehyd und Blausäure	" "
Benzoylhelicindianilid	" "	Salicylaldehydmethylätherhydrocyanid	" "
Tetrabenzoylhelicindianilid	" "	o-Methoxyphenyliminoessigsäurenitril	" "
Helicintoluid	" "	o-Methoxyphenylaminooessigsäurenitril	" "
Helicoidin	" "	Cyansalicyl	" "
Oktacetylhelicoïdin	" "	Hydrocyansalid	" "
Helicoïdindianilid	" "	Hydrazinderivate des Salicyl-	
		aldehyds	" "
		o-Oxybenzalazin	" "
		o-Oxybenzyliden-2, 4, 6-Trinitro-m-	
		Aethoxyphenylhydrazon	76
		o-Oxybenzylidencyanessigsäurehydrazid	" "
		Oxybenzylidenallylthiosemicarbazid	" "
		Oxybenzylidenphenylthiosemicarbazid	" "
		o-Oxybenzalglykolhydrazid	" "
		o-Oxybenzalbenzoylhydrazin	" "
		Salicyl-m-Hydrazonbenzoësäure	" "

	Seite
Hydroxylaminderivate des Salicyl-	
aldehyds	76
Salicylaldoxim	„
Acetyl-o-Anisaldoxim	77
Aldoximphenoxyessigsäure	„
Helicinaldoxim	„
Carbanilido-o-Anisaldoxim	„
Dicarbanilidosalicylaldoxim	„
Tolylcarbonimino-o-Anisaldoxim	„
Benzeylhydrazoximsalicyliden	„
Benzoylsalicylaldoxim	„
Salicylaldoximbenzylätherbenzoat	„
Dibenzoylsalicylaldoxim	„
5-Nitrosalicylaldoxim	„
3,5-Dinitrosalicylaldoxim	„
Kondensationsprodukte des Salicyl-	
aldehyds	78
Disalicylaldehyd	„
Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$	„
α -Salzylsäure	„
β -Salzylsäure	„
Oxyaurin	„
2. 3-Phenolmethylal	79
3. 4-Phenolmethylal	81
Anisaldehyd	„
Substitutionsprodukte des p-Oxybenz-	
aldehyds	82
p-Oxybenzaldehyd und Basen	84
p-Oxybenzaldehyd und Säureamide	85
Hydrazinderivate des p-Oxybenz-	
aldehyds	86
Hydroxylaminderivate des p-Oxybenz-	
aldehyds	„
Kondensationsprodukte des p-Oxybenz-	
aldehyds	87
4. Aldehyde $C_8H_8O_2$	88
Methylphenol (4)-Methylal (2)	„
Methylphenol (5)-Methylal (2)	„
Methylphenol (2)-Methylal (3)	89
Methylphenol (6)-Methylal (3)	„
Methylphenol (3)-Methylal (4)	„
5. Phen-1 ¹ -Propylolal $C_9H_{10}O_2$	„
6. 1,2,4-Trimethylphenol(5)-Me-	
thylal(6) $C_{10}H_{12}O_2$	90
7. Aldehyde $C_{11}H_{14}O_2$	„
Methyl-4-Methoäthylphenol(5)-Methylal(2) „	„
Methyl-4-Methoäthylphenol(6)-Me-	
thylal(3)	„
3-Dimethoäthylphenol(6)-Methylal	91
B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_2$.	
1. Aldehyde $C_8H_6O_2$	„
Phenäthylal	„
Phendimethylal (1,2)	92
Phendimethylal (1,3)	„
Phendimethylal (1,4)	„
2. Aldehyde $C_9H_8O_2$	93
2-Phenolpropenylal	„
3-Phenolpropenylal	94
4-Phenolpropenylal	„
Phenpropylonal (1 ¹)	„

	Seite
Phenylisoxazol C_9H_7NO	95
Methylphenäthylonal (4)	„
3. Phen-1 ¹ -Butylonal $C_{10}H_{10}O_2$	„
C. Aldehyde $C_nH_{2n-14}O_2$ bis $C_nH_{2n-18}O_2$.	
1. β -Naphtholmethylal $C_{11}H_8O_2$	96
2. Diphenyläthanonmethylal	
$C_{15}H_{12}O_2$	„
III. Aldehyde mit drei Atomen	
Sauerstoff.	
A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$	96
1. Aldehyde $C_7H_6O_3$	97
2,3-Phendiolmethylal	„
2,4-Phendiolmethylal	„
2,5-Phendiolmethylal	98
3,4-Phendiolmethylal	99
Vanillin	100
Isovanillin	101
Piperonal	102
Hydropiperoin	103
Acetvanillin	104
Vanillinaldoxim	„
Piperonaloxim	„
2. Aldehyde $C_8H_8O_3$	105
Methylphendiol (3,5)-Methylal(2)	„
Methylphendiol (4,5)-Methylal(3)	„
3. 2-Aethylphendiol(4,5) $C_9H_{10}O_3$	„
Hydrastinin	„
B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_3$ bis $C_nH_{2n-12}O_3$.	
1. Aldehyde $C_8H_6O_3$	106
4-Phenyloläthylonal	„
2-Phenoldimethylal(1,3)	„
4-Phenoldimethylal(1,3)	„
2. Aldehyde $C_9H_8O_3$	„
3,4-Phendiolpropenylal	„
2-Aethenylphendiol(4,5)-Methylal	107
3. Methyl-4-Methoäthylphenol(5)-	
Dimethylal(2,6) $C_{12}H_{14}O_3$	„
4. 3,4-Phendiolpentylidiänal	
$C_{11}H_{10}O_3$	„
IV. Aldehyde mit vier Atomen	
Sauerstoff.	
A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_4$.	
1. Trioxybenzaldehyde $C_7H_6O_4$	„
Phentriolmethylal	„
2,3,4-Phentriolmethylal	„
3,4,5-Phentriolmethylal	„
2,4,5-Phentriolmethylal	108
2. Phen-1 ¹ ,1 ² ,1 ³ -Butyltrioal	
$C_{10}H_{12}O_4$	„
B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_4$.	
1. 3,5-Phendioldimethylal(1,2)	
$C_8H_8O_4$	„
2. Orencialdehyd $C_9H_8O_4$	109

	Seite		Seite
C. Aldehyd $C_nH_{2n-20}O_4$.			
Diphenyläthanolondimethylal(1 ⁴ ,2 ⁴)	109	Phenylglyoxim	131
$C_{18}H_{12}O_4$		Phenylazoxazol	" "
V. Aldehyde mit fünf und sechs Atomen Sauerstoff.		Oxyacetophenon	132
1. Aldehyd $C_8H_6O_5$	" "	Phenacylengenol	133
Apialaldehyd	" "	Phenacylvanillin	" "
2. Biphenyltetroidimethylal		Acetylphenol	134
$C_{14}H_{10}O_6$	110	Dioxyacetophenon, Resacetophenon	135
VI. Ketone und Oxyketone.		Päonol	" "
A. Ketone $C_nH_{2n-4}O$.		Dehydrodiacetylpäonol	" "
1. Keton C_6H_8O	" "	Resacetein	136
Heptachlorcyclohexenon	" "	Chinacetophenon	137
Oktochlorcyclohexadiënon	" "	Acetylbrenzkatechin	" "
2. 1-Methyl-1-Cyclohexenon(3)		Trioxyacetophenon, Gallacetophen	138
$C_7H_{10}O$	111	Fisetol	139
3. Ketone $C_8H_{12}O$	" "	2. Ketone $C_9H_{10}O$	140
2,4-Dimethyl-1-Cyclohexenon(6)	" "	1 ¹ -Propylonphen	" "
B. Ketone $C_nH_{2n-6}O$.		Propionylphenol	141
1. Pyron C_5H_4O	" "	Propionylresorcin	142
2. Keton C_6H_6O	" "	Dehydroacetylismethylpäonol	143
Tetrachlorcyclohexadiënon	" "	Propionylhydrochinon	" "
Hexachlorcyclohexadiënon	112	1 ² -Propylonphen	" "
Oktochlorcyclohexadiënon	" "	Methyläthanoylphen	145
Trichlorcyclohexadiënontriol	" "	Methyl-2-Aethanoylphen	" "
3. Ketone $C_{10}H_{14}O$	" "	Methyl-3-Aethanoylphen	" "
Carvon	" "	Orcacetophenon	146
Carvoxim	113	Methyl-4-Aethanoylphen	" "
Isocarvon	114	3. Ketone $C_{10}H_{12}O$	147
4. Keton $C_{11}H_{16}O$	" "	1 ¹ -Butylonphen	" "
Oxymethylencampher	" "	Chloracetophenon	148
Formylbromcampher	116	1 ² -Butylonphen	" "
5. Ketone $C_{13}H_{20}O$	" "	1 ³ -Butylonphen	" "
Iron	" "	Methopropylon(1 ¹)phen	150
Pseudoionon	117	4 ¹ -Propylonmethylphen	" "
3,5,5-Trimethylcyclohexen(1)-4 ¹ -		4 ² -Propylonmethylphen	" "
Butenylon	" "	Aethyl-4-Aethanoylphen	" "
C. Ketone $C_nH_{2n-8}O$.		1,2-Dimethyl-4-Aethanoylphen	151
1. Aethylonphen, Acetophenon		1,3-Dimethyl-4-Aethanoylphen	" "
C_8H_8O	118	1,4-Dimethyl-2-Aethanoylphen	152
Substitutionsprodukte des Acetophenons	119	4. Ketone $C_{11}H_{14}O$	" "
Isoindilencin	121	1 ¹ -Pentylonphen	" "
Aminoacetophenon	123	1 ³ -Methobutylon(1 ¹)phen	153
Rhodanacetophenon	128	Isopropylbenzylketon	" "
Phenylacetylphenylsulfid	" "	1 ² -Methobutylon(1 ³)phen	" "
Carbamidthioacetophenon	" "	Methylmethopropylon(4 ¹)phen	" "
Phenacylsulfid	129	1,4-Aethanoylpropylphen	" "
Thioacetophenon	" "	1,4-Methoäthyläthanoylphen	154
Acetophenonsulfonsäure	" "	1,3-Dimethyl-4 ¹ -Propylonphen	" "
Selencyanacetophenon	" "	1,4-Dimethyl-2 ¹ -Propylonphen	" "
Ammoniakderivate des Acetophenons	130	1,2,4-Trimethyl-5-Aethanoylphen	" "
Hydrazinderivate des Acetophenons	" "	1,3,5-Trimethyläthanoylphen	" "
Hydroxylaminderivate des Acetophenons	" "	5. Ketone $C_{12}H_{16}O$	" "
		1 ³ -Hexylonphen	" "
		1 ⁴ -Methopentylon(1 ¹)-phen	" "
		1 ² -Aethyllobutylon(1 ¹)-phen	155
		Aethylbutylonphen	" "
		Butyläthanoylphen	" "
		1,3-Dimethylbutylon(4 ¹)phen	" "
		1,4-Dimethylbutylon(2 ¹)phen	" "
		1,2-Dimethylmethopropylon(4 ¹)phen	" "
		1,3-Dimethylmethopropylon(4 ¹)phen	" "
		1,4-Dimethylmethopropylon(2 ¹)phen	" "
		Methyl-o-Cymylketon	" "

	Seite
4-Methyl-1, 3-Cymylketon	155
Methyl-2-Aethanoyl-4-Methoäthylphen	„
1, 2, 3, 4-Tetramethyläthanoylphen	„
1, 2, 3, 5-Tetramethyläthanoylphen	„
1, 2, 4, 5-Tetramethyläthanoylphen	156
6. Ketone $C_{16}H_{18}O$	„
Heptylon (1^1) phen	„
1^3 -Methohexylon (1^3) phen	„
Propylbutylphen	„
Methyl-2-Propylpropylon (4^1) phen	„
Methylmethoäthyl(4)propylon (2^1) phen	„
Pentamethyläthanoylphen	„
1, 2, 4, 5-Tetramethylpropanoylphen	„
7. Ketone $C_{14}H_{20}O$	„
Methyl-4 ¹ -Heptylphen	„
Methyl-4-Methoäthyl-2 ¹ -Butylphen	157
Methyl-2-Propylmethopropylon (4^1) phen	„
Methyl-4-Methoäthylmethopropylon (2^1)-phen	„
8. Methyl-4-Methoäthylmethopropylon (2^1) phen $C_{15}H_{22}O$	„
9. Hexadekanylon (1^1) phen $C_{22}H_{36}O$	„
10. Methylhexadekylon (4^1) phen $C_{23}H_{38}O$	„
11. 1, 3-Dimethylhexadekylon (4^1) phen $C_{24}H_{40}O$	„
12. Methyloktodekylon (4^1) phen $C_{25}H_{42}O$	„
D. Ketone $C_nH_{2n-10}O$.	
1. Ketone C_9H_8O	158
Propenoylphen	„
Indanon (5)	„
Indanon (6)	160
2. Ketone $C_{10}H_{10}O$	„
1^1 -Butenylphen	„
Methyleumarketon	161
Ferulasäuremethylketon	162
1^2 -Butenylphen	163
Keton $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH_2$	„
Benzoylcyclopropan	„
1- und 3-Methylindanon (7)	164
2-Methylindanon (7)	„
4-Methylindanon (7)	„
6-Methylindanon (7)	„
1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtenon (1)	„
1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtenon (2)	„
1, 4, 5, 10-Tetrahydronaphtenon (1)	165
3. Ketone $C_{11}H_{12}O$	„
1^4 -Pentenylphen (1^1) phen	„
1^2 -Methylenbutylon (1^1) phen	„
Phenyldehydrohexon	166
Benzoylcyclobutan	„
1, 2-Methylbenzoylcyclopropan	„
6-Aethanoylindan	„
1, 4-Dimethyl-2-Propenoylphen	„
4. Ketone $C_{12}H_{14}O$	„
Hexenylphen (1^3) phen	„
1^2 -Hexenylphen (1^1) phen	„
1^1 -Hexenylphen (1^3) phen	„

	Seite
1^3 -Metho- 1^1 -Methylenbutylphen	167
6-Propanoylindan	„
5. Ketone $C_{13}H_{16}O$	„
Methoäthyl- 4^1 -Butenylphen	„
1, 1, 6-Trimethyl-1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtenon (4)	„
Trioxydehydroiren	„
6. Phenyl-2-Aethanoylcyclohexan $C_{14}H_{18}O$	„
7. Keton $C_{15}H_{20}O$	„
E. Ketone $C_nH_{2n-12}O$.	
1. Ketone C_9H_6O	„
Indenon (7)	„
Truxon	170
2. Ketone $C_{10}H_8O$	„
1, 2-Dihydronaphtenon (1)	„
1, 2-Dihydronaphtenon (2)	171
3. Dehydroacetophenon $C_{11}H_{10}O$	172
4. Ketone $C_{12}H_{12}O$	„
$1^1, 3^1$ -Hexadienylphen	„
6-Methoäthenindanon (5)	173
5. Ketone $C_{13}H_{14}O$	„
$1^1, 1^3$ -Heptadienylphen (1^5) phen	„
1^5 -Metho- $1^1, 1^4$ -Hexadienylphen	„
1-Methyl-5-Phenyl-1-Cyclohexenon (3)	„
F. Ketone $C_nH_{2n-14}O$.	
1. Ketone $C_{12}H_{10}O$	„
1-Aethanoylnaphten	„
β -Methylnaphtylketon	174
2. Propanoylnaphten $C_{13}H_{12}O$	175
3. Ketone $C_{13}H_{14}O$	176
α -Propylnaphtylketon	„
β -Propylnaphtylketon	„
α -Isopropylnaphtylketon	„
β -Isopropylnaphtylketon	„
Dimethyläthanoylnaphten.	„
4. Ketone $C_{15}H_{16}O$	„
α -Isobutylnaphtylketon	„
β -Isobutylnaphtylketon	177
2, 4-Dimethyl- 1^1 -Phenomethylencyclohexenon (6)	„
2-Methyl-4-Phenoäthencyclohexenon (6)	„
G. Ketone $C_nH_{2n-16}O$.	
1. Aethylonnaphten(1, 8), Acenaphtenon $C_{12}H_8O$	178
2. Diphenylmethanon, Benzophenon $C_{13}H_{10}O$	„
Diphenylmethylenäthylendisulfid	180
Benzophenonphenylmerkaptol	„
Diphenylmethylenioglykolsäure	„
Substitutionsprodukte des Benzophenons	„
Aminobenzophenon	182
Diaminobenzophenon	184
p-Benzophenylhydrazin	186
Benzophenylsemicarbazid	„
Benzophenylbenzaldehydhydrazin	„

	Seite		Seite
Benzophenylacetonylhydrazin	187	Rufimorinsäure	208
Acetophenonbenzophenylhydrazin	"	Protocotoïn	"
Benzophenylhydrazinbrenztraubensäure	"	Methylprotocotoïn	"
Benzoindolecarbonsäure	"	Protocotoïnphenylhydrazon	209
Verbindungen von Benzophenon		1,3,7-Trioxyanthon	"
mit Basen	"	Gentisin	"
Iminobenzophenon	"	Hexaoxybenzophenon	210
Diphenylmethylenhydrazin	"	Sulfäthylbenzophenon	"
Bisdiphenylazimethylen	188	4,4'-Diphenylolmethanthion	211
Diphenylmethylen-tetrazon	"	3. Ketone $C_{14}H_{12}O$	"
Diphenylmethylenanilin	"	2-Methophenylmethanonphenyl	"
Diphenylmethylen-p-Toluidin	"	o-Methylxanthon	"
Benzophenon-p-Aminobenzoësäure	"	Oxymethylxanthon	212
Hydroxylamin-derivate des Benzo-		3-Methophenylmethanonphenyl	"
phenons	"	4-Methylxanthon	"
Benzophenonoxim	"	Methyloxyxanthon	213
Aminobenzophenonoxim	190	4-Methophenylmethanonphenyl	"
β -Diaminobenzophenonoxim	191	Homobenzophenon	216
Thiobenzophenon	"	2-Methanoylbiphenyl	217
Tetramethyldiaminothiobenzophenon	"	Diphenyläthanon	"
Benzophenon-o-Sulfonsäure	192	Desylanilid	220
Akridonsulfonsäure	"	Desaurin	221
Benzophenondisulfonsäure	"	Benzoïn	"
Benzophenonsulfon	"	Ammoniakderivate des Benzoïns	223
Oxybenzophenon	193	Benzoïnhydrazin	225
Phenylanisylmethylen-p-Chloranilin	194	Tolansulfid	226
p-Methoxylbenzophenon-p-Aminoben-		Oxydesoxybenzoïn	"
zoësäure	"	Desoxyanisoin	227
Methoxyl-o-Brombenzophenon	195	Anisoin	"
Aethoxyl-o-Brombenzophenon	"	Piperonyloïn	"
Dibrombenzoylphenol	"	4. Ketone $C_{16}H_{14}O$	"
2-Amino-2'-Oxybenzophenon	"	Diphenylpropanon (1)	"
Dioxybenzophenon	"	Diphenylisoxazol	229
Xanthon	"	Diphenylpropanon (2)	"
Thioxanthon	197	1'-Methophenyläthanon (1)-Phenyl	"
Carbonyldiphenylenoxydisulfonsäure	"	2'-Methophenyläthanon (1)-Phenyl	230
Dioxyxanthylen	"	Diphenylmethyläthanon	"
Benzo-brenzkatechin	199	Phloretin	"
Benzo-resorcin	"	4-Aethophenylmethanonphenyl	231
Benzoylhydrochinon	"	2,4-Dimethophenylmethanonphenyl	"
Tetrabromdioxybenzophenondiacetat	"	2,5-Dimethophenylmethanonphenyl	232
Benzoylveratrol	"	Bis-3,3'-Methophenylmethanon	"
Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure	200	Dimethylxanthon	"
Sulfonfluoresceïn	"	Bis-3,4'-Methophenylmethanon	233
Trioxybenzophenon	"	3,4-Dimethophenylmethanonphenyl	"
Oxyxanthon	"	3,5-Dimethophenylmethanonphenyl	"
Cotoïn	202	Oxydimethylxanthon	"
Cotoïnoxim	203	Bis-4,4'-Methophenylmethanon	"
Hydrocotoïn	"	Dimethyloxyxanthon	234
Methylhydrocotoïn	"	5. Ketone $C_{16}H_{16}O$	"
i-Benzoylhydrocoton	204	Diphenylbutanon (2)	"
Tetraoxybenzophenon	"	Diphenylmethylpropanon (2)	"
3,4-Dioxyxanthon	"	Methophenylpropanonphenyl	"
Isoeuxanthon	205	Diphenyläthyläthanon	"
3,6-Dioxyxanthon	"	Dimethyldiphenylketon	"
Euxanthon-säure	"	1'-Aethophenyläthanon (1)-Phenyl	"
Euxanthon	"	Keton $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_{11}$	235
1,6-Dioxyxanthon	206	$1^3, 1^4$ -Dimethophenyläthanon (1)-Phenyl	"
β -Isoxanthon	"	$1^3, 1^6$ (?) -Dimethophenyläthanon (1)-Phenyl	"
Pentaoxybenzophenon	207	$1^2, 1^4$ -Dimethophenyläthanon (1)-Phenyl	"
Maklurin	"	$1^2, 1^5$ -Dimethophenyläthanon (1)-Phenyl	"
Machromin	"	Bis-p-Methophenyläthanon	"
Reduktionsprodukt $C_{14}H_{12}O_6$ (?)	208		

	Seite		Seite
1, 1-Methyläthanoyldiphenylmethan	235	5. Ketone $C_{17}H_{16}O$	249
4-Propophenylmethanonphenyl	,,	1-Methyl-4-Methoxyäthylfluoren	,,
4-Methyläthophenylmethanonphenyl	236	Diphenyl-1 ² -Propenyläthan	,,
2, 4, 5-Trimethophenylmethanonphenyl	,,	9-Propylidihydroanthron (10)	250
2, 4, 6-Trimethophenylmethanonphenyl	237	6. 9, 9-Diäthylidihydroanthron (10), Diäthylanthron $C_{18}H_{18}O$,,
2, 4-Dimethophenylmethanon-2 ¹ -Metho- phenyl	,,	7. Isoamylhydroanthron $C_{19}H_{20}O$,,
6. Ketone $C_{17}H_{18}O$,,	8. Ketone $C_{20}H_{22}O$,,
Diphenylpentanon (3)	,,	9, 9-Dipropylidihydroanthron (10)	,,
Bis-4-Methophenylpropylon (2)	238	Keton $C_{20}H_{22}O$,,
Diphenylpropyläthan	,,		
Diphenylmethoxyäthyläthan	,,		
Dimethyläthophenylmethanonphenyl	,,		
2-Metho-5-Methyläthophenylmethanon- phenyl	,,		
2, 3, 5, 6-Tetramethophenylmethanon- phenyl	,,		
Benzylisoduro	,,		
m (?) -Dixylketon	,,		
Bis-2, 5-Dimethophenylmethanon	,,		
7. Diphenylmethopropyläthan	,,		
$C_{18}H_{20}O$	239		
8. Ketone $C_{19}H_{22}O$,,		
Bis-1, 4-Dimethophenylpropanon	,,		
Dipseudocumylketon	,,		
Diphenyldimethyltetrahydropyron	,,		
9. Ketone $C_{20}H_{24}O$,,		
Diphenylhexyläthan	,,		
Bis-4-Methyläthophenyläthan	,,		
Cuminol	,,		
10. Diphenyloktyläthan	,,		
$C_{22}H_{28}O$,,		
11. Cetyl desoxybenzoin $C_{30}H_{44}O$,,		
H. Ketone $C_nH_{2n-18}O$.			
1. Ketone $C_{13}H_8O$	240		
Fluoren	,,		
Carbazokridon	241		
Oxydiphenylketon	,,		
Hexaoxydiphenylketon	242		
Pseudodiphenylketon	,,		
Isodiphenylketon	,,		
Pyrenketon	,,		
2. Ketone $C_{14}H_{10}O$,,		
Anthranon (9)	,,		
Oxanthranol	,,		
Phenanthron	246		
Verbindung $C_{14}H_{10}O$,,		
3. Ketone $C_{15}H_{12}O$,,		
Diphenylpropen	,,		
Oxybenzalacetophenon	247		
Oxyphenylstyrylketon	,,		
Cumarylphenylketon	,,		
Dioxyphenylcumarin	248		
Dioxyflavon	,,		
6-Phenylindanon (7)	,,		
4. Ketone $C_{16}H_{14}O$	249		
9, 9-Dimethylidihydroanthron (10)	,,		
Diphenyl-1-Methylpropenon (3)	,,		
Methophenylpropenonphenyl	,,		
Benzylindan	,,		
		I. Ketone $C_nH_{2n-20}O$.	
		1. Diphenylpropinon $C_{15}H_{10}O$,,
		2. 6-Phenomethenindanon (5) $C_{16}H_{12}O$,,
		3. Ketone $C_{17}H_{14}O$	251
		Diphenylpentadienon (1)	,,
		1, 2-Diphenylcyclopentenon (4)	,,
		Anhydroacetobenzil	,,
		Diphenylpentadienon (3)	252
		4. 1, 5-Diphenyl-1-Cyclohexanon (3) $C_{18}H_{16}O$	253
		Methylanhydroacetobenzil	,,
		Phenylchlorpropylenhydrindon	,,
		5. Ketone $C_{19}H_{15}O$,,
		Dimethylanhydroacetobenzil	,,
		Aethylanhydroacetobenzil	,,
		6. Keton $C_{20}H_{20}O$,,
		7. Keton $C_{22}H_{24}O$,,
		Amylanhydroacetobenzil	,,
		8. Bis-Methyläthophenylpentadi- enon (3) $C_{23}H_{26}O$,,
		K. Ketone $C_nH_{2n-22}O$.	
		1. Ketone $C_{17}H_{12}O$	254
		Naphtylmethanonphenyl (α)	,,
		Benzoylnaphtochinon	,,
		Benzoylhydroaphtochinon	255
		β -Phenylnaphtylketon	,,
		Phenonaphtoxanthon	256
		2. Ketone $C_{18}H_{14}O$,,
		1-Naphtyläthanon (1)-Phenyl	,,
		Anhydrobishydrindon	,,
		3. Diphenylheptatrienon $C_{19}H_{16}O$	257
		L. Ketone $C_nH_{2n-24}O$.	
		1. Chrysoketon $C_{17}H_{10}O$,,
		2. Ketone $C_{19}H_{14}O$,,
		Benzoylbiphenyl	,,
		p-Phenophenylmethanonphenyl	,,
		1-Naphtylpropenon (1)-Phenyl	,,
		Benzalacetylnaphtol	,,
		Styryloxynaphtylketonäthyläther	258
		3. Ketone $C_{20}H_{16}O$,,
		1-Phenophenyläthanon (1)-Phenyl	,,
		Triphenyläthanon	,,
		Desylphenol	,,
		Benzylacenaphtylketon	,,

	Seite		Seite
4. Ketone $C_{21}H_{18}O$	258	3. Ketone $C_{28}H_{22}O$	266
Diphenylnonantetrenon (5)	„	Dibenzylfluorylketon	„
1, 2, 3-Triphenylpropanon	259	Bisphenomethyldihydroanthrenon	„
Benzylxydesoxybenzoinmethyläther	260	4. Phenylnaphtylpinakolin $C_{34}H_{24}O$	„
5. Ketone $C_{23}H_{22}O$	„		
2, 3-Diphenyl-1 ³ , 1 ⁴ -Dimethoxyphenylpropanon	„		
Benzylbenzyl-m-Xylylketon	„		
Benzylbenzyl-p-Xylylketon	„		
1, 2-Bismethoxyphenyl-3-Phenylpropanon	„		
M. Ketone $C_nH_{2n-26}O$.			
1. Benzylidenacetophenon $C_{19}H_{12}O$	„		
Phenylloxanthranol	„		
2. Phenylidihydroanthrenon $C_{20}H_{14}O$	„		
Oxyphenylloxanthranol	„		
Phenolphthalidein	„		
3. Ketone $C_{21}H_{16}O$	261		
Fluorenylphenyläthanon	„		
1, 2, 3-Triphenylpropanon	„		
Methylphenyl (9)-Dihydroanthrenon (10)	262		
Methylphenylloxanthranol	„		
N. Ketone $C_nH_{2n-28}O$.			
1. Ketone $C_{31}H_{14}O$	„		
α - β -Dinaphtylketon	„		
$\beta\beta$ -Dinaphtylketon	„		
Dinaphtoxanthon	„		
Diphenylindon	263		
Keton $C_{21}H_{14}OS$	„		
2. Ketone $C_{24}H_{20}O$	„		
2, 3, 4-Triphenyl-1-Cyclohexenon (6)	„		
Iso-2, 3, 4-Triphenyl-1-Cyclohexenon (6)	„		
1, 2, 3-Triphenyl-3-Cyclohexenon (5)	„		
3. Phoron des Methyl-p-Tolyketons $C_{27}H_{26}O$	264		
O. Keton $C_nH_{2n-30}O$.			
Picylenketon $C_{21}H_{12}O$	„		
P. Ketone $C_nH_{2n-32}O$.			
1. Keton $C_{24}H_{16}O$	„		
2. Bisphenophenylmethanon $C_{25}H_{18}O$	„		
3. Ketone $C_{26}H_{20}O$	„		
α -Benzpinakolin	„		
β -Benzpinakolin	265		
Benzoyldioxytriphenylmethanon	„		
4. Ketone $C_{27}H_{22}O$	„		
1-Phenophenyl-2, 3-Diphenylpropanon (1)	„		
Dibenzylacenaphtylketon	„		
5. Ketone $C_{28}H_{24}O$	„		
α -Phenyltolylpinakolin	„		
β -Phenyltolylpinakolin	266		
6. Bisdimethoxyphenyldiphenyläthanon $C_{30}H_{28}O$	„		
Q. Ketone $C_nH_{2n-34}O$ bis $C_nH_{2n-44}O$.			
1. Dinaphtylenbutenon $C_{24}H_{14}O$	„		
2. Benzoylphenylendiphenylmethanon $C_{26}H_{18}O$	„		
		5. Ketone $C_9H_6O_2$	„
		Methylenphthalyl	„
		Indandion (5, 7)	„
		2. Ketone $C_{10}H_8O_2$	276
		1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthendion (1, 2)	„

VII. Diketone und Oxydiketone.

A. Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$ bis $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Verbindungen $C_7H_3Cl_3O_2$ u. $C_7H_3Br_3O_2$ 267
2. Oktohydronaphthendion (2, 7) $C_{10}H_{12}O_2$ „
Dekachlordiketohydronaphthalin „
3. Tetramethyliretol $C_{11}H_{16}O_4$ „

B. Diketone $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Propyldionphen $C_9H_8O_2$ 268
2. Ketone $C_{10}H_{10}O_2$ 269
Butyldion (1¹, 1²) phen „
Butyldion (1¹, 1³) phen „
Benzoylacetoharnstoff 270
Benzoylacetoguanidin „
Oximinobenzoylacetone „
Aethoxybenzoylacetone 271
Butyldion (1², 1³) phen „
Dimethylphthalketon „
p-Diacetylbenzol „
Resodiacetophenon 272
Gallodiacetophenon „
3. Ketone $C_{11}H_{12}O_2$ „
Pentyldion (1¹, 1³) phen „
Pentyldion (1¹, 1⁴) phen „
Methylphenylfuran „
Tetrahydromethylphenylfuran „
Dehydroacetophenonacetone 273
Pentyldion (1¹, 1⁴) phen „
4. Ketone $C_{12}H_{14}O_2$ „
Hexyldion (1¹, 1³) phen „
1⁴-Methopentyldion (1¹, 1³) phen „
Diäthylphthalylketon „
1¹, 4¹-Dipropylphen „
1²-Aethanoylobutylon (1¹) phen „
1²-Aethanoylobutylon (1³) phen „
Benzylidenacetylacetonehydrochlorid „
5. Ketone $C_{13}H_{16}O_2$ 274
1⁵-Methoxyhexyldion (1¹, 1³) phen „
Diacetylmesitylen „
6. Ketone $C_{14}H_{18}O_2$ „
Diacetyl-1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzol „
Diacetyl-1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol „
7. Dipropionyl-1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzol $C_{16}H_{22}O_2$ „

C. Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Ketone $C_9H_6O_2$ „
Methylenphthalyl „
Indandion (5, 7) „
2. Ketone $C_{10}H_8O_2$ 276
1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthendion (1, 2) „

	Seite
Diketodioxytetrahydronaphtalin	276
Dichlornitrodiketoehydronaphtalinhydrat	277
1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtendion (1, 3)	"
1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtendion (1, 4)	"
6-Methylindandion (5, 7)	278
3. Ketone $C_{11}H_{10}O_2$	"
Keton $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C(CH_3)_2$	"
6, 6-Dimethylindandion (5, 7)	"
4. Ketone $C_{12}H_{12}O_2$	"
1 ¹ -Hexenyldion (1 ³ , 1 ⁵) phen	"
Acetylchinolin	279
2, 6-Dimethyl-1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtendion (1, 3)	"
1-Phenylcyclohexandion (3, 5)	"
1 ² -Aethanoylbutenylen (1 ³)-phen	"
5. 6-Methyl-2-Aethyl-1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtendion (1, 3) $C_{13}H_{14}O_2$	"
D. Diketone $C_nH_{2n-14}O_2$ u. $C_nH_{2n-16}O_2$.	
1. β -Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$	280
2. p-Phenylendiakrylmethylketon $C_{14}H_{14}O_2$	"
3. Diphenylbutandion (1, 4) $C_{16}H_{16}O_2$	"
E. Diketone $C_nH_{2n-18}O_2$.	
1. Acenaphtenchinon $C_{12}H_6O_2$	"
2. Diphenyläthandion, Benzil $C_{14}H_{10}O_2$	"
Ammoniakderivate des Benzils	283
Verbindungen von Benzil, Aldehyden und Ammoniak	286
Hydrazinderivate des Benzils	287
Hydroxylaminderivate des Benzils	288
Benzil und Nitrile	295
Benzilsulfonsäure	"
Dioxybenzil	"
Hexamethoxybenzil	296
Oxytoliden	"
Isobenzil	297
3. Ketone $C_{15}H_{12}O_2$	"
Diphenylpropandion (1, 3)	"
Aethanoylphenylmethanonphenyl	"
Gallacetobenzophenon	"
4. Ketone $C_{16}H_{14}O_2$	"
Diphenyldinitrosacyl	298
Diphenylbutandion (1, 4)	"
Bis-p-Methophenyläthandion	299
5. Diketone $C_{17}H_{16}O_2$	"
Diphenylpentandion (1, 5)	"
Diphenylmethylbutandion (1, 4)	"
Pyrotartrylfluoresceïn	"
2-Propylondiphenyläthanon (1)	"
Acetonbenzil	"
Anhydroacetonbenzil	300
Diphenyl-2-Aethylpropandion	"
Bis-Methophenyl (4)-Propandion (1, 3)	"
6. Diketone $C_{18}H_{18}O_2$	"
Bis-p-Methophenylbutandion (1, 4)	"

	Seite
Methyl-Bis-Methophenylpropandion (1, 3) $C_6H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	300
7. Ketone $C_{19}H_{20}O_2$	301
Diphenylheptandion (1, 7)	"
Bis-p-Aethophenylpropandion (1, 3)	"
Bis-1, 2-Dimethophenyl (4)-Propandion (1, 3)	"
Bis-1, 3-Dimethophenyl (4)-Propandion (1, 3)	"
Bis-1, 4-Dimethophenyl (2)-Propandion (1, 3)	"
8. Ketone $C_{20}H_{22}O_2$	"
4, 5-Diphenylloktandion (2, 7)	"
Bis-Methyläthophenyläthandion	"
Bis-2, 4-Dimethophenyläthandion	"
Bis-1 ² , 1 ⁵ -Dimethophenylbutandion (1, 4) $C_{20}H_{22}O_2$	302
9. Ketone $C_{21}H_{24}O_2$	"
Bis-p-Aethophenyl-2-Aethylpropandion $C_{21}H_{24}O_2$	"
Bis-1 ² , 1 ⁴ , 1 ⁶ -Trimethophenylpropandion (1, 3)	"
10. Ketone $C_{22}H_{26}O_2$	"
Diphenyldekandion (1, 10)	"
Bis-1 ² , 1 ⁴ , 1 ⁵ -Trimethophenylbutandion (1, 4)	"
Bis-1 ² , 1 ⁴ , 1 ⁶ -Trimethophenylbutandion (1, 4)	"
Dimesityldinitrosacyl	"
11. Dieymyläthylenketon $C_{24}H_{30}O_2$	"
F. Diketone $C_nH_{2n-20}O_2$.	
1. 6-Phenylindandion $C_{15}H_{10}O_2$	"
2. Ketone $C_{16}H_{12}O_2$	303
6, 6-Methylphenylindandion	"
6 ³ -Methophenylindandion	"
3. Ketone $C_{17}H_{14}O_2$	"
6, 6-Aethylphenylindandion	"
6-Methyl-6 ³ -Methophenylindandion	"
4. 6-Aethyl-6 ³ -Methophenylindandion $C_{18}H_{16}O_2$	"
G. Diketone $C_nH_{2n-22}O_2$.	
1. Diketone $C_{16}H_{10}O_2$	"
Phenyl (2 ¹ , 6)-Methoyl-(1, 7)-Indanon (5) $C_{16}H_{10}O_2$	"
Isodiphensuccindion	304
6-Phenomethenylindandion	"
2. 2, 6-Diphenylpyron $C_{17}H_{12}O_2$	"
Diphenylpyrindon	"
H. Diketone $C_nH_{2n-26}O_2$.	
1. Diketone $C_{20}H_{14}O_2$	"
Bis-m-Phenomethoylphen	"
Bis-p-Phenomethoylphen	305
β -Dibenzoylbenzol	"
Dioxydibenzoylbenzol	"
Dibenzoresorcin	"
Dibenzohydrochinon	"
Dibenzoylphloroglucintrimethyläther	"
Dixanthon	306
Oxydixanthon	"

	Seite		Seite
2. Diketone $C_{21}H_{16}O_2$	306	6. Ketone $C_{12}H_{12}O_3$	315
Ketone $C_{21}H_{16}O_2$	"	Triacetylbenzol	"
Phenylphenylen-p-Tolyldiketon	"	1 ² -Aethanoylbutyldionphen	"
Phenyldibenzoylmethan	"	7. 6-Propionylindandion $C_{12}H_{10}O_3$	316
3. Diketon $C_{22}H_{18}O_2$	"	8. Teträthylphloroglucin $C_{14}H_{22}O_3$	"
1,2,4-Triphenylbutandion(1,4)	"	9. Diphenylpropantrion $C_{15}H_{10}O_3$	"
Acetophenonbenzil $C_{22}H_{18}O_3$	307	10. Pentaäthylphloroglucin $C_{16}H_{26}O_3$	"
4. Ketone $C_{23}H_{20}O_2$	"	11. Diphenylbutanoltrion(1,3,4) $C_{16}H_{12}O_4$	"
Dibenzoylmesitylen	"	12. 6-Benzoylindandion $C_{16}H_{10}O_3$	318
1,3,5-Triphenylpentandion(1,5)	"	13. 2-Aethanoyldiphenylpropandion $C_{17}H_{14}O_3$	"
Oxybenzaldiacetophenon	"	14. 1,3-Diphenylcyclopentan- trion(2,4,5) $C_{17}H_{12}O_3$	319
5. Duryldibenzoyl $C_{24}H_{22}O_2$	308	15. Benzoylnaphtochinon $C_{17}H_{20}O_3$	320
6. Keton $C_{25}H_{24}O_2$	"	16. Hexaäthylphloroglucin $C_{18}H_{20}O_3$	"
Oxybenzaldimethyltolylketon	"	17. Bis-p-Methophenylbutanoltrion $C_{18}H_{16}O_4$	"
7. Phenacyldeoxycuminoin $C_{26}H_{30}O_2$	"	1,3,4-Xylolformoin	"
I. Diketone $C_nH_{2n-28}O_2$.		18. 1-Methyl-1,3-Diphenylcyclo- pentantrion(2,4,5) $C_{18}H_{14}O_3$	321
1. Ketone $C_{22}H_{16}O_2$	"	19. Bis-Propionophenylmethanon $C_{19}H_{18}O_3$	"
1,2,4-Triphenylbutendion(1,4)	"	20. 2-Benzoyldiphenylpropandion $C_{22}H_{16}O_3$	"
Phenacyldeoxypiperonoin	"	21. Phenylbenzoyldiketohydrinden $C_{22}H_{14}O_3$	322
Isodibenzoylstyrol	309	22. m-Tolyldibenzoyldiketohydrinden $C_{23}H_{16}O_3$	"
Phenyl(6)-Phenomethyl(6)-Indandion	"	23. Tribenzoylpropan $C_{24}H_{20}O_3$	"
K. Diketone $C_nH_{2n-30}O_2$ bis $C_nH_{2n-34}O_2$.		24. Desoxybenzoinbenzylidenace- ton $C_{26}H_{24}O_3$	"
1. 2,3,4-Triphenyl-5-Acetyl-Cyclo- hexenon(6) $C_{26}H_{22}O_2$	"	25. Tribenzoylenbenzoyl $C_{27}H_{15}O_3$	"
2. Dibenzoylbiphenyl $C_{26}H_{18}O_2$	"	26. Tribenzoylmesitylen $C_{30}H_{24}O_3$	"
3. Diketone $C_{28}H_{22}O_2$	"	27. Dibenzaltriacetophenon $C_{38}H_{32}O_3$	"
Bidesyl	"	IX. Tetraketone.	
Dioxylepiden	310	1. Tetraketone $C_{10}Cl_4O_4$ und $C_{10}Cl_6O_4$	323
Oxylepidsäure	"	2. Diphenylbutantetron $C_{16}H_{10}O_4$	"
Isobidesyl	"	3. 6-Phenyl-2,4-Diäthanoylheptan- dion $C_{17}H_{20}O_4$	324
4. 1,5-Desoxybenzoinbenzyliden- acetophenon $C_{29}H_{24}O_2$	"	4. Bis-p-Methophenylbutantetron $C_{18}H_{14}O_4$	"
Desoxybenzoincinnamylanisol	"	5. Diphenylhexantetron(1,3,4,6) $C_{18}H_{14}O_4$	"
L. Diketone $C_nH_{2n-36}O_2$.		6. Biindandionyl $C_{18}H_{10}O_4$	325
1. Biacenaphtylidendion $C_{24}H_{12}O_2$	311	7. Ketone $C_{26}H_{16}O_4$	"
2. Ketone $C_{28}H_{20}O_2$	"	Di-1,3,4-Xylol-p-Tetraketone	"
Dibenzoylstilben	"	1,2,4-Dixyloltetraketonhydrat	"
Tetraphenylpyrrholon	"	1,4,2-Dixyloltetraketonhydrat	"
Tetraphenylpyrrholidon	"	Diacyldibenzoyläthan	"
Oxylepiden	312	8. Biphenylindandionyl $C_{30}H_{18}O_4$	"
M. Diketone $C_nH_{2n-42}O_2$.		9. Bi-m-Methophenylindandionyl $C_{32}H_{22}O_4$	326
Ketone $C_{35}H_{28}O_2$	313	10. Hexaketone $C_{20}H_{26}O_6$	"
Benzamaron	"		
Isobenzamaron	"		
VIII. Triketone.			
1. Indantrion $C_9H_7O_3$	314		
2. Butyltrionphen $C_{10}H_8O_3$	"		
3. 1,2,3,4-Tetrahydronaphten- trion(1,3,4) $C_{10}H_6O_3$	"		
4. 6-Acetyllindandion $C_{11}H_8O_3$	315		
5. 2,4,6-Triäthylcyclohexantrion $C_{12}H_{18}O_3$	"		

X. Chinone.

	Seite		Seite
A. Chinon $C_nH_{2n-6}O_2$.			
Campherchinon $C_{10}H_{14}O_2$	327	6-Chlor-2, 5-Dioxychinon	349
B. Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$.			
1. Chinon $C_6H_4O_2$	"	Chloroxyphenoxazon	"
o-Chinon	"	Chlordiphenoxychinon	"
p-Chinon	"	3, 6-Dichlor-2, 5-Dioxychinon	"
Chinondichlorid	329	Dichlordimethoxychinondimethyl- hemiacetal	350
Dibromid	"	Dichlordiäthoxychinontetraäthylacetal	351
Chinonamid	330	2, 5-Dichlor-3, 6-Dioxychinon	"
Chinonphenylimid	331	Chloranilaminsäure.	352
Chinondioxim	"	Tetrachlortetraoxychinhydrone	"
Chlorechinon	"	Bromanilsäure	"
o-Chlorechinondioxim	333	Dibromdimethoxychinondimethyl- hemiacetal	353
Dichlorechinon	"	Bromanilaminsäure	"
Trichlorechinon	334	Chlorbromanilsäure	"
Chloranil	335	6-Chlor-3-Joddioxychinon	"
Boomchinon	336	Nitrodioxychinon	"
Dibromchinon	"	3, 6-Dinitro-2, 5-Dioxychinon	"
Tribromchinon	337	Trioxychinon.	354
Tetrabromchinon	"	Bromtrioxychinon	355
Chlorbromchinon	338	Tetraoxychinon	"
Chlortribromchinon	"	Tetraoxychinonanilid	"
Dichlorbromchinon	"	Rhodizonanilid	"
Dichlordibromchinon	"	1, 2-Dioxydichinoyl	"
Trichlorbromchinon	"	Trichinoyl	356
Dijodechinon	339	2. Toluchinon (2, 5) $C_7H_6O_2$	"
Nitrochinon	"	Chlortoluchinon	357
Dichlornitrochinon	"	Bromtoluchinon	358
Dibromnitrochinon	"	Jodtoluchinon	"
Dichloranilinchinon	"	Nitrotoluchinon	"
Trichloranilinchinon	"	Aminotoluchinon	359
Diaminochinon	"	Chinonphenotolazon	"
Chinonanilid	340	Toluchinondioxim	360
Chinonhomoflaorindin	"	Dibromoxytoluchinon	"
Chinon- α -Methylphenazin	"	Dioxytoluchinon	361
Dianilinochinonanil	341	Tolunitranilsäure	"
Azophenin	"	Trioxytoluchinon	362
Hydrazophenin	342	Isotoluchinon	"
Methylazophenin	"	3. Chinone $C_8H_8O_2$	"
Chlordianilinochinonphenylimid	"	Aethylchinon (2, 5)	"
Dichlordiaminochinon	"	1, 2-Dimethylchinon (3, 6)	"
3, 6-Dichlordianilinochinon	343	1, 3-Dimethylchinon (2, 5)	"
Dichlordiäthoxyanilinochinon	"	1, 4-Dimethylchinon (2, 5)	363
Dianilinonitrochinon	"	4. Chinone $C_9H_{10}O_2$	364
3, 6-Dinitro-2, 5-Diaminochinon	"	Propylechinon (2, 5)	"
Chinondi-o-Aminobenzoesäure	"	Isopropylechinon (2, 5)	"
Phenochinin	"	1, 4-Methyläthylechinon (2, 5)	"
Thiophenolchinon	344	1, 2, 4-Trimethylchinon (3, 6)	"
Chinon- β -Dinaphtylhemiacetal	"	5. Chinone $C_{10}H_{12}O_2$	"
Resoreinchinon	"	Methyl-4-Propylechinon (2, 5)	"
Chinhydrone	"	Methyl-2-Isopropylechinon (3, 6)	"
Purpurogallin	345	Methyl-3-Isopropylechinon (2, 5)	"
Chinon und Aminophenole	346	1-Methyl-4-Methoäthylechinon (2, 5)	"
Oxychinon	"	Bithymochinon	365
2-Dimethylamino-5-Oxychinon	347	Chlorthymochinon	366
2, 5-Anilinoxychinon	"	Bromthymochinon	367
p-Anilinoxychinonanilid	"	Jodthymochinon	"
Chlor-p-Anilinoxychinonanilid	348	Aminothymochinon	368
Tannomelansäure	"	Oxythymochinon	"
2, 5-Dioxychinon	"	1, 2, 4, 5-Tetramethylchinon	369
6 Diisoamylechinon $C_{16}H_{24}O_2$	"		

	Seite
C. Chinon $C_nH_{2n-10}O_2$.	
5, 6, 7, 8-(Ar-)Tetrahydro-(α -) 1, 4-Naphtochinon $C_{10}H_{10}O_2$	369
D. Chinone $C_nH_{2n-14}O_2$.	
1. Chinone $C_{10}H_6O_2$	370
α -1, 4-Naphtochinon	„
Naphtochinonchlorimid	371
α -Naphtolblau	„
α -Naphtochinondioxim	„
2-Chlornaphtochinon	„
Diehlornaphtochinon	372
Trichlornaphtochinon	373
Tetrachlornaphtochinon	„
β -Pentachlornaphtochinon	„
Perchlornaphtochinon	„
2-Brom- α -Naphtochinon (1, 4)	„
Dibromnaphtochinon	„
Tetrabromnaphtochinon	374
2-Aminonaphtochinon (1, 4)	„
Methylaminonaphtochinon	„
Aethylaminonaphtochinon	„
2-Anilinonaphtochinon	„
β -Anilinonaphtochinon- α -Anilid	„
Dichloranilinonaphtochinonanil	375
Dibromanilinonaphtochinonanil	„
p-Bromanilinonaphtochinon	„
Nitrilanilinonaphtochinon	„
Naphtochinonphenazin	„
Naphtochinonphenylendiamin	376
Aethylaminonaphtochinon	„
Diphenylaminonaphtochinon	„
Toluidonaphtochinon	„
Naphtochinontolazin	„
Acetaminonaphtochinon	„
Aethylaminochlornaphtochinon	377
o-Toluidochlornaphtochinon	„
Anilindiechlornaphtochinon	378
Anilinetetrachlornaphtochinon	„
Bromanionaphtochinon	„
Anilino-bromnaphtochinon	„
3-Jod-2-Aminonaphtochinon (1, 4)	379
2-Anilino-3-Nitronaphtochinonanilid(1, 4) „	„
Naphtochinonchlorimid	„
Aminonaphtochinonimid	„
Oxynaphtochinon	380
Juglon	„
1, 4-($\alpha\alpha$)-Diketotetrahydronaphtylenoxyd	381
β -Anilinooxy- α -Diketotetrahydronaphtalin	382
$\beta\beta$ -Naphtylamino- α -Diketohydronaphtalin	„
Oximinonaphtol	„
Oxynaphtochinonimidoxim	„
2-Oxy-1, 4-Naphtochinondiimid	„
Chloroxynaphtochinon	„
β -Chlor- β -Oxynaphtochinonimid	383
Chloroxynaphtochinonoxim	„
Trichloroxynaphtochinon	„
Tetrachloroxynaphtochinon	„
Pentachloroxynaphtochinon	„
2, 3-Bromoxynaphtochinon	„

	Seite
Bromoxynaphtochinonimid	384
3-Jod-2-Oxynaphtochinon	„
3-Nitro-2-Oxynaphtochinon	„
3-Amino-2-Oxynaphtochinon	„
Dioxynaphtochinon	385
Isonaphtazarin	„
Naphtazarin	386
5, 6-Dioxy-2-Chlornaphtochinon (1, 4)	„
Hexachlor-tetraketohexahydronaphtalin	„
Tetrachlor- $\alpha\beta^1$ -Naphtodichinon	387
2, 3, 7, 8-Tetrachlor-5, 6-Dioxynaphtochinon (4, 4)	„
Trioxynaphtochinon	„
Naphtochinon-2-Sulfonsäure	388
2, 3-Dichlornaphtochinon-7-Sulfonsäure	„
Chloranilinonaphtochinonsulfonsäure	„
Oxynaphtochinonsulfonsäure	„
Chloroxynaphtochinonsulfonsäure	„
Chlorphenoxynaphtochinonsulfonsäure	389
Chloracetoxynaphtochinonsulfonsäure	„
3-Nitro-2-Oxynaphtochinonsulfonsäure (7) „	„
β -Naphtochinon	„
Naphtochinonchlorimid	390
3-Chlornaphtochinon	„
3, 4-Diehlornaphtochinon	„
Bromnaphtochinon	391
Dibromnaphtochinon	„
Tetrabromnaphtochinon	„
3-Nitronaphtochinon (1, 2)	„
Nitrotetrahydronaphtochinon	392
Nitronaphtochinon-Bromanilid	„
4-Chlor-3-Nitronaphtochinon (1, 2)	„
Anilinonaphtochinon	„
Toluidonaphtochinon	393
Nitronaphtochinontoluid	394
Naphtochinondi-p-Toluid	„
Naphtochinondipseudocamidid	„
Naphtochinondinaphtalid	„
4-Acetamino-1, 2-Naphtochinon	„
Naphtylehionanthranilsäure	395
1, 2-Naphtochinon-3, 4-Akridon	„
1, 2-Dioxy-3, 4-Naphtakridon	„
7-Oxynaphtochinon (1, 2)	„
Naphtostyrylchinon	„
β -Naphtochinondioxim	396
Binaphtyldichinhydrion	„
Binaphtyldichinon	„
Binaphtyldichinontetranilid	397
Binaphtyldihydrochinon	„
β -Naphtochinonsulfonsäure	„
1, 2-Naphtochinondisulfonsäure	„
4-Anilino-1, 2-Naphtochinondisulfonsäure	„
1, 8-(γ -)Naphtochinon	„
2. Methylnaphtochinon $C_{11}H_8O_2$	398
β -Bromearmin	„
3. Guajenchinon $C_{12}H_{10}O_2$	„
2-Acetyl- α -Naphtochinon	„
4. Chinon $C_{15}H_{16}O_2$	„
E. Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$.	
1. Chinone $C_{12}H_8O_2$	„

	Seite
2. Dioxyditolylochinon $C_{14}H_{12}O_4$	398
3. Chinon $C_{15}H_{14}O_2$	"
Chinone $C_{16}H_{14}O_3$	"
Lapachol	"
Lapachon	401
Chlorhydrolapachol	"
Dibromhydrolapachol	402
Oxylapachol	"
Bromoxy- β -Lapachon	"
Oxyhydrolapachol	403
Oxyhydrolapacholoxim (1)	"
Dioxyhydrolapachol	"
Bromdioxyhydrolapachol	"

F. Chinone $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Aeenaphthenchinon $C_{12}H_6O_2$	"
2. Chinone $C_{18}H_8O_2$	404
Fluorenchinon	"
γ -Methylenbiphenylechinon	"
δ -Methylenbiphenylechinon	"
3. Chinon $C_{14}H_{10}O_2$	"
Ditolyldiechinon	"
4. Dithymoläthylenchinon $C_{22}H_{26}O_2$	"

G. Chinon $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Chinone $C_{14}H_8O_2$	406
Anthrachinon	"
Anthrachinonchlorid	408
Chloranthrachinon	"
Dichloranthrachinon	"
Trichloranthrachinon	"
Tetrachloranthrachinon	"
Pentachloranthrachinon	"
Perchloranthrachinon	"
Anthrachinonbromid	"
Bromanthrachinon	409
Dibromanthrachinon	"
Tribromanthrachinon	"
Tetrabromanthrachinon	"
Pentabromanthrachinon	"
Isonitrosoanthrachinon	"
Nitroanthrachinon	410
Dinitroanthrachinon	"
Diiminodioxyanthrachinon	"
Dinitroanthrachinonstilben	411
Dinitroanthrachinonanthracen	"
Dinitroanthrachinonchrysen	"
Bromnitroanthrachinon	412
Bromdinitroanthrachinon	"
Dibromnitroanthrachinon	"
Tetrabromtetraininoazoanthracen	"
Dibromdinitroanthrachinon	"
Tetrabromdinitroanthrachinon	413
Aminoanthrachinon	"
α -Diazoanthrachinonitrat	"
Diaminoanthrachinon	"
Dibromaminoanthrachinon	414
Anthrachinon-2-Sulfosäure	"
Anthrachinondisulfonsäuren	416
Tetrachloranthrachinondisulfonsäuren	"
Nitroanthrachinonsulfonsäure	"

	Seite
α -Nitroanthrachinondisulfonsäure	417
Aminoanthrachinonsulfonsäuren	"
α -Diaminoanthrachinonsulfonsäure	"
Diaminoanthrachinondisulfonsäure	"
Oxyanthrachinon	418
Dibromoxyanthrachinon	419
1-Nitro-2-Oxyanthrachinon	"
1,3-Dinitro-2-Oxyanthrachinon	"
Aminooxyanthrachinon	"
Oxyanthrachinonsulfonsäure	420
Aminooxyanthrachinonsulfonsäure	"
Dioxyanthrachinon	"
Alizarin	"
Chloralizarin	422
Dichloralizarin	"
Tetrachloralizarin	"
Bromalizarin	"
Dibromalizarin	423
Tetrabromalizarin	"
Nitroalizarin	"
Nitrooxyalizarin	"
Aminoalizarin	"
Alizarinsulfonsäure	424
Purpuroxanthin	425
Purpuroxanthinamid	426
Hydropurpuroxanthin	"
Chinizarin	"
Anthrarufin	"
Chrysazin	427
Chrysamminsäure	"
Chryiodin	428
Chrysatinsäure	"
Chrysocyamminsäure	"
Tetranitroaminoxyanthrachinon	"
Tetraminochrysazin	429
Benzdioxyanthrachinon	"
Hystazarin	"
Anthraflavinsäure	"
Isoanthraflavinsäure	431
Isochrysazin	"
Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure	"
Trioxyanthrachinon	432
Anthragallol	433
Anthragallohydranthron	"
Purpurin	"
Purpurinamid (1)	434
Oxyanthrarufin	"
Flavopurpurin	435
Anthrapurpurin	436
Anthrapurpurinamid	"
Tetraoxyanthrachinon	"
Oxypurpurin	"
Anthrachyryson	"
Rufiopin	437
Oxyanthragallol	"
Chinalizarin	"
Pentaoxyanthrachinon	438
Hexaoxyanthrachinon	"
Rufigallussäure	"
Isoanthrachinon	439
Phenanthrenchinon	440
Dibromphenanthrenchinon	441
4-(p-)Nitrophenanthrenchinon	"

	Seite		Seite
Dinitrophenanthrenchinon	441	Frangulin.	455
4-(p-)Aminophenanthrenchinon	442	Polygonin.	" "
2, 7-Diaminophenanthrenchinon	" "	Morindon	" "
4-(p-)Oxyphenanthrenchinon	" "	Morindin	" "
2, 7-Dioxyphenanthrenchinon	" "	Trioxymethylanthrachinonmethyläther	" "
Phenanthrenchinondisulfonsäure	" "	Methanthrachinon	" "
Phenanthrenchinhydron	" "	3. Dimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_2$	" "
Phenanthron.	" "	1, 3-(β)-Dimethylanthrachinon	" "
Phenanthrenchinondihydrocyanid	443	Dimethylanthragallol	456
Phenanthrenchinonimid	444	1, 4-p-Dimethylanthrachinon.	" "
Diphenanthrylenazotid	" "	1, 5-Dimethylanthrachinon	" "
Diphenanthrenoxytriimid	" "	Dimethylanthrachryson $C_{16}H_{12}O_6$	" "
Phenanthrendiimid	445	2, 3-Dimethylanthrachinon	" "
N-Methyldiphenylenimidazol	" "	Dioxydimethylanthrachinon, Dimethylanthrarufin	" "
Phenanthrenchinondiguanyl	" "	Dimethylanthraflavinsäure	457
Phenylnaphtophenanthrazoniumhydrat	" "	Dimethylbenzodioxyanthrachinon	" "
Diäthoxyldiphenylenchinoxalin	" "	4. Trimethylanthrachinon $C_{17}H_{14}O_2$	" "
Phenanthrenchinonoxim	" "	1, 2, 4-Trimethylanthrachinon	" "
Phenanthrenchinondioxim	" "	Trimethylanthragallol	" "
Phenanthrenbenzalchin	446	1, 3, 6-Trimethylanthrachinon	458
Benzenylaminophenanthrol	" "	1, 4, 6-Trimethylanthrachinon	" "
Cumcylaminophenanthrol	" "	5. Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$	" "
Cinnamenyldiphenyloxyd	" "		
Anhydrosalicyldiaminophenanthren	" "	H. Chinone $C_nH_{2n-22}O_2$.	
Methoxybenzenylaminophenanthrol	447	1. Fluoranthenchinon $C_{15}H_8O_3$	459
Anhydro - p - Oxybenzoyldiaminophenanthren	" "	2. Chinone $C_{16}H_{10}O_2$	" "
Acetonphenanthrenchinon	" "	β -Phenylaphtochinon	" "
Dehydroacetonphenanthrenchinon	" "	Phenylaphtochinon	" "
Methyldiphenylfuran	" "		
Diacetonphenanthrenchinon	448	I. Chinone $C_nH_{2n-24}O_2$.	
Dehydrodiacetonphenanthrenchinon	" "	1. Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$	461
Acetondiphenanthrenchinon	" "	2. 2-p-Diphenylchinon $C_{18}H_{12}O_2$	462
Acetonphenanthrenchinonimid	" "		
Isophenanthrenchinon	" "	K. Chinone $C_nH_{2n-26}O_2$ bis $C_nH_{2n-28}O_2$.	
2. Chinone $C_{15}H_{10}O_2$	" "	1. Chinone $C_{15}H_{10}O_2$	" "
1-(o-)Methylanthrachinon.	" "	Chrysochinon	" "
1-Methyl-4-Erythrooxyanthrachinon	449	Naphtanthrachinon.	463
Oxymethylanthrachinon	" "	2. 2-Naphtyl-1, 4-Naphtochinon $C_{20}H_{12}O_2$	" "
Dioxymethylanthrachinon	" "		
Rubiadin	" "	L. Chinone $C_nH_{2n-32}O_2$ bis $C_nH_{2n-38}O_2$.	
Methylpurpuroxanthin.	" "	1. Pieechinon $C_{22}H_{12}O_2$	" "
Trioxymethylanthrachinon	" "	2. Chinon $C_{26}H_{18}O_2$	464
Methylanthragallol	" "	3. Chinon $C_{26}H_{16}O_2$	" "
Methyloxyalazarin	450	4. Chinon $C_{32}H_{28}O_2$	" "
2-Methylanthrachinon	" "		
Methylanthrachinondisulfonsäure	" "	M. Chinone mit vier Atomen Sauerstoff.	
Oxymethylanthrachinon	" "	1. Chinon $C_{22}H_{14}O_4$	" "
4-Brom-3-Oxy-2-Methylanthrachinon	451	Aethylidendioxyaphtochinon	" "
Dioxymethylanthrachinon	" "	2. Chinon $C_{26}H_{20}O_4$	" "
Methylpurpuroxanthin	" "	Isoamylidendioxyaphtochinon	" "
Methylchinzarin	" "	3. Chinon $C_{27}H_{16}O_4$	" "
Methylalazarin	" "	Benzyldidendioxyaphtochinon	" "
Chrysophansäure	452		
Chrysophanhydranthron	" "		
Chrysarobin	453		
Pumicin	" "		
Nepalin	" "		
Nepadin	" "		
Trioxymethylanthrachinon	" "		
Methylanthragallol	" "		
Emodin	454		
Ventilagin	455		

	Seite		Seite
XI. Campherarten.			
A. Campher $C_nH_{2n}O$.			
1. Verbindungen $C_{10}H_{20}O$	465	Dibromcampher	490
d-Citronellol	"	Tribromcampher	491
l-Citronellol	"	Chlorbromcampher	"
Dihydroisothujol	"	Jodcampher	492
Menthol	"	Nitrosocampher	"
Tertiäres Menthol	468	Pernitrosocamphenon	"
Methyl-1-Isopropylcyclohexanol (1)	"	Nitrocampher	"
Tetrahydrocarveol	"	Camphonitrosophenol	493
Tetrahydrocarvotanacetol	"	Tricamphonitrophenol	494
Tetrahydroisocampher	"	Chlornitrocampher	"
B. Campherarten $C_nH_{2n-2}O$.		Bromnitrocampher	"
1. Campherarten $C_{10}H_{18}O$	"	Dibromnitrocampher	495
Aurantiol	"	Aminocampher	"
Rechts-Borneol	"	Campherimidazol	496
Links-Borneol	471	π -Bromaminocampher	"
Inaktives Borneol	472	Camphimid	"
Camphenol	473	Diazocampher	"
Isoborneol	"	Dehydrocampher	"
Cineol	474	Dicamphorilimid	497
Citronellal	"	Cyancampher	"
Coriandrol	475	Bromcyancampher	"
Dihydrocarveol	"	Oxycampher	"
Dihydroeucarveol	476	Thiocampher	498
Dihydroisocampher	"	Camphersulfonsäure	"
Fenchol	"	β -Chlorcamphersulfonsäure	"
Fencholenalkohol	"	o-Bromcamphersulfonsäure	"
Isofencholenalkohol	"	Amethylcamphophenolsulfon	499
Fenchylalkohol	"	Amethylcamphophenolsulfonsäure	"
Galgantöl	"	Camphophenoltrisulfonsäure	"
Geraniol, Lemonol	"	Säure $C_{36}H_{66}S_5O_{42}$ (?)	"
Hopfenöl	477	Campheroxim	"
Lavendol	"	Carbanilidocampheroxim	500
l-Linalol	"	Campherdioxim	"
d-Linalol	478	Bromcamphenon	501
Menthon	"	Dicamphoryl	"
Melissenöl	480	Diboranyl	"
Nerolol	"	Campher-o-Chinon	"
Osmitesöl	481	Linkscampher	"
Isopulegol	"	Inaktiver Campher	502
Tanacetylalkohol	"	Isocampher	"
Δ^4 (*)-Terpenol (1)	"	d-Caron	"
Terpineol	482	l-Caron	503
i-Tetrahydrocarvon	484	i-Caron	"
Aktives Tetrahydrocarvon	"	Carvenon	"
Thujamenthon	"	Carveol	504
Alkohol $C_{10}H_{18}O$	485	Carvotanacetol	"
2. Angusturaöl $C_{13}H_{24}O$	"	Dihydrocarvon	"
C. Campherarten $C_nH_{2n-4}O$.		Isodihydrocarvon	505
1. Campherarten $C_{10}H_{16}O$	"	Dihydroeucarvon	"
Alantol	"	d-Fenchon	"
Gewöhnlicher oder Laurineencampher	"	l-Fenchon	506
Campherchlorid	488	Rhodinal	"
Monochlorcampher	"	Kamillenöl	507
Dichlorcampher	489	Myristicol	"
Trichlorcampher	"	Pinol	"
Campherbromid	"	Pinolhydrat	508
Bromcampher	"	Pinolglykol	"
Camphenonhydrobromid	490	Pinylalkohol	509
		Pulegon	"
		Oel von Pulegium meranthum	511
		Terpenon	"
		Thujon	"
		Isothujon	512

	Seite		Seite
2. Methylcampher $C_{11}H_{18}O$	512	Heveen	538
3. Campher $C_{12}H_{20}O$	"	Humulen	"
Aethylcampher	"	Icacin	"
Matikocampher	513	Leden	"
4. Campher $C_{13}H_{22}O$	"	Patchoulin	"
Cyanpropylcampher	"	Sesquiterpen aus Santelöl	539
5. Campherarten $C_{15}H_{26}O$	"	Valerylen	"
Isoamylcampher.	"	Sesquiterpen	"
Caryophyllenhydrat	"	3. Diterpene $C_{20}H_{32}$	"
Cederncampher	"	Camphotereben	"
Champacol	"	Colophen	"
Cubebencampher	"	Capaivabalsamöl	"
Ledumcampher	514	Terpen aus Dammara australis.	540
Patchoulicampher	"	Diterpilen	"
D. Campherarten $C_nH_{2n-12}O$ bis $C_nH_{2n-16}O$	"	Diene	"
1. Benzalcampher $C_{17}H_{20}O$	"	Metaterebenten	"
2. Benzylcampher $C_{17}H_{22}O$	"	Paracajeputen	"
3. Cuminalcampher $C_{20}H_{26}O$	"	4. Triterpene $C_{30}H_{48}$	"
4. Cuminylcampher $C_{20}H_{28}O$	"	d- α -Amyrilen	"
5. Cinnamylcampher $C_{19}H_{22}O$	"	β -Amyrilen	"
		Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$	"
XII. Kohlenwasserstoffe $(C_5H_8)_x$.		5. Tetraterpene $C_{40}H_{64}$	"
A. Terpene $C_{10}H_{16}$.		6. Aetherische Oele, wesentlich aus $(C_5H_8)_x$ bestehend	541
1. Terpene $C_{10}H_{16}$	516	Oel der Früchte von Abies Reginae Amaliae	"
Pinen	"	Oel der Wurzel von Angelica Arch- angelica	"
d-Limonen	523	Anisöl	"
Dipentin	526	Apfelsinenschalenöl	"
Carvestren	529	Oel aus dem Kraute von Athamanta oroselinum	"
Fenchen	"	Bergamottöl	"
Geraniën	"	Bernsteinöl	"
Anhydrogeraniol	"	Calmusöl	"
Phellandren	"	Campheröl	542
Sylvestren	531	Cicuten	"
Terpinen	"	Citronenöl	"
β , γ -Terpadiën	532	Dostenöl	"
Terpinolen	"	Elemöl	"
Isoterebenten	533	Oel von Erechtithites hieracifolia	"
Isoterpen	"	Erigeronöl	"
Terpen aus Rainfarrenöl	"	Galbaumöl	"
Terpinylen	"	Terpen des Harzes von Gardenia lucida	"
Thujen	"	Gomartöl	"
Isothujen	"	Gurjumbalsamöl	543
Camphen	"	Ingweröl	"
Terpen $C_{10}H_{16}$	536	Latschenöl	"
Camphilen	"	Linnettöl	"
Chinoterpen	"	Lorbeeröl aus Guinea	"
Citronelloterpen	"	Majoranöl	"
Likaren	537	Muskatblüthenöl	"
Divalerylen	"	Myrtenöl	"
2. Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$	"	Oliven	"
Cadinen	"	Pappelöl	"
Caryophyllen	"	Petersilienöl	"
Cedren	538	Pfefferminzöl	"
Cloven	"	Pfefferöl	"
Conimen	"	Pomeranzenschalenöl	544
Cubeben	"	Quendelöl	"
Hanföl	"	Rosenholzöl	"
		Sadebaumöl	"

	Seite
Safranöl	544
Templinöl	"
Tolen	"
Wachholderöl	"
Xanthoxylen C ₁₀ H ₁₆	"

B. Aetherische Oele.

1. Oel aus <i>Asa foedita</i>	545
2. Oel der Wurzeln von <i>Asarum europaeum</i>	"
3. Baldrianöl	"
4. <i>Basilicumcampher</i>	"
5. Bayöl (Ol. <i>Myrciae</i>)	"
6. Betelöl	"
7. Buchuöl	"
8. Cajeputöl	"
9. Campheröl	546
10. Canangaöl	"
11. Cardamomöl	"
12. Casarillöl	"
13. Oel aus dem Samen von <i>Cicuta virosa</i>	"
14. Citronellaöl	"
15. Cubebenöl	"
16. Curcumaöl	"
17. Dillöl	547
18. Esdragonöl	"
19. Eucalyptusöl	"
20. Fenchelöl	"
21. Fraxinusöl	"
22. Gaultheriaöl (Wintergrünöl)	"
23. Türkisches Geraniumöl (<i>Palmarosaöl</i>)	"
24. <i>Heraeleumöl</i>	"
25. Hopfenöl	"
26. Oel von <i>Illicium religiosum</i>	"
27. Römischkamillenöl	"
28. Knoblauchöl	"
29. Kümmelöl	"
30. Kuro-moji-Oel	"
31. Lavendelöl	"
32. Oel aus <i>Ledum palustre</i>	548
33. Lorbeeröl	"
34. Oel aus der <i>Massoyrinde</i>	"
35. Meisterwurzöl	"
36. Menthaöl	"
37. <i>Monardaöl</i>	"
38. Myrrhenöl	"
39. Oel aus <i>Myrtus communis</i>	"
40. Nelkenöl	"
41. Niauliöl	"
42. Oel aus <i>Onodaphne californica</i>	"

	Seite
43. Oel der <i>Paracotorinde</i>	549
44. Oel der Früchte von <i>Pastinaca sativa</i>	"
45. Pfefferkrautöl	"
46. Oel aus den Blättern von <i>Pilocarpus officinalis</i>	"
47. Pimentöl	549
48. <i>Ptychotisöl</i>	"
49. Quendelöl	"
50. Rautenöl	"
51. Rosenöl.	"
52. Rosmarinöl	"
53. Salveiöl	"
54. Santelöl.	"
Santalol C ₁₅ H ₂₆ O	"
Santalal C ₁₅ H ₂₄ O	"
55. Sassafrasöl	"
56. Oel der Nadeln von <i>Sequoia gigantea</i>	550
57. Oel aus <i>Skimmia japonica</i>	"
58. Spiköl	"
59. Thujaöl	"
60. Thymianöl	"
61. Wurmsamenöl	"
62. Ylang-Ylang-Oel	"
63. Zimmtöl	"

C. Kautschuk und Guttapercha.

1. Kautschuk	"
2. Guttapercha	551
3. Balata	552

D. Harze und Balsame.

1. Ammoniakgunmi	553
2. Animeharz	"
3. Arbol-a-brea-Harz	"
4. <i>Asa foetida</i>	"
5. <i>Bdellium</i>	"
6. Benzoeharz	"
7. Canadabalsam	554
8. <i>Copaivabalsam</i>	"
9. Copal	"
10. Dammarharz	555
11. Harz aus <i>Doona zeylanica</i>	"
12. Drachenblut	"
13. Elemiharz	556
14. Eucalyptusharz	557
15. Euphorbium	"
16. Galbanum	558
17. Gnajakharz	"
18. Gummigutt	"
19. Gummilack	"

	Seite		Seite
20. Gurjunbalsam	559	18. Camellin $C_{53}H_{84}O_{19}$	573
21. Jalapenharz	„	19. Cerberin $C_{27}H_{40}O_8$	„
22. Ladanum	„	20. Cerebroside	„
23. Harz des Lärchenschwammes	560	21. Chinovin	575
24. Harz von <i>Laëtia resinosa</i>	„	22. Chiratin $C_{26}H_{48}O_{15}$	576
25. Larreaharz	„	23. Chitin $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$	„
26. Masopin $C_{22}H_{36}O$	„	24. Glykosid in den Blüten von <i>Cichorium intybus</i> $C_{32}H_{34}O_{19}$ + $4\frac{1}{2}H_2O$	„
27. Mastix	„	25. Colocynthin $C_{66}H_{84}O_{23}$ (?)	577
28. Maynasharz	„	26. Bestandtheile der Condurangorinde	„
29. Mekkabalsam	„	27. Coniferin $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$	„
30. Myrrhe	„	28. Convallamarin $C_{23}H_{44}O_{12}$	578
31. Olibanum	„	29. Convolvulin, Rhodeoretin $C_{32}H_{62}O_{16}$ (?)	„
32. Opoponax	„	30. Coriamyrtin $C_{30}H_{36}O_{10}$	„
33. Harz des Palisanderholzes	561	31. Crocin $C_{68}H_{86}O_{31}$	579
34. Perubalsam	„	32. Cyclyamin $C_{20}H_{34}O_{10}$	„
35. Harz aus <i>Podocarpus eupressina</i>	„	33. Danaïn $C_{14}H_{14}O_5$	„
36. Harz von <i>Quebracho colorado</i>	„	34. Daphnin $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$	580
37. Sagapenum	„	35. Datiscein $C_{21}H_{24}O_{11} + 2H_2O$	„
38. Sandarak	„	36. Digitaleïn $C_{22}H_{38}O_9$	„
39. Scammonium	„	37. Diosmin	582
40. Storax	„	38. Dulcamarin $C_{22}H_{34}O_{10}$	„
41. Terpentin	562	39. Glykosid in den Ephemclättern $C_{32}H_{64}O_{11}$	„
42. Tolubalsam	564	40. Ericolin $C_{34}H_{56}O_{21}$ (?)	„
43. Urnenharz	„	41. Fragarianin	„
44. Xantorrhoeaharze (Akaröidharze)	„	42. Fraxin $C_{16}H_{15}O_{10}$	„
Fossile Harze.		43. Fustin $C_{58}H_{46}O_{23}$	583
1. Asphalt (Erdharz, Judenpech).	„	44. Galaktit $C_9H_{18}O_7$	585
2. Bernstein	565	45. Gastrolobin	„
3. Hartit ($C_{12}H_5$) _x	„	46. Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$	„
4. Siegburgit.	„	47. Gentiopikrin $C_{20}H_{30}O_{12}$	„
XIII. Glykoside.		48. Gerbsäuren	„
1. Achilleïn $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$	566	Chinagerbsäure	„
2. Acorin	„	Chinovagerbsäure	586
3. Adonin $C_{24}H_{40}O_9$	„	Eichengerbsäure.	„
4. Aescinsäure $C_{24}H_{40}O_{12}$	„	Gerbstoff $C_{27}H_{28}O_{11}$ des Erlenholzes	590
5. Aeskulin $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$	„	Filixgerbsäure	„
6. Agoniadin $C_{10}H_{14}O_6$	569	Digalussäureglykosid	„
7. Amygdalin $C_9H_{27}NO_{11} + 3H_2O$	„	Granatgerbsäure.	„
8. Antiarin $C_{27}H_{42}O_{10} + 3H_2O$	570	Nucitannin	„
9. Aphrodäscin $C_{52}H_{82}O_{23}$	571	Quebrachogerbsäure	„
10. Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$	„	Ratanhiagerbsäure	„
11. Arbutin $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$	„	Rheungerbsäure	591
12. Argyräscin $C_{27}H_{42}O_{12}$	572	Tanacetumgerbsäure	„
13. Asebofusicin $C_{18}H_{18}O_8$	„	49. Globularin $C_{16}H_{20}O_8$	„
14. Atractylin	573	50. Glycyphyllin $C_{21}H_{24}O_9$	„
15. Boldoglykosid $C_{30}H_{52}O_8$	„	51. Glycyrrhizinsäure $C_{44}H_{63}NO_{18}$	„
16. Bryonin $C_{48}H_{80}O_{19}$	„	52. Glykodrupose $C_{24}H_{36}O_{16}$	592
17. Caïnecin, Caïneasäure $C_{40}H_{64}O_{18}$	„	53. Glykolignose $C_{30}H_{46}O_{21}$	„
		54. Gratiolin $C_{20}H_{34}O_7$	„

	Seite
55. Glykosid $C_{32}H_{54}O_{11}$	593
56. Helleborein $C_{26}H_{44}O_{15}$	" "
57. Helleborin $C_{36}H_{42}O_6$	" "
58. Hesperidin	" "
59. Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$	594
60. Indikan $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?)	595
61. Iridin $C_{24}H_{26}O_{13}$	596
62. Lobelin s. Alkaloïde	" "
63. Loganin $C_{25}H_{34}O_{14}$	" "
64. Lokaïn $C_{28}H_{34}O_{17}$	" "
65. Lupinin $C_{29}H_{32}O_{18} + 7H_2O$	597
66. Lycopdienbitter	" "
67. Melanthin $C_{20}H_{33}O_7$ (?)	" "
68. Menyanthin $C_{30}H_{46}O_{14}$	" "
69. Murrayin $C_{18}H_{22}O_{10}$	598
70. Myronsäure $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$	" "
71. Ononin $C_{30}H_{34}O_{18}$	599
72. Oubaïn $C_{30}H_{46}O_{12} + 7H_2O$	" "
73. Paridin $C_{16}H_{28}O_7 + 2H_2O$	" "
74. Parillin $C_{40}H_{70}O_{18} + xH_2O$ (?)	" "
75. Phillyrin $C_{28}H_{31}O_{11} + 1\frac{1}{2}H_2O$	600
76. Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$	" "
77. Piecïn $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$	601
78. Pinipikrin $C_{22}H_{36}O_{11}$	" "
79. Podophyllin	" "
80. Polychroit $C_{48}H_{68}O_{18}$	602
81. Prophetin $C_{23}H_{36}O_7$	" "
82. Pyosin $C_{57}H_{110}N_2O_{15}$ und Pyogenin $C_{65}H_{128}N_2O_{19}$	" "
83. Quercitrin $C_{21}H_{22}O_{12} + 2H_2O$	" "
84. Rhinanthin $C_{29}H_{52}O_{20}$	606
85. Robinin $C_{25}H_{30}O_{18} + 5\frac{1}{2}H_2O$ (?)	" "
86. Ruberythrin säure $C_{26}H_{28}O_{14}$	607
87. Rubiadinglykosid $C_{21}H_{20}O_9$	" "
88. Rutin $C_{27}H_{32}O_{16} + 2H_2O$	" "
89. Salicin $C_{18}H_{18}O_7$	608
90. Saponin, Senegin	609
91. Sapotin $C_{29}H_{52}O_{20}$	611
92. Scillaïn	" "
93. Scopolin	" "
94. Shikimin	" "
95. Sinalbin $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$	" "
96. Skimmin $C_{15}H_{16}O_8$	" "
97. Solanin $C_{52}H_{93}NO_{18} + 4\frac{1}{2}H_2O$	" "
98. Tampicin $C_{34}H_{34}O_{14}$	613
99. Telaescin $C_{18}H_{30}O_7$	" "
100. Teucrin $C_{29}H_{24}O_{11}$ (?)	" "
101. Thevetin $C_{54}H_{84}O_{24} + 3H_2O$	" "
102. Thujin $C_{20}H_{22}O_{12}$	614
103. Turpethin $C_{34}H_{66}O_{16}$	" "
104. Urechitin $C_{28}H_{42}O_8 + xH_2O$	" "

	Seite
105. Valdivin $C_{18}H_{24}O_{10} + 2\frac{1}{2}H_2O$	615
106. Vicin	" "
107. Vincetoxin $C_{16}H_{12}O_6$	" "
108. Violaquercitrin $C_{27}H_{28}O_{16}$	" "
109. Rother Farbstoff der Weichsel- kirschen $C_{33}H_{50}O_{25}$	" "
110. Xanthorhamnin, α -Rhamnegin $C_{48}H_{66}O_{29} + xH_2O$	" "
111. Xylostein	616

XIV. Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

1. Absinthiin $C_{20}H_{28}O^F + \frac{1}{2}H_2O$	" "
2. Acorin (?)	" "
3. Verbindung $C_{11}H_9O_4$ in Agaricus atrotomentosus	" "
4. Aloïn $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$	" "
Trichloraloin	617
Tribromaloin	" "
Aloëtinsäure	" "
Barbaloin	618
Nataloin	" "
Hexacetylnataloin	" "
Socotraloin	" "
Aloëxantin	" "
5. Anemonin $C_{10}H_8O_4$	" "
Anemonsäure	" "
Anemonolsäure	619
6. Angosturin $C_9H_{12}O_5$	" "
7. Arnicin $C_{20}H_{30}O_4$	" "
8. Asclepion $C_{20}H_{34}O_3$	" "
9. Asebotoxin, Andromedotoxin $C_{31}H_{50}O_{10}$	" "
10. Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$	" "
Chlorathamantin	620
Trinitroathamantin	" "
Oreoselin	" "
Acetyloreoselin	" "
Isovaleryloreoselin	" "
Oreoselon	" "
11. Baphiin $C_{12}H_{10}O_4$	" "
12. Barbatin $C_9H_{14}O$	" "
13. Bergenin $C_6H_5O_4$	" "
14. Betulin $C_6H_6O_3$	" "
Betulinamarsäure	621
Betulinsäure	" "
15. Calycanthin $C_{18}H_{30}N_6O_{11}$	" "
16. Calycin $C_{18}H_{12}O_5$	" "
17. Cannabinol $C_{18}H_{34}O_2$ (?)	" "
18. Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$	622
Cantharidinsäure	" "
Cantharidoxim	623
Cantharsäure	624
Cantharoximsäure	625
Isocantharidin	" "
19. Capsaicin $C_9H_{14}O_2$	" "

	Seite		Seite
20. Cardol $C_{21}H_{30}O_2$	625	Lactucol	635
21. Carotin $C_{26}H_{38}$	"	Gallactueon	"
Hydrocarotin	626	Lactucin	"
22. Caryophyllin $C_{20}H_{32}O_2$	"	55. Laserpitin $C_{24}H_{36}O_7$	"
Caryophyllinsäure	"	Laserol	"
23. Cascarillin $C_{12}H_{18}O_4$	"	56. Laurin, Lorbeercampher $C_{22}H_{30}O_3$	636
24. Cascarin $C_{12}H_{10}O_5$	627	57. Leucodrin $C_{18}H_{20}O_9$	"
25. Ceratophyllin	"	58. Ligustron	"
26. Cerin $C_{29}H_{48}O_4$ (?)	"	59. Limettin $C_{11}H_{10}O_4$	"
27. Characin	"	60. Limonin $C_{22}H_{26}O_7$	"
28. Bestandtheile der Chekenblätter	"	61. Linin	"
29. Chimaphilin	"	62. Lycostearon $C_{16}H_{30}O_2$	637
30. Chrysin, 1,3-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$	"	Lycoselin	"
31. Chrysophanin	628	Lycopdienbitter	"
32. Cnicin $C_{43}H_{60}O_{15}$	"	63. Mangostin $C_{20}H_{22}O_5$	"
33. Coccognin $C_{20}H_{22}O_8$	"	64. Marrubiin	"
34. Columbin $C_{21}H_{22}O_7$	629	65. Masopin $C_{22}H_{18}O$	"
Columbosäure	"	66. Moradin $C_{16}H_{14}O_6$	"
35. Cornin	"	67. Morrenol $C_{14}H_{22}O$ oder $C_{15}H_{24}O$.	638
36. Bestandtheile von Cyclopia-		68. Myristicin $C_{12}H_{14}O_8$	"
Arten	"	69. Myroxocarpin $C_{24}H_{34}O_3$	"
Cyclopin	"	70. Oenocarpol $C_{26}H_{42}O_3 + H_2O$	"
Cyclopiofluorescin	"	71. Olivil $C_{14}H_{18}O_5 + H_2O$	"
Oxycyclopin	"	72. Onocerin $C_{12}H_{20}O$	"
37. Bestandtheile der Ditarinde	"	73. Ophioxilin $C_{16}H_{12}O_6$ (?)	"
Echikautschin	"	74. Ostruthin $C_{18}H_{20}O_3$	"
Echicerin	"	75. Otobit $C_{24}H_{26}O_5$	639
Echitin	630	76. Oxyeannabin $C_{20}H_{20}N_2O_7$	"
Echitein	"	77. Pachymose $C_{10}H_{24}O_{14}$	"
Echiretin	"	78. Panaquilon $C_{20}H_{42}O_{16}$	"
38. Drimin $C_{13}H_{14}O_4$	"	Panakon	640
39. Elaterin $C_{20}H_{28}O_5$	"	79. Paracotoin $C_{12}H_8O_4$	"
40. Erythrocentaurin $C_{27}H_{24}O_8$	631	Dimethylparacotoin (?)	"
41. Eupatorin $C_{20}H_{25}O_{36}$ (?)	"	Paracotoinanilid	"
42. Euphorbon $C_{15}H_{24}O$	"	Paracotoinphenylhydrazid	"
43. Exeretin $C_{20}H_{36}O$	"	Paracotoinsäure	"
44. Bestandtheile der Galgantwurzel	"	80. Parmelin $C_{16}H_{16}O_7$	"
Kämpferid	"	81. Peucedanin, Imperatorin $C_{16}H_{16}O_4$	"
Galangin	632	82. Physalin $C_{14}H_{16}O_5$	641
Alpinin	"	83. Physcion, Physciasäure $C_{16}H_{12}O_5$	"
45. Gardenin $C_{14}H_{12}O_6$	"	84. Physodin $C_{10}H_{10}O_7$ (?)	642
Gardeniasäure	633	85. Phytolaccatoxin $C_{24}H_{30}O_8$	"
Hydrogardeniasäure	"	86. Pikrolichenin $C_{12}H_{20}O_6$	"
46. Gentiol $C_{30}H_{48}O_3$	"	87. Pikrotoxin	"
47. Hartin $C_{10}H_{16}O$	"	88. Piscidin $C_{29}H_{24}O_8$	644
48. Heraclin $C_{32}H_{22}O_{10}$	"	89. Bestandtheile der Wurzel von	
49. Idrialin $C_{80}H_{54}O_2$	"	Podophyllum peltatum	"
50. Ilixanthin $C_{17}H_{22}O_{11}$	"	Podophyllotoxin	"
Ilexsäure und Ilicin	634	Pikropodophyllinsäure	645
51. Ivaïn $C_{24}H_{42}O_3$	"	Podophyllouceretin	"
52. Karakin	"	90. Bestandtheile von Polyporus	
53. Kosin $C_{31}H_{38}O_{10}$	"	officinalis	"
Acetylkosin	"	91. Primulacampher $C_{11}H_{12}O_5$	"
54. Lactucerin $C_{20}H_{32}O_2$	"		

	Seite
92. Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$	645
93. Pyrokresol $C_{15}H_{14}O$	" "
94. Quasiin	646
95. Quercetagetin	647
96. Quercin, Eichenbitter.	" "
97. Raphanol.	" "
98. Rhinacanthin	" "
99. Roccellinin.	" "
100. Scoparin	648
101. Scrophularin	" "
102. Shikimipikrin.	" "
103. Smilacin, Pariglin	649
104. Spergulin	" "
105. Strophantin $C_{81}H_{48}O_{12}$	" "
106. Tanacetin $C_{11}H_{16}O_4$	" "
107. Tanginin $C_{27}H_{40}O_8$	" "
108. Tulucunin $C_{10}H_{14}O_4$	" "
109. Umbellöl $C_8H_{12}O$	" "
110. Urson $C_{30}H_{48}O_3 + 2H_2O$	" "
111. Viscin $C_{10}H_{24}O_4$ (?)	" "
112. Vitin $C_{20}H_{32}O_2$	" "
113. Xanthoxylin $C_{10}H_{13}O_4$	650

XV. Farbstoffe.

a. Natürlich vorkommende Farbstoffe.

1. Alkannin $C_{15}H_{14}O_4$	" "
2. Der Saft der Früchte von Anacardium orientale	" "
3. Farbstoffe des Anges, Sehpurpur	" "
4. Blauer Farbstoff aus Baumwollsamensöl $C_{17}H_{24}O_4$	651
5. Farbstoff aus dem Holze Betsch-a-barra.	" "
6. Bixin $C_{28}H_{34}O_5$	" "
7. Blumenblau, Anthocyanin	" "
8. Blumengelb	652
9. Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$	" "
10. Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$	656
11. Chiearoth	" "
12. Chlorophyll, Blattgrün	" "
13. Colein $C_{10}H_{10}O_5$	659
14. Curcumin $C_{14}H_{14}O_4$	" "
15. Farbstoffe in Drosera Whitakeri	661
Verbindung $C_{11}H_8O_5$	" "
Verbindung $C_{11}H_6O_4$	" "
16. Farbstoffe in den Eierschalen von Vögeln	" "
17. Englena sanguinea	" "
18. Farbstoffe der Federn verschiedener Vögel.	" "

19. Gallenfarbstoffe	661
Bilirubin	662
Hydrobilirubin	663
Biliverdin.	" "
Bilifuscin	" "
Biliprasin	664
Biliumin.	" "
Gallenblau	" "
20. Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$	" "
21. Harnfarbstoffe	666
Phymatorhusin	" "
Urobilin	" "
Urohämatin	" "
Urofuscohämatin	" "
Uromelanin	" "
Urorosin	667
Urorubin	" "
Urorubrohämatin	" "
Huminartiger Farbstoff	" "
22. Rother Farbstoff $C_{20}H_{30}O_{10}$ in der Wurzel von Lithospermum erythrorhizon	" "
23. Lutein, Hämolutein.	" "
24. Melanin	668
25. Farbstoffe in den Nebennieren	669
26. Orseille, Persio, Lackmus	" "
27. Palmellin, Aspergillin	670
28. Punicin.	" "
29. Pyocyamin.	" "
30. Farbstoff der Blumenblätter von Rosa gallica	671
31. Rottlerin, Mallotoxin ($C_{11}H_{10}O_3$)	" "
32. Rubidin	672
33. Santalin, Santalsäure $C_{15}H_{14}O_5$	" "
34. Tetroneerythrin	673
35. Farbstoff der Weintrauben und des Weines	" "
36. Xylindein.	674

b. Künstlich dargestellte Farbstoffe.

1. Aldehydblau.	675
Paraaldehydblau	" "
2. Aldehydgrün	" "
3. Anilinschwarz	" "
4. Cyanamin	676
5. Violettblauer Farbstoff aus Dimethylanilin und Chloranil	677
6. Galloxyanin	" "
7. Manvanilin	" "
8. Mauvein, Mauve, Anilinpurpur	678
9. Nigrosin	" "
10. Phenolfarbstoffe	" "
Phenocyanin	" "
α -Phenoldichroin	" "
Phenoloxychroin	679

11. Thymolfarbstoff	Seite 679
12. Xylidinroth	”

XVI. Gerbstoffe.

1. Gerbstoffe der Acacien	680
2. Birkenrindengerbstoff.	681
3. Callutansäure $C_{14}H_{14}O_9$	”
4. Chinagerbsäure	”
5. Chinovagerbsäure.	”
6. Dividivi	”
7. Gerbstoff des Erlenholzes	”
8. Fichtenrindengerbstoff	”
9. Filixgerbsäure	”
10. Fraxinusgerbsäure $C_{26}H_{32}O_{14}$	”
11. Galläpfelgerbstoff	682
12. Gambir.	”
13. Gelbholzgerbstoff	”
Gerbsäure	”
Morin	683
14. Hemlockgerbsäure $C_{20}H_{18}O_{10}$	684
15. Gerbstoff $C_{13}H_{12}O_6$ der Ross- kastanie	685
Anhydrid $C_{52}H_{48}O_{23}$	”
Anhydrid $C_{26}H_{22}O_{11}$ (?)	”
16. Katechu	”
17. Kino	687
18. Knopperngerbstoff	688
19. Gerbstoff in den Blättern von Ledum palustre	”
20. Myrobolanen.	”
21. Gerbstoff der Persea lingue $C_{17}H_{17}O_9$	”
22. Ratanhia	”
23. Sumach.	”
24. Gerbstoffe der Terra japonica.	”
25. Theeblättergerbsäure	”
26. Tormentillwurzel.	”
27. Gerbstoff in den Vogelbeeren	”
28. Wallonen	”
29. Gerbstoff der Baumrinde der Weichselkirsche	689
30. Gerbstoff der Weidenrinde	”
31. Gerbstoff des Rothweins, Oeno- tannin	”

Furanreihe.

XVII. Einkernige Furankörper.

A. Stammkerne.

1. Furan C_4H_4O	690
Hydrofuran	”
β -Bromfuran	”

Dibromfuran	Seite 690
Tribromfuran	691
Tetrabromfuran	”
Trichlorbromfuran	”
3,5-Dibromdinitrofuran	”
3,5-Dibromfuransulfonsäure	692
2,5-Chlorbromfuransulfonsäure	”
2. Sylan C_5H_6O	”
3. Verbindungen C_6H_8O	”
2,5(α) Dimethylfuran	”
Aethylfuran	”
4. Furfuräthylen C_6H_6O	”
Bromfurfurbromäthylen	”
Furnitroäthylen	”
Nitrofurfurnitroäthylen	”
5. Furfuracetylen C_6H_4O	”
Bromfurfuracetylen	”
6. Furfurbutylen $C_8H_{10}O$	693
Furfurbutylenoxyd	”
7. Difuryläthan $C_{10}H_{10}O_2$	”
Dibenzaminodifuryläthan	”
8. Furfurostilben $C_{10}H_8O_2$	694
9. Phenylfuromethan $C_{11}H_{10}O$	”
10. Benzylfurfuryl $C_{12}H_{12}O$	”
11. Phenylpropylfuran $C_{13}H_{14}O$	”
12. Diphenylfuran $C_{16}H_{12}O$	”
2,5- $\alpha\alpha_1$ -Diphenylfuran	”
Tetrahydrodiphenylfuran	”
Oktohydrodiphenylfuran	”
2,4- $\beta\beta$ -Diphenylfuran	695
13. Triphenylfuran $C_{22}H_{16}O$	”
Triphenylchlorfuran	”
14. $\alpha\beta$ -Dienmethyl- α' -Phenylfuran $C_{28}H_{28}O$	”
15. Tetraphenylfuran, Lepiden $C_{26}H_{20}O$	”
Chlorlepiden.	”
Dichlorlepiden	”
Pentachlorlepiden	696
Hexachlorlepiden	”
Oktochlorlepidin	”
Dibromlepidin	”
Isolepiden.	”
Dihydroisolepiden	”
Tetrahydroisolepiden	”

B. Alkohole.

1. Furanmethylol, Furfuralkohol $C_5H_6O_2$	”
Furylnitrit	697
Furylacetat	”
Furylbenzoat.	”
2. Furanpropylol, Aethylfurfuran- carbinol $C_7H_{10}O_2$	”
3. Furanphenopropylol, γ -Furfur- β -Phenylpropylalkohol $C_{13}H_{14}O_2$	”

	Seite
C. Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.	
1. Brenzschleimsäure, Pyroschleimsäure $C_5H_4O_3$	698
Brenzschleimsäurechlorid	698
Amid	"
Aethylamid	"
Anilid	"
Pyromyksäure.	"
Pyromucinornithursäure	"
Nitril C_5H_3NO	"
Furylhydrazidin.	699
Benzylidenfurylhydrazidin	"
Furyltetrazotsäure	"
Difurylhydrazidin	"
Furoyl-Furylhydrazidin	"
Difuryltriazol	"
Difurylhydrotetrazin	"
Difuryltetrazin	700
Difurylimidin	"
Chlorbrenzschleimsäure	"
Dichlorbrenzschleimsäure	701
Trichlorbrenzschleimsäure	"
Brombrenzschleimsäure	702
Dibrombrenzschleimsäure	703
Tribrombrenzschleimsäure	704
δ -Chlor- $\beta\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure	"
$\beta\gamma$ -Dichlor- δ -Brombrenzschleimsäure	"
Nitrobrenzschleimsäure	"
β -Chlornitrobrenzschleimsäure	705
$\beta\gamma$ -Dichlor- δ -Nitrobrenzschleimsäure	"
β -Brom- δ -Nitrobrenzschleimsäure	"
$\beta\gamma$ -Dibrom- δ -Nitrobrenzschleimsäure	"
Thiobrenzschleimsäureamid	"
Sulfobrenzschleimsäure	"
Sulfochlorbrenzschleimsäure	706
Sulfodichlorbrenzschleimsäure	"
Sulfobrombrenzschleimsäure	"
Sulfo- $\beta\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure	"
2, 2, 5, -Methylbrenzschleimsäure $C_6H_6O_3$	707
Brommethylbrenzschleimsäure	"
Dibrommethylbrenzschleimsäure	"
Sulfomethylbrenzschleimsäure	"
3. Säuren $C_7H_8O_3$	"
2, 5-Dimethylfuranmethylsäure	"
Tetrabrompyrotritisäure	708
Pentabrompyrotritisäure	"
Uvinon	709
Furanpropylsäure	"
Bromfurfurdibrompropionsäure	"
α -Methylfuran- α -Aethylsäure	"
2, 4- $\alpha\beta^1$ -Dimethylfuran- β -Carbonsäure(3)	"
4. Methyluvinsäure $C_8H_{10}O_3$	"
5. Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$	"
D. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.	
1. Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$	710
Furfurakrylsäure.	"
α -Chlorfurfurakrylsäure	"
Bromfurfurakrylsäure	711
Bromfurfurbromakrylsäure	"

Furfureyanakrylsäure	711
Furfur- β -Brom- α -Cyanakrylsäure	"
Nitrofurfureyanakrylsäure	"
2. Säuren $C_8H_8O_3$	712
Furanbutenylsäure	"
Methylfuranpropenylsäure	"
3. Furfurangeliksäure $C_9H_{10}O_3$	"
E. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ bis $C_nH_{2n-22}O_3$.	
1. γ -Chlorfurfurpentinsäure $C_9H_7ClO_3$	"
2. $\alpha\alpha$ -Methylphenylfuran-carbon-säure $C_{12}H_{10}O_3$	"
3. β -Furyl- α -Phenylpropionsäure $C_{13}H_{12}O_3$	"
Furylphenyldibrompropionsäurenitril	"
4. Furylphenylakrylsäure $C_{13}H_{10}O_3$	713
Furyl- α -p-Nitrophenylakrylsäure-Nitril	"
Furyl- α -p-Aminophenylakrylsäure-Nitril	"
s-Allylfuryl-p-Aminophenylakrylsäure-nitrilthioharnstoff	"
s-Phenylfuryl-p-Aminophenylakrylsäure-nitrilthioharnstoff	"
5. $\alpha\alpha$ -Diphenylfuran- β -Carbon-säure $C_{17}H_{12}O_3$	"
F. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.	
1. Bromoxymethylbrenzschleimsäure $C_6H_5BrO_4$	"
2, 2, 5 - δ -Aldehydobrenzschleimsäure $C_6H_4O_4 + H_2O$	"
3. Furalacetessigsäure $C_8H_8O_4$	"
4. Furyllävulinsäure $C_{10}H_{12}O_4$	714
β -Furyllävulinsäure	"
δ -Furyllävulinsäure	"
5. Säuren $C_{10}H_{10}O_4$	"
α -Furallävulinsäure	"
δ -Furallävulinsäure	"
6. Benzfurilsäure $C_{12}H_{10}O_4$	"
7. Furalbenzoylessigsäure $C_{14}H_{10}O_4$	"
G. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.	
1. Dehydroschleimsäure, Furan-dicarbon-säure $C_8H_4O_5$	"
2. Säuren $C_8H_8O_5$	715
2, 5-Carboxypyrotritisäure	"
Isocarboxypyrotritisäure	716
Bis-Phenylmethylisoxazolou	717
Methronsäure	"
Furylmalonsäure	"
3. Furalmalonsäure $C_8H_8O_5$	718
Nitrofuralmalonsäure	"
Nitril $C_8H_8N_2O_5$	"
4. Methylmethronsäure $C_9H_{10}O_5$	"
5. Furilsäure $C_{10}H_8O_5$	719
6. Furfurisophtalsäure $C_{12}H_8O_5$	"
7. $\beta\delta$ -Difuryllävulinsäure $C_{15}H_{16}O_5$	"

	Seite
8. $\beta\delta$ -Difurallävulinsäure $C_{15}H_{12}O_5$	720
9. Diphenylfurandicarbonensäure $C_{18}H_{12}O_5$	„

H. Säuren mit sechs und sieben Sauerstoff.

1. β -Aethoxylfurylmalonsäure $C_{10}H_{12}O_6$	720
2. Sylvancarbonacetessigsäure $C_{10}H_{20}O_6$	„
3. Methyl-dihydrofurandicarbon- säure $C_5H_8O_7$	„

I. Aldehyde.

1. Furfurol $C_5H_4O_2$	„
Furfuramid $C_{16}H_{12}N_2O_8$	721
Furfurin	722
Furfuranilin	723
p-Furfurtoluidin	„
Furfurolbenzylamin	„
Furo- β -Naphtylin	724
p-Oxyfurfuranilin	„
Furfurolurethan	„
Difurfuraltriureid	„
Furfuramidsenfol	„
Difurfuramididioxweinsäure	„
Furfuraminobenzoësäure	„
Fural-p-Aminobenzyleyanid	„
Furenylaminophenanthrol	„
Trithiofurfurol	„
Furfuraldoxim	725
Benzfuroin	726
Metaraban	„
2. 2,5-Methylfurfurol $C_6H_6O_2$	„
Hydromethylfurfuramid	„
Methylfurfurin	„
3. Maltol $C_6H_6O_3$	„
Maltolbenzoat	„
4. Furfurakrolein $C_7H_6O_2$	727
Chlorfurfurakrolein	„
α -Chlorfurfurakroleinoxim	„
5. Furfurerotonaldehyd $C_8H_8O_2$	„

K. Ketone.

1. Acetyl-2,5- $\alpha\alpha$ -Dimethylfuran $C_9H_{10}O_2$	„
2. Furfuralaceton $C_8H_8O_2$	„
3. Desoxyfuroin $C_{10}H_8O_3$	„
4. Furoin $C_{10}H_8O_4$	728
5. Furalacetophenon $C_{13}H_{10}O_2$	„
6. Verbindung $C_{13}H_8O_5$	„
7. Furalmethyl-p-Tolylketon $C_{14}H_{12}O_2$	„
8. Furalbenzalaceton $C_{16}H_{12}O_2$	„

L. Di- und Triketone.

1. 2,5-Dimethyl-3,4-Diacetyl-furan $C_{10}H_{12}O_3$	„
2. Fural $C_{10}H_6O_4$	729

3. Benzfural $C_{12}H_8O_3$	729
4. Furaldiaetophenon $C_{21}H_{18}O_3$	730
5. Fural-bis-Methyl-p-Tolylketon $C_{23}H_{22}O_3$	„
6. Difuraltriacetophenon $C_{34}H_{26}O_6$	„

XVIII. Zweikernige Furankörper.

A. Alkylderivate.

1. Cumaron C_8H_6O	„
2. β -Methyleumaron C_9H_8O	„
3. m-Oxymethyleumaron $C_9H_8O_2$	„
4. Dimethyleumaron $C_{10}H_{10}O$	„

B. Carbonsäuren.

1. Cumarilsäure $C_9H_6O_3$	„
2. β -Methyleumarilsäure $C_{10}H_8O_3$	„
3. Säuren $C_{10}H_8O_4$	„
m-Oxymethyleumarilsäure	„
p-Oxybenzo- α -Methylfuran- β -Carbonsäure	731
4. m- α -Dioxymethyleumarilsäure $C_{10}H_8O_5 + \frac{1}{2}H_2O$	„
5. Dimethyleumarilsäure $C_{11}H_{10}O_3$	„
6. Oxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_{10}O_4$	„

C. Ketone.

1. Cumaron $C_9H_6O_4$	733
2. m-Acetyl- α -o-Oxycumaron $C_{10}H_8O_3$	„
3. α -Benzoylumaron $C_{15}H_{10}O_2$	„

XIX. Dreikernige Furankörper.

A. Alkylderivate.

1. Benzodimethyl-difuran $C_{12}H_{10}O_2$	„
2. Methyl-naphtofuran $C_{13}H_{10}O$	734
3. Methyl-diphenylfuran $C_{17}H_{12}O$	„
4. β -Naphtodiphenyl-dihydrofuran	„

B. Carbonsäuren.

1. Methyl- α -Naphtofuran-carbon- säure $C_{14}H_{10}O_3$	„
2. Säuren $C_{14}H_{10}O_6$	„
Benzodimethyl-difurandicarbon- säure	„
3. Trimethylbenzodifurandimethyl- säure $C_{15}H_{12}O_6$	736
4. Benzotrimethyl-trifuran-tricar- bonsäure $C_{18}H_{12}O_9 + H_2O$	„

C. Ketone.

1. 1,3-Difuralcyclopentanon (2), Pyroxanthin $C_{15}H_{12}O_3$	„
2. Tetraphenylvinon $C_{34}H_{20}O_4$	737

XX. Vierkernige Furankörper.

Benzotrimethylfuran $C_{15}H_{12}O_3$	„
---	---

	Seite
XXI. Einkernige Thiophenkörper.	
A. Thiophenkörper $C_nH_{2n-4}S$.	
1. Thiophen C_4H_4S	738
2. Sulfide C_6H_6S	744
2-(α -)Methylthiophen	"
3-(β -)Methylthiophen	"
3. Sulfide C_8H_8S	745
α -Aethylthiophen	"
3-, β -Aethylthiophen	"
2,3-Dimethylthiophen	"
m-Thioxen	"
3,5-Dimethylthiophen	746
3,4-Dimethylthiophen	"
Thioxen	"
4. Sulfide $C_7H_{10}S$	"
α -Normalpropylthiophen	"
Isopropylthiophen	747
β -Isopropylthiophen	"
2,3,4-Trimethylthiophen	"
5. Sulfide $C_8H_{12}S$	"
α -Butylthiophen	"
Diäthylthiophen	"
Tetramethylthiophen	"
6. α -Oktylthiophen $C_{12}H_{20}S$	"
7. 2,5-Methyloktylthiophen $C_{13}H_{22}S$	"
B. Sulfide $C_nH_{2n-12}S$.	
1. Phenylthiophen $C_{10}H_8S$	748
Phenylthiophen	"
2. Sulfide $C_{11}H_{10}S$	"
Phenylthiénylmethan	"
2,4-Methylphenylthiophen	"
2,5-Methylphenylthiophen	"
C. Sulfie $C_nH_{2n-20}S$.	
1. Verbindungen $C_{16}H_{12}S$	749
2,5-Diphenylthiophen	"
2. Diphenylthiénylmethan $C_{17}H_{14}S$	"
3. Ditolythiophen $C_{18}H_{16}S$	"
D. Sulfide $C_nH_{2n-28}S$.	
1. Triphenylthiénylmethan $C_{23}H_{18}S$	"
2. Triphenylmethylthiénylmethan $C_{24}H_{20}S$	750
3. Triphenyläthylthiénylmethan $C_{26}H_{22}S$	"
E. Sulfid $C_nH_{2n-36}S$.	
Tetraphenylthiophen, Thionessal, Thiopipiden $C_{28}H_{20}S$	"
F. Thiophenkörper $C_nH_{2n-10}S_2$.	
1. Dithiényl $C_8H_6S_2$	751
2. Dithiénylmethan $C_9H_8S_2$	752
3. Dithiényläthan $C_{10}H_{10}S_2$	"
G. Phenole und Alkohole.	
1. Thiénol C_4H_4SO	753
2. Alkohole C_5H_6SO	"
Thiolenol	"
β -Tiénylalkohol	"

	Seite
H. Säuren $C_nH_{2n-6}SO_2$ u. $C_nH_{2n-8}SO_2$.	
1. Thiophencarbonsäuren, Thiophensäuren $C_6H_4SO_2$	753
2. Säuren $C_6H_6SO_2$	756
2,5-Methylthiophenmethylsäure	"
2-Methylthiophenmethylsäure(3)	"
Methylthiophencarbonsäure	"
Thiénylessigsäure	"
3. Säuren $C_7H_8SO_2$	757
2-Aethylthiophensäure	"
2,4-Dimethylthiophenmethylsäure(5)	"
2,5-Dimethylthiophenmethylsäure(3)	"
4. Säuren $C_8H_{10}SO_2$	"
Propylthiophensäure	"
2,3,4-Trimethylthiophencarbonsäure	"
5. Thiénylalkrylsäure $C_7H_6SO_2$	"
I. Säuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ bis $C_nH_{2n-8}SO_3$.	
1. Thiénylglykolsäure $C_6H_6SO_3$	"
2. α -Thiénylglyoxyssäure $C_6H_4SO_3$ + H_2O	"
3. Methylthiénylglyoxyssäure $C_7H_6SO_3$	758
4. 2,5-Dimethylthiénylglyoxyssäure(3) $C_8H_8SO_3$	759
5. Säuren $C_9H_{10}SO_3$	"
K. Säuren $C_nH_{2n-8}SO_4$.	
1. Thiophendicarbonsäure $C_6H_4SO_4$	"
2,3-Thiophendicarbonsäure	"
2,4-Thiophendicarbonsäure	"
2,5-Thiophendicarbonsäure	"
2. Oktylthiophendicarbonsäure $C_{14}H_{20}SO_4$	760
L. Säure $C_nH_{2n-10}SO_4$.	
Thenoylbrenztraubensäure $C_8H_6SO_4$	"
M. Säuren mit sechs und acht Atomen Sauerstoff.	
1. Tricarbonsäure $C_7H_4SO_6$	761
2. Thiophentetramethylsäure $C_8H_4SO_8$	"
N. Aldehyd $C_nH_{2n-6}SO$.	
α -Thiophenaldehyd C_6H_4SO	"
O. Ketone $C_nH_{2n-6}SO$.	
1. 2-Acetothiënon C_6H_6SO	762
2. Ketone C_7H_8SO	764
2,5- α -Acetomethylthiënon	"
Aceto- β -Methylthiënon	"
Propiothiënon	"
3. Ketone $C_8H_{10}SO$	"
Acetylthioxen	"
m-Dimethylacetothiënon	765
Aceto- α -Aethylthiënon	"
Aceto- β -Aethylthiënon	"
Isobutyrothiënon	"
β -Methylacetopenthiënon	"

	Seite		Seite
4. Ketone $C_9H_{12}SO$	765	3. Alkaloïde in Aconitumarten	772
2,5-Acetopropylthiënon	„	Aconitin	„
β -Acetoisopropylthiënon	766	Benzoylaconin	773
5. Ketone $C_{10}H_{14}SO$	„	Aconin	774
Aceto-2,3-Diäthylthiënon	„	Pseudoaconitin	775
β -Isopropylpropiothiënon	„	Japacoinin	776
6. Thiënylhexylketon $C_{11}H_{16}SO$	„	Lycacoinin	„
7. 2,5-Aethylthiënylhexylketon $C_{13}H_{20}SO$	„	Myocoinin	„
8. Oktylacetothiënon $C_{14}H_{22}SO$	„	4. Alkaloïde der Alstoniarinde	„
<p style="text-align: center;">P. Keton $C_nH_{2n-12}S_2O$.</p>		Alstonin	„
<p>2,2'-Dithiënylketon, Thiënon $C_9H_6S_2O$ „</p>		Porphyrin	777
<p style="text-align: center;">Q. Ketone $C_nH_{2n-14}SO$.</p>		Alstonidin	„
1. Phenylthiënylketon $C_{11}H_8SO$	„	5. Anagyrin $C_{14}H_{18}N_2O_2$	„
2. Ketone $C_{12}H_{10}SO$	767	6. Alkaloïde der Angusturarinde	„
o-Tolnylthiophen	„	Cusparin	„
Benzoylthiotolen	„	Cusparidin	778
3. Ketone $C_{13}H_{12}SO$	„	Galipein	„
2-Aethylthiënyl-5-Phenylketon	„	Galipedin	„
Benzoylthioxen	„	7. Anhalinalkaloïde	„
2,5-Dimethylthiënylphenylketon (3)	768	Anhalin	„
<p style="text-align: center;">R. Keton $C_nH_{2n-16}SO$.</p>		Pellotin	„
Zimmtsäurethiënylketon $C_{18}H_{10}SO$	„	Mezcalin	779
<p style="text-align: center;">S. Diketon $C_nH_{2n-8}SO_2$.</p>		Anhalonidin	„
Oktyldiacetothiënon $C_{16}H_{24}SO_2$	„	Anhalonin	„
<p style="text-align: center;">XXII. Mehrkernige Thiophenkörper.</p>		Lophophorin	„
<p style="text-align: center;">A. Sulfid $C_nH_{2n-10}S$.</p>		8. Arginin $C_6H_{14}N_4O_2$	„
Thionaphten C_8H_6S	„	9. Aribin $C_{23}H_{20}N_4 + 8H_2O$	780
<p style="text-align: center;">B. Disulfide.</p>		10. Aristolochin $C_{32}H_{22}N_2O_{13}$	„
1. Thiophen $C_6H_4S_2$	769	11. Artarin $C_{21}H_{23}NO_4$	„
2. Phenylthiënyl $C_{14}H_{10}S_2$	„	12. Alkaloïde in der Quebracho-	
3. Dithiënylphenylmethan $C_{16}H_{12}S_2$	„	blancorinde von Aspidos-	
<p style="text-align: center;">C. Trisulfid.</p>		sperma Quebracho	„
Trithiënyl $C_{12}H_8S_3$	„	Aspidospermin	„
<p style="text-align: center;">XXIII. Fünfgliedriger Thiophen-</p>		Aspidospermatin	781
<p style="text-align: center;">körper.</p>		Aspidosamin	„
β -Methylpenthiophen C_6H_8S	770	Hypoquebrachin	„
<p style="text-align: center;">XXIV. Selenverbindung.</p>		Quebrachin	782
Selenoxen C_6H_8Se	„	Quebrachamin	„
<p style="text-align: center;">Stickstoffhaltige Verbindungen.</p>		Paytin	„
<p style="text-align: center;">XXV. Natürlich vorkommende</p>		13. Atherospermin	„
<p style="text-align: center;">Basen, Alkaloïde.</p>		14. Atisin $C_{23}H_{31}NO_2$	„
1. Abrotin $C_{21}H_{22}N_2O$	772	15. Atropin	783
2. Alkaloïde in Achillea moschata	„	i-Atropin	„
Achillein	„	Apoatropin	785
Moschatin	„	Bellatropin	„
		Hydroapoatropin	„
		Homohydroapoatropin	„
		Tropin	„
		Oxytropin	787
		Tropëne	„
		Benzoyltropëin	„
		Phenylacetropëin	„
		Cinnamyltropëin	„
		Atropyltropëin	„
		Salicyltropëin	„
		Oxybenzoyltropëin	788
		Oxytoluyltropëin	„
		Atrolaktyltropëin	„
		Benziltropëin	„
		Phtalyltropëin	„

	Seite		Seite
Tropidin	788	Propionylechinin	815
Methyltropidin	789	Benzoylechinin	"
Aethyltropidin	"	Dinitrochinin	"
Tropinjodid	"	Hydrochinin	"
Norhydrotropidin	790	Chininsulfonsäure	816
Hydrotropidin	"	Hydrochlorochinin	"
Oxyhydrotropidin	"	Hydrobromochinin	"
Nortropin	"	Chinindibromid	"
Nortropinonoxim	791	Hydrojodochinin	"
Tropinon	"	Tetrahydrochinin	"
Oxymethyltropidin	792	Hydrochlorapotetrahydrochinin	"
Dihydroxytropidin	"	Desoxyechinin	"
Tropigenin	"	Chininchlorid	817
Tropinsäure	793	Chinen	"
Methyltropinsäure	794	Chinendibromid	"
Hyoseyamin	"	Dehydrochinen	"
Hyosein	795	Hydrobromcinechen	"
Pseudotropin	"	Apochinen	"
Benzoylpseudotropin	"	Merochinen	818
Cinnamylpseudotropin	"	Oxymerochinen	"
Mandelsäurepseudotropin	"	Apochinin	"
Tropylpseudotropin	796	Hydrochlorapochinin	819
Scopolamin	"	Hydrobromapochinin	"
Atroscin	"	Hydrojodapochinin	"
Oscin	797	Dihydrojodapochinin	"
Belladonin	"	Chitenin	"
16. Alkaloide in der Wurzel von		Chitenol	820
<i>Baptisia tinctoria</i>	"	Chininsäure	"
17. Bebeerin, Bebirin, Buxin, Pe-		Nichin	"
losin $C_{15}H_{21}NO_3$	"	Hydrojodnichin	"
Siperin	798	Isonichin	821
18. Alkaloide in <i>Berberis vulgaris</i>	"	Pseudochinin	"
Berberin	"	Isochinin	"
Hydroberberin	800	Chinäthylin	"
Methylhydroberberinjodid	801	Chinopropylin	"
Aethylhydroberberinjodid	"	Chinisoamylin	"
Berberilsäure	"	Cuprein	"
Berberal	802	Conchimin	823
Oxyberberin	"	Dihydrojodideconchinin	824
Dioxyberberin	803	Hydrojodeconchinin	825
Berilsäure	"	Hydroconchininsulfonsäure	"
Berberolin	"	Methyleconchinin	"
Oxyacanthin	"	Aethylconchinin	"
Berbamin	"	Conchininchlorbenzylat	"
Canadin	804	Acetylcchinin	"
19. Boldin	"	Conchininchlorid	"
20. Capsicin	"	Desoxyconchinin	"
21. Carpain $C_{14}H_{25}NO_2$	"	Isoconchinin	826
22. Alkaloide in <i>Chelidonium majus</i>	"	Tetrahydrochinidin	"
Chelerythrin	"	Apocochinin	"
Sanguinarin	805	Hydrochlorapoconchinin	"
Chelidonin	"	Dihydrojodapoconchinin	"
Homochelidonin	"	Chitenidin	"
Protopin	806	Chinicin	827
23. Alkaloide der Chinarinden	"	Hydroconchinin	"
Chinin	807	Cinchonin	828
Methylchinin	813	Cinchonindibromid	831
Aethylchinin	814	Hydrochlorcinechonin	"
Diäthylchinin	"	Hydrobromcinechonin	832
Chininbenzylchlorid	"	Dihydrojodecinechonin	"
Toluchinin	815	Methylecinechonin	"
Acetylchinin	"	Dimethylecinechonin	833
		Aethylcinechonin	"

	Seite		Seite
Diäthylidencinchonin	834	Allocinchonin	847
Triäthylidencinchonin	"	Isoapocinchonin	"
Cinchoninbromisobutylat	"	β -Cinchonin	848
Benzylcinchonin	"	γ -Cinchonin	"
Acetylcinchonin	"	Homocinchonin	"
Benzoylcinchonin	"	Cinchonidin	"
Dichlorcinchoninsulfonsäure	835	Cinchonin	"
Bromcinchonin	"	Cinchonilin	"
Cinchoninsulfonsäure	"	Cinchonidin	"
Isocinchoninsulfonsäure	"	Methylcinchonidin	851
Hydrochlorcinchoninsulfonsäure	"	Dimethylcinchonidinjodid	"
Dihydrodicinchonin	"	Methylcinchonidinmethyljodid	"
Hydrocinchonin	836	Aethylcinchonidin	"
Tetrahydrocinchonin	"	Cinchonidinhydrojodidjodäthylat	852
Cinchoninchlorid	"	Diäthylcinchonidin	"
Hydrobromcinchoninchlorid	"	Cinchonidimethyläthyljodid	"
Cinehen	"	Isoamylcinchonidin	"
Cinchenbromid	837	Cinchonidinchlorbenzylat	"
Dihydrocinchen	"	Benzylcinchonidin	"
Oxycinehen	"	Benzylidioxycinchotenidin	"
Hydrobromoxycinehen	"	Acetylcinchonidin	"
Apocinehen	"	Dibromcinchonidin	"
Bromapocinehen	838	Dioxycinchonidin	"
Oxyapocinehen	"	Cinchonidinchlorid	"
Methylapocinchensäure	"	Desoxycinchonidin	"
Aethylapocinchensäure	839	Cinchonidinsulfonsäure	853
Homoapocinehen	"	Isocinchonidinsulfonsäure	"
Dehydrocinchonin	"	β -Cinchonidin	"
Hydrobromdehydrocinchonin	"	γ -Cinchonidin	"
Dehydrocinchonindibromid	"	Isocinchonidin	"
Dehydrocinchoninchlorid	"	Apocinchonidin	"
Dehydrocinchen	"	Hydrochlorapocinchonidin	"
Dehydrocinchendibromid	840	Tetrahydrocinchonidin	"
Oktohydrocinchen	"	Homocinchonidin	854
α -Oxycinchonin	"	Cinehoteninidin	"
β -Oxycinchonin	"	Aricin	855
Cinchonetin	"	Cusconin	"
Cinchotenin	"	Cusconidin	"
Acetylcinchotenin	841	Cuscamin	"
Benzoylcinchotenin	"	Cuscaminidin	856
Benzylidioxycinchotenin	842	Chinamin	"
Cincholoiponsäure	"	Chinamidin	"
Methylcincholoipsäure	843	Chinamicin	857
Loipsäure	"	Protochinamicin	"
Anhydrid des Acetylderivates $C_9H_{11}NO_4$	844	Apochinamin	"
Cincholoipon	"	Acetapochinamin	"
Dimethylcincholoipon	"	Hydrocinchonidin	"
Acetylcincholoipon	"	Cinchotin	858
Cinchotenicin	"	Cinchotinchlorid	"
Apocinchopin	"	Hydrocinchonin	"
Apocinchonicin	845	Conchinamin	859
Diapocinchonin	"	Hydrochinin	"
Cinchoncin	"	Methylhydrochinin	860
Cinchotoxin	846	Acetylhydrochinin	"
Dinitrosocinchotoxin	"	Hydrochininsulfonsäure	"
Methylcinchotoxin	"	Hydrochinicin	"
α -Isocinchonin	"	Hydrocupreïn	861
Hydrochlor- α -Isocinchonin	"	Dicinchonin	"
β -Isocinchonin	"	Dicinchonin	"
Jodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J + H_2O$	847	Javamin	"
Apisocinchonin	"	Paricin	"
Hydrochlorapisocinchonin	"	24. Chrysanthem in $C_{14}H_{25}N_2O_3$	862
Pseudocinchonin	"	Oxychrysanthem in	"

	Seite		Seite
25. Alkaloide der Coca-Blätter	862	Isocorydalin	877
Cocayloxyessigsäure	„	Corytuberin	„
Nor-l-Egonin	„	Bulbocapnin	„
Nitroso-Nor-l-Egoninäthylesterbenzoat	863	Corycavin	„
Nor-d-Egonin	„	29. Crossopterin	„
Nor-d-Egoninäthylesterbenzoat	„	30. Curarin $C_{18}H_{86}N$	„
Cocaylbenzoyloxyessigsäure	„	31. Cusko-Alkaloide	„
l-Egonin	864	Hygrin	„
l-Egoninamid	„	Oxim $C_8H_{16}N_2O$	878
l-Egoninnitril	865	Base $C_{14}H_{24}N_2O$	„
l-Egoninnitrilbenzoat	„	Cuskhygrin	„
d-Egonin	„	32. Cytisin, Ulexin $C_{11}H_{14}N_2O$	„
d-Egoninamid	„	Cytisinjodmethylat	879
d-Egoninnitrilacetat	„	Cytisinjodäthylat	„
d-Egoninnitrilbenzoat	„	Dibromcytisin	„
Methylegonin	„	Nitrosocytisin	„
Isovaleryl-d-Egonin	866	Acetylcytisin	„
Benzylegonin	„	33. Damascenin $C_{10}H_{16}NO_3$	„
Cocaïn	„	34. Alkaloide in den Samen von	
d-Cocaïn	867	Delphinium Staphisagria	„
Rechts-Benzylegonin	„	Delphinin	„
o-Chlorococain	„	Delphinoidin	880
m-Nitrococain	„	Delphisin	„
m-Aminococain	868	Staphisagrin	„
m-Cocainurethan	„	35. Alkaloide der Dita-Rinde	„
d-Cocainbarnstoff	„	Ditamin	„
Di-d-Cocainthioharnstoff	„	Echitamin	„
m-Benzoylsulfamino-d-Cocain	„	Echitenin	881
m-Benzoylamino-d-Cocain	„	36. Emetin	„
m-Oxycocain	„	37. Alkaloïd von Ephedra vulgaris	„
Cinnamylegonin	„	38. Epiguanin $C_{10}H_{13}N_9O_2$	„
Isatropylegonin	869	39. Ergotinin $C_{35}H_{40}N_4O_6$	„
β -Truxillegonin	„	40. Erythrophlein	882
Cinnamylcocain	„	41. Esenbeckin	„
Cocamin	„	42. Eserin, Physostigmin $C_{15}H_{21}N_3O_2$	„
Truxillin	„	43. Fleischbasen	„
Anisylegonin	870	Xanthokreatinin	„
Anisylcocain	„	Chryso-kreatinin	883
o-Phtalyldi-d-Egonin	„	Amphikreatinin	„
Anhydroegonin	„	Pseudoxanthin	„
Bz-8-Brom-2-Oxytropidin-Carbonsäure-		Base $C_{11}H_{24}N_{10}O_5$	„
laktone	871	Base $C_{12}H_{26}N_{11}O_5$	„
Dioxyanhydroegonin	„	Carnin	„
Egoninsäure	872	44. Fumarin $C_{21}H_{19}NO_4$	„
α -Egonin	„	45. Gelsemin	884
Benzoyl- α -Egonin	873	46. Alkaloide in Glaudium luteum	„
α -Cocain	„	Glaucin	„
α -Cocäthylin	„	Glaukopikrin	„
26. Colchicin $C_{22}H_{26}NO_6$	„	47. Harmala-Alkaloide	„
Methylcolchicin	„	Harmalin	885
Colchiceïn	874	Harmnin	886
Methylcolchiceïn	„	Tetrahydroharmnin	„
Trimethylcolchicinsäure	„	Harmol	„
Trimethylcolchidimethinsäure	„	Harmsäure	„
Dimethylcolchicinsäure	875	Harminsäure	887
Colchicinsäure	„	Apoharmnin	„
27. Conessin, Wrightin $C_{24}H_{40}N_2$	„	Dihydroapoharmnin	„
Oxywrightin	„	48. Alkaloid aus Hefe $C_{13}H_{20}N_4$	„
28. Corydalin $C_{22}H_{27}NO_4$	„	49. Alkaloid im Hopfen	„
Methylcorydalinjodmethylat	876		
Aethylcorydalin	„		
Corydalinsäure	„		
Dehydrocorydalin	„		

	Seite		Seite
50. Hymenodictin $C_{23}H_{40}N_2$	„	Apomorphin	901
51. Imperialin $C_{36}H_{60}NO_4(?)$	„	Diapotetramorphin	„
52. Alkaloide in der Wurzel von		Nitrosomorphin	„
Isopyrum thalictroides	888	Dioxymorphin	„
Isopyrin	„	Codein	„
Pseudoisopyrin	„	Chlorocodein	903
53. Koffearin $C_{14}H_{16}N_2O_4$	„	Bromocodein	„
54. Alkaloide des Leberthrans	„	Dijodocodein	„
Aselin	„	Nitrocodein	„
Morrhuin	„	Methylcodein	„
Morrhuiensäure	„	Methocodein	„
Dihydrolutidin	„	Aethylcodein	904
55. Alkaloide in den Leichen (Pto-		Aethylbromocodein	„
maïne)	„	Dicodäinäthylbromid	905
Gadinin	889	Acetylcodein	„
Mydin	„	Acetylmethocodein	„
Typhotoxin	„	Acetylmethylmorphimethin	„
Mydatoxin	„	Propionylcodein	„
Tetanin	„	Butyrylcodein	„
Eryselin	890	Benzoylcodein	906
Pleuricin	„	Succinylcodein	„
56. Lobelin	„	Camphorylcodein	„
57. Alkaloide in der Loturrinde	„	Codeinviolett	„
Loturin	„	Dicodäin	„
Colloturin	„	Acetyldicodäin	„
Loturidin	„	Tricodäin	„
58. Loxopterygin $C_{26}H_{34}N_2O_2(?)$	„	Tetracodäin	„
59. Lupanin $C_{16}H_{24}N_2O$	„	Acetyltetracodäin	„
60. Lupinin $C_{21}H_{40}N_2O_2$	891	Tartryltetracodäin	„
Anhydrolupinin	892	Pseudocodäin	„
Oxylupinin	„	Chlorocodid	„
Lupinidin	„	Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$	907
61. Lycopodin $C_{32}H_{62}N_2O_3$	893	Bromocodid	„
62. Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$	„	Desoxycodäin	„
63. Mandragorin $C_{17}H_{33}NO_3$	„	Bromtetracodäin	„
64. Melononthin $C_6H_{12}N_2SO_3$	„	Base $C_{18}H_{19}ClBrNO_2$	„
65. Menispermmin $C_{18}H_{24}N_2O_2(?)$	„	Desoxymorphin	„
66. Alkaloide der Milch	894	Apocodäin	„
67. Mytilotoxin $C_6H_{15}NO_2$	„	Codäthylin	908
68. Nandinin $C_{19}H_{19}NO_4$	„	Dicodäthin	„
69. Nupharin $C_{18}H_{24}N_2O_2$	„	Acetylmethylidioxyphenanthren	„
70. Oleandrin	„	Hydrocotarnin	„
71. Opiumalkaloide	„	Aethylhydrocotarnin	„
Morphin	895	Bromhydrocotarnin	„
Methylmorphin	898	Dibromhydrocotarnin	„
Aethylmorphin	„	Hydrocotarninphtalid	909
Acetyldimorphin	899	Oxybenzylhydrocotarnin	„
Acetylmorphin	„	Thebain	„
Dipropionylmorphin	„	Bromthebain	910
Butyrylmorphin	„	Thebenin	„
Acetylbutyryldimorphin	„	Thebaicin	„
Benzoylmorphin	900	Morphothebain	„
Acetylbenzoylmorphin	„	Pseudomorphin, Dehydromorphin	„
Succinylmorphin	„	Methylpseudomorphin	911
Camphorylmorphin	„	Tetracetyl-pseudomorphin	„
Morphincarbonsäure	„	Codamin	„
Morphinschwefelsäure	„	Laudanin	912
Trimorphin	„	Laudanidin	„
Tetramorphin	„	Laudanosin	„
Morphinviolett	„	Mekonidin	„
		Lanthopin	913
		Cryptopin	„
		Nitrocryptopin	„

	Seite		Seite
Narkotin	914	Jaboridin	925
Pseudonarcotin	915	Jaborin	" "
Aethylnarkotin	" "	Jaborinsäure	" "
Pseudohomnarcotin	" "	Pilocarpidin	" "
Dimethylnornarkotin	" "	Methylpilocarpidin	926
Methylnornarkotin	" "	Jabonin	" "
Nornarkotin	916	75. Piperin	" "
Teropiammon	" "	76. Piperovatin	" "
Cotarnin	" "	77. Pithurin	" "
Methoxyhydrocotarninmethyljodid	" "	78. Protamin	" "
Aethylcotarnin	" "	Salmin	" "
Aethoxyhydrocotarninmethyljodid	" "	Sturin	927
Isobutoxyhydrocotarninmethyljodid	917	Histidin	" "
Benzoylcotarnin	" "	79. Pupin	" "
Cotarninoxim	" "	80. Ratanhin	" "
Cotarnmethinmethylchloridnitrid	" "	Ratanhinsulfonsäure	" "
Bromcotarnin	" "	81. Alkaloide der Remija-Rinden	" "
Tribromhydrocotarnin	" "	Cinchonamin	928
Acetylhydrocotarninessigsäure	" "	Methyleinchonamin	" "
Cotarninsäure	918	Aethylcinchonamin	" "
Cotarnon	" "	Acetylcinchonamin	929
Cotarnonoxim	" "	Dinitrocinchonamin	" "
Tarkonin	" "	Concuseonin	" "
Bromtarkonin	" "	Chäiramin	" "
Jodtarkonin	919	Conchairamin	930
Methyltarkoninsäure	" "	Chairamidin	" "
Pseudomethyltarkoninsäure	" "	Conchairamidin	" "
Methylbromtarkoninsäure	" "	82. Rhoeadin	931
Aethylbromtarkoninsäure	920	Rhoeagenin	" "
Tarkonsäure	" "	83. Ricinin	" "
Nartinsäure	" "	84. Samandarin	" "
Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$	921	85. Saphorin	" "
Cupronin	" "	86. Senecionin	" "
Tarnin	" "	87. Sinapin	" "
Cuprin	" "	88. Spartein	932
Dibromapophyllin	" "	Hydrospartein	" "
Methylnorisonarkotin	922	Oxyspartein	" "
Isonarkotin	" "	Base $C_{15}H_{22}N_2$	933
Bromisonarkotin	" "	Base $C_{15}H_{24}N_2O_2$	" "
Nitroisonarkotin	" "	Base $C_{15}H_{26}N_2O$	" "
Gnoskopin	" "	Dehydrospartein	" "
Oxynarkotin	" "	Base $C_{10}H_8N_2$	" "
Papaverosin	923	Dioxyspartein	" "
Xanthalin	" "	Trioxyspartein	" "
Hydroxanthalin	" "	Säure $C_{10}H_{16}NO_2$	934
72. Alkaloide der Pereiro-Rinde	" "	Base $C_{14}H_{24}N_2$	" "
Geissospermin	" "	89. Spermin	" "
Pereirin	" "	90. Stachydrin	" "
Vellosin	" "	91. Strychnos-Alkaloide	" "
Apovellosin	" "	Strychnin	" "
Apovellosidin	" "	Methylstrychnin	937
Apovellosol	924	Dimethylstrychnin	938
73. Pillijanin	" "	Aethylstrychnin	" "
74. Alkaloide der Pilocarpus-Blätter	" "	Isoamylstrychnin	" "
Pilocarpin	" "	Strychninbromäthylbromid	" "
Dichlorpilocarpin	" "	Vinylstrychnin	" "
Dibrompilocarpin	925	Aethoxylstrychnin	939
Jodpilocarpin	" "	Benzylstrychnin	" "
Methylpilocarpin	" "	Diacetylstrychnin	" "
Aethylpilocarpin	" "		
Pilocarpidin	" "		

	Seite		Seite
Acetoxylstrychnin	939	Pseudoxanthin	953
Benzoylstrychnin	„	Isoxanthin	„
Chlorstrychnin	„	Heteroxanthin	„
Dichlorstrychnin	940	Methylxanthin	954
Trichlorstrychnin	„	Theobromin	„
Bromstrychnin	„	Aethyltheobromin	955
Dibromstrychnin	„	Propyltheobromin	„
Nitrostrychnin	„	Isobutyltheobromin	„
Xanthostrychnol	941	Bromtheobromin	„
Dinitrostrychnin	„	Hydroxyäthyltheobromin	956
Kakostrychnin	„	Apoäthyltheobromin	„
Aminostrychnin	„	Apotheobromin	„
Acetaminostrychnin	„	Theophyllin	„
Diaminostrychnin	„	Kaffein (Thein)	957
Tetroxystrychnin	„	Methylkaffein	959
Pentoxystrychnin	„	Aethylkaffein	„
Strychninsulfonsäure	„	Chlorkaffein	„
Strychnindisulfonsäure	942	Bromkaffein	960
Strychnol, Strychninsäure	„	Nitrokaffein	„
Jodmethylstrychninsäure	„	Aminokaffein	„
Isostrychninsäure	„	Anilinokaffein	„
Methylisostrychninsäure	943	Hydrazinokaffein	„
Jodmethylisostrychninsäure	„	Benzaldehydazidokaffein	„
Desoxystrychnin	„	Azoiminokaffein	„
Desoxystrychninsäure	944	Hydroxykaffein	961
Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O$	„	Dimethoxyhydroxykaffein	„
Säure $C_{10}H_6N_3O_8$	„	Diäthoxyhydroxykaffein	„
Brucein	„	Kaffeincarbonsäure	„
Methylbrucein	946	Cyankaffein	962
Aethylbrucein	„	Apokaffein	„
Oxyäthylbrucein	„	Allokaffein	„
Isoamylbrucein	947	Hypokaffein	„
Allylbrucein	„	Kaffolin	963
Bruceinbromäthylumbromid	„	Acekaffein	„
Vinylbrucein	„	Kaffursäure	„
Dichlorbrucein	„	Methylkaffursäure	„
Brombrucein	„	Hydrokaffursäure	964
Nitrobrucein	„	Kaffeindincarbonsäure	„
Aminobrucein	„	Kaffeidin	„
Kakothelin	„	Guanin	965
92. Toxin	948	Aethylguanin	966
93. Thalictrin	„	Acetylguanin	„
94. Alkaloide der Veratrumarten	„	Propionylguanin	„
Cevadin	949	Benzoylguanin	„
Cevin	„	Bromguanin	„
Veratrin	„	Oxyguanin	967
Verin	„	Sarkin, Hypoxanthin	„
Cevadillin	950	Hypoxanthinurethan	968
Sabadin	„	Bromhypoxanthin	„
Sabadinin	„	Dimethylhypoxanthin	„
Jervin	„	Diäthylhypoxanthin	„
Rubijervin	„	Isoamylhypoxanthin	„
Pseudojervin	„	Benzylhypoxanthin	969
Veratralbin	„	Episarkin	„
95. Vernin	951	Paraxanthin	„
96. Vicin	„	Register	971
Divicin	„	Berichtigungen zu Band I	1010
Convicin	952	Berichtigungen zu Band II	1010
97. Xanthin	„	Berichtigungen zu Band III	1013
Bromxanthin	953	Abkürzungen	XXXIX

Abkürzungen.

- A.* = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie). Band 1—4 (1832), 49—52 (1844), 97 bis 100 (1856), 149—152 (1869), 200—205 (1880). Jährlich 4—6 Bände.
- Spl.* = Supplementband 1 (1861/62), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1867), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872).
- A. ch.* = Annales de chimie et de physique. [1] 1 série (96 Bände) 1789—1815. — [2] 2 série (75 Bände) 1816—1840. — [3] 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 Bände) 1864—1873. — 5 série (30 Bände) 1874—1883. — 6 série (30 Bände) 1884—1893. — 7 série. Seit 1894. Jährlich 3 Bände.
- Am.* = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.
- Am. Soc.* = Journal of the American chemical society.
- B.* = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868).
- Bt.* = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.
- Bulet.* = Buletinul societății de științe fizice din București. Seit 1892. Jährlich 1 Band.
- C.* = Chemisches Centralblatt. Jährlich 2 Bände.
- Chem. N.* = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.
- C. r.* = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2—3 (1836). Jährlich 2 Bände.
- D.* = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.
- Fr.* = FRESenius' Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 Band.
- G.* = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871). Seit 1891 jährlich 2 Bände (2 Abteilungen eines Bandes).
- H.* = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). Jährlich 1 Band.
- J.* = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (GIEFSEN, RICKER). Band 1 (1847/48), 2 (1849). Erscheint seit dem Jahrgange 1886 bei VIEWEG in Braunschweig.
- J. pr.* = Journal für praktische Chemie. Band 1—3 (1834), 49—51 (1850), 106—108 (1869). Jährlich 3 Bände. Neue Folge Band 1—2 (1870). Jährlich 2 Bände.
- J. Th.* = Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie. Band 1 (1871).
- M.* = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.
- P.* = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1877). Band 1—3 (1824). Neue Folge (*P.* [2] herausgegeben von G. WIEDEMANN). Band 1—2 (1877); 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.
- Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.
- Ph. Ch.* = Zeitschrift für physikalische Chemie. Band 1 (1887).
- R.* = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).
- Soc.* = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.
- Z.* = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—7 (1865—1871).
- Z. a. Ch.* = Zeitschrift für anorganische Chemie. Band 1 (1892).
- Gm.* = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—2 (1867—1868).
- Grh.* = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).
- K.* = Journal der russischen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.
- kor.* = corrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = symmetrisch. — *s* = symmetrisch. — *v* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.

I. Aldehyde mit einem Atom Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-4}O$ bis $C_nH_{2n-6}O$.

1. Tetrahydrobenzaldehyd, Tropilen, 1-Cyclohexenmethylal(3) $C_7H_{10}O = CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH : CH \end{array} \right\rangle CH \cdot CHO$. *B.* Bei der Destillation von Dimethyltropiniodid; entsteht in größerer Menge bei der Destillation von Tropidinmethyljodid mit Kali (LADENBURG, *A.* 217, 138). $C_8H_{13}N \cdot CH_3J + KOH = C_7H_{10}O + NH(CH_3)_2 + KJ$. Beim Erwärmen von β -Methyltropidin mit verd. HCl (MERLING, *B.* 24, 3124). $(CH_3)_2N \cdot CH : C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH : CH \end{array} \right\rangle CH_2 + H_2O = C_7H_{10}O + NH(CH_3)_2$. — Flüssig. Riecht nach Aceton und Bitternandelöl. Siedep.: 186—188° (M). Spec. Gew. = 1,0091 bei 0° (L). Unlöslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Verbindet sich langsam mit Methylamin zu β -Methyltropin. Liefert mit Natriumamalgam ein über 300° siedendes Oel. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht ein Harz (L., *B.* 14, 2406). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wirkt nur in der Wärme ein und erzeugt dann Oxalsäure und α -Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$ (?). Entwickelt mit Acetylchlorid keine Salzsäure. — $C_7H_{10}O \cdot NaHSO_3$. Blättchen (MERLING).

2. $\Delta^{4,6}$ -Dihydrobenzaldehyd $C_7H_8O = CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH - CH \end{array} \right\rangle C \cdot CHO$. *B.* Beim Einleiten eines Dampfstromes in eine wässrige, bei 60° mit einer Lösung von (5 g) Soda versetzte Lösung von (10 g) Anhydroöegonindibromidhydrobromid (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2880). $C_8H_{13}NO_2 \cdot HBr \cdot Br_2 + H_2O = C_7H_8O + NH_2 \cdot CH_3 + CO_2 + 3HBr$. Beim Aufkochen von Tropinonjodmethylat mit frisch gefälltem Silberoxyd (und Wasser) (WILSTÄTTER, *B.* 29, 402; CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 492). — Intensiv, stechend riechendes Oel. Erstarrt nicht bei -20°. Siedep.: 70—72° bei 14 mm. Siedet, unter Zersetzung, bei 170—171° bei 744 mm; siedet unzersetzt bei 121—122° bei 120 mm; spec. Gew. = 1,0327 bei 0°; 1,0202 bei 14,5°. Verd. HNO_3 oxydirt zu Benzaldehyd. $KMnO_4$ oxydirt zu Benzoesäure; Ag_2O (gelöst in NH_3 und etwas KOH) zu Dihydrobenzoesäure. NH_3 erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag. — $C_7H_8O \cdot NaHSO_3$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Soda spaltet Benzaldehyd ab.

Oxim $C_7H_9NO = C_6H_7 \cdot CH(N \cdot OH)$ (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2884).

a. α -Derivat. Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Benzol. Liefert, mit Brom (und $CHCl_3$), die Verbindung $C_6H_7 \cdot CH(:NOBr) \cdot HBr$ (s. u.).

b. β -Derivat. Blättchen. Schmelzp.: 43—44°. Schmeckt unangenehm süß.

Verbindung $C_7H_9Br \cdot NO = C_6H_7 \cdot CH(:NOBr) \cdot HBr$ (?). *B.* Man versetzt eine Lösung von α -Dihydrobenzaloxim in $CHCl_3$ bei 0° mit einer 10procentigen Lösung von Brom in $CHCl_3$ (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 623). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 122°. Explodirt bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Natron. Beim Kochen mit HBr entsteht Benzaldehyd. Scheidet, aus einer alkoholischen Jodkaliumlösung, Jod aus.

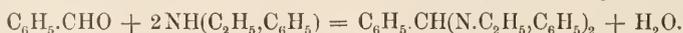
B. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ entsprechen ganz den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ der Fettreihe und entstehen, diesen analog, durch Oxydation der entsprechenden, primären Alkohole und durch Reduktion der zugehörigen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$. Aus den Homologen des Benzols erhält man die Aldehyde: 1. durch Behandeln der Additionsprodukte derselben mit

CrO_2Cl_2 mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 252). Diese Reaktion gelingt nur mit methylirten Homologen des Benzols (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1079). Bei Kohlenwasserstoffen mit längerer Seitenkette entstehen wesentlich Ketone; — 2. durch Kochen der ω -Monochlorderivate (mit Chlor in der Seitenkette) mit Bleinitratlösung: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_3 + \text{PbCl}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{HNO}_3$; — 3. durch Erhitzen der ω -Dichlorderivate $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2$ mit Wasser, unter Druck: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 2\text{HCl}$. Die Aether der aromatischen Alkohole zerfallen, bei längerem Kochen, in Aldehyde und Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

Um Aldehyde aus den Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ darzustellen, löst man 1 Thl. (1 Mol.) derselben in 7 Thln. CS_2 und trägt, unter Abkühlen, je 10–15 g der Lösung von 1 Thl. (2 Mol.) CrO_2Cl_2 in 7 Thln. CS_2 ein, indem man vor jedem Zusatz wartet, bis die rothe Flüssigkeit sich durch Bildung eines chokoladebrannen Niederschlages entfärbt und abgekühlt hat. Man lässt den Niederschlag sich völlig absetzen, saugt ihn dann auf Glaswolle und wäscht ihn mit CS_2 aus. Er wird hierauf in einen Kolben gebracht, den man 45 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, indem gleichzeitig der Kolben luftleer gepumpt wird. Den trocknen Niederschlag bringt man allmählich in kaltes Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Oder man zerstört die Chromsäure durch SO_2 und destillirt den Aldehyd ab. Derselbe wird in Aether gelöst und mit Natriumdisulfidlösung geschüttelt. Durch Zusatz von Alkohol und Aether fällt man alle Sulfidverbindung aus, wäscht sie mit Aether und destillirt sie mit Sodalösung (BORNEMANN, *B.* 17, 1465).

Die Aldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}$ sind flüssig, flüchtig, wenig löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, gegen HCN , PCl_5 verhalten sie sich wie die Aldehyde der Fettreihe. In Gegenwart von Wasser werden sie von Natriumamalgam in primäre Alkohole umgewandelt. Bei Abwesenheit von Wasser erhält man aber Natriumverbindungen sekundärer Glykole. $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{Na}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{ONa})\text{CH}(\text{ONa})\text{C}_6\text{H}_5$. Mit Alkalidisulfiten bilden sie schwer lösliche, krystallisirte Verbindungen. Sie reduciren die Lösungen der edlen Metalle. Mit NH_3 verbinden sie sich direkt, aber in einem anderen Verhältnisse wie die Aldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$. Die aromatischen Aldehyde reagiren nämlich mit NH_3 nach der Gleichung: $3\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 2\text{NH}_3 = \text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Die gebildeten Verbindungen (Hydramide) sind indifferent, werden von Säuren wieder in Aldehyde und NH_3 gespalten, wandeln sich aber, beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien, in isomere Basen um. Auch mit primären und sekundären Alkoholbasen verbinden sich die Aldehyde, und zwar wirkt z. B. Bittermandelöl auch hier in derselben Weise, wie auf NH_3 , ein, d. h. es wird aller freier Wasserstoff der Alkoholbase durch das zweierthige Benzyliden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ ersetzt.



Beim Behandeln der Lösungen der Hydramide und ihrer Alkylderivate in absolutem Alkohol mit Natriumamalgam erfolgt Spaltung in primäre und sekundäre (es-)Basen $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_3\text{N}_2 + \text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Die Verbindungen von Benzaldehyd mit aromatischen Basen (Anilin, Naphthylamin) verlieren, beim Durchleiten durch hellrothglühende Röhren, Wasserstoff. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N.C}_6\text{H}_5 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \end{matrix} + \text{H}_2$. Die Derivate des Aminoacetals werden von conc. Schwefelsäure in Isochinolin übergeführt. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N.CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \\ | \\ \text{CH}:\text{N} \end{matrix} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Das gleiche Verhalten zeigen die analogen Derivate des m-Oxybenzaldehyds und dessen Aether.

Mit Säureamiden erfolgt die Vereinigung der Aldehyde nach einem anderen Verhältniss:



Saure Derivate von o-Aminoaldehyden liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 170° , Basen. $\text{CHO.C}_6\text{H}_4\text{NH.CO.CH}_3 + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N}:\text{C.CH}_3 \\ | \\ \text{CH:N} \end{matrix} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Abweichend für die aromatischen Aldehyde ist ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali, durch welches sie leicht in die zugehörige Säure und den Alkohol zerlegt werden. $2\text{C}_7\text{H}_6\text{O} + \text{KHO} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K} + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}$. Die Aldehyde verbinden sich, beim Erhitzen mit Cyanessigsäure, zu α -cyanirten, ungesättigten Säuren. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + (\text{CH}_2(\text{CN})\text{CO}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Gegen ein Gemisch aus bernsteinsäurem (oder breizweinsäurem) Natrium und Essigsäurealdehyd verhalten sich die aromatischen Aldehyde ganz wie die Aldehyde der Fettreihe. Endlich ist noch hervorzuheben, dass auch die

Aldehyde die für aromatische Körper überhaupt charakteristische Fähigkeit besitzen, Substitutionsprodukte zu bilden. So löst sich z. B. Benzaldehyd in Salpeterschwefelsäure unter Bildung von Nitrobenzaldehyd. Mit Chlor entsteht aber kein Chlorbenzaldehyd, sondern Benzoylchlorid.

Aldoxime. Die aromatischen Aldehyde, sowie ihre Substitutionsprodukte und Abkömmlinge — mit Ausnahme der o-Derivate — liefern mit Hydroxylamin zwei isomere Oxime. Durch direkte Vereinigung der Aldehyde und NH_2O entstehen die (α -)Oxime $C_nH_{2n-7}.C.H$. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung derselben in

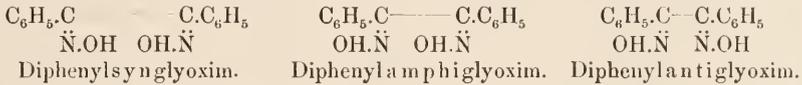


absolutem Aether fallen die Hydrochloride der (β -)Oxime $C_nH_{2n-7}.C.H$ aus. Soda



scheidet daraus die freien β -Oxime ab.

HANTZSCH (*B.* 24, 3481) bezeichnet die α -Aldoxime als Antialdoxime, die β -Oxime als Synaldoxime, um in letzteren die Nähe von Aldehydwasserstoff und Oximhydroxyl anzudeuten. Die gleiche Bezeichnung eignet sich für Ketoxime und Ketoximsäuren. Bei Diketonen tritt dann noch die Bezeichnung Amphi hinzu.



Im Diphenylsynglyoxim sind beide Hydroxyle einander zugekehrt, im „anti“-Derivat beide von einander abgekehrt u. s. w.

Die β -syn-Oxime werden von verd. Mineralsäuren sehr leicht in α -anti-Oxime zurückverwandelt. PCl_5 führt die β -Oxime (aber nicht die α -Oxime), schon in der Kälte, in Säurenitrile über. Durch Essigsäureanhydrid entstehen aus β -Oximen β -Acetylderivate, welche, durch kalte Sodalösung, in Säurenitrile und Essigsäure zerlegt werden. Durch Spuren von HCl , Acetylchlorid u. s. w. wandeln sich die β -Acetylaldoxime in die isomeren Acetylderivate der α -Oxime, welche von Soda langsam in Essigsäure und α -Aldoxime gespalten werden (HANTZSCH, *B.* 24, 14).

o-substituirte Aldoxime existiren meist nur in der stabilen anti-Form $C_nH_{2n}(R).CH$



α - und β -Oxime geben mit Phenylhydrazin ein und dasselbe Hydrazone (MINUNNI, CORSELLI, *G.* [22] 2, 140).

Die Aether der Oxime werden durch konc. HCl in Aldehyde und Hydroxylamin-derivate gespalten. Glatter verläuft diese Zerlegung, namentlich bei den β -Oximen, durch Erwärmen mit Phenylhydrazin (MINUNNI, CORSELLI, *G.* 22 [2] 154).

Oxime von der Form $R.(CH_2)_n.C.OH$ existiren nur in dieser einen Form und geben,



mit Essigsäureanhydrid, nur ausnahmsweise Acetate.

I. Benzaldehyd (Bittermandelöl) $C_7H_6O = C_6H_5.COH$. *B.* Amygdalin zerfällt bei der Gährung, durch Emulsin, in Bittermandelöl, Blausäure und Glykose (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 22, 1). $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + CNH + 2C_6H_{12}O_6$. In den bitteren Mandeln ist Amygdalin und Emulsin enthalten, daher tritt sofort Bittermandelölbildung ein, sobald bittere Mandeln mit kaltem Wasser angerührt werden. Alle amygdalinhaltigen Pflanzentheile (Kirschlorbeerblätter, Pfirsichkerne u. s. w.) können daher zur Darstellung von Bittermandelöl verworther werden. Trägt man bittere Mandeln sofort in siedendes Wasser ein, so wird das Ferment unwirksam, und eine Gährung des Amygdalins kann dann erfolgen. Benzaldehyd entsteht bei der Oxydation von Benzylalkohol (CANNIZZARO, *A.* 88, 180), Zimmtsäure (DUMAS, PELIGOT, *A.* 14, 50), Zimmtalkohol (TOEL, *A.* 75, 5), Di- und Tribenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 308, 316), Albuminaten (GUCKELBERGER, *A.* 64, 60, 72, 86). Beim Kochen von Benzylehlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mit stark verdünnter Salpetersäure oder besser mit wässriger Bleinitratlösung (LAUTH, GRIMAU, *Bl.* 7, 106). Bei der Reduktion von Benzoesäure (in schwach saurer Lösung) durch Natriumamalgam (KOLBE, *A.* 118, 122); beim Glühen von Benzoesäure oder mit Phtalsäure mit Zinkstaub (BAEYER, *A.* 140, 296); beim Glühen von Calciumbenzoat mit Calciumformiat (PIRIA, *A.* 100, 105). Aus Benzoylchlorid und Kupferwasserstoff (CHOZZA, *A.* 85, 232). Auf Benzoylcyanid mit Zink und Salzsäure (KOLBE, *A.* 98, 344). — Aus Toluol durch Behandeln mit CrO_2Cl_2 und dann mit Wasser (ETARD) (s. Toluol) Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$: a. beim Behandeln mit Silber- oder Quecksilberoxyd (GERHARDT, *Gr.* 4, 721); beim Behandeln mit alkoholischem Kali auf 200° (CANOURS, *A. Spl.* 2, 253);

beim Erhitzen mit Wasser auf 140–160° (LIMPRICHT, A. 139, 319); beim Erwärmen mit (2 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure und Verdünnen der Masse mit Wasser (OFFENHEIM, B. 2, 213); beim Kochen mit 10procentiger Potaschelösung (MEUNIER, Bl. 38, 160); beim Erhitzen mit entwässertem Oxalsäure auf 130° (ANSCHÜTZ, A. 226, 18). $C_6H_5 \cdot CHCl_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5 \cdot CHO + 2HCl + CO + CO_2$. Beim Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit Essigsäure, die vorher mit Salzsäuregas gesättigt wurde (WALDER, B. 19, 1629). $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot OH = C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. — D. 1. Aus bitteren Mandeln u. s. w. Die bitteren Mandeln werden zunächst durch Pressen in gelinder Wärme vom fetten Oel befreit. 12 Thle. dieser entfetteten und gröblich gepulverten Mandeln werden in 100–120 Thle. kochenden Wassers eingetragen und $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde bei Siedehitze gehalten. Nach dem Erkalten setzt man 1 Thl. bittere Mandeln, angerührt mit 6–7 Thln. Wasser, hinzu, lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann. Da Bittermandelöl in Wasser merklich löslich ist, wird das übergangene Wasser für sich destillirt und die ersten Antheile gesondert aufgefangen. Ausbeute: 1,5–2% Bittermandelöl, vom Gewichte der entölten Mandeln (M. PETTENKÖFER, A. 122, 77; vgl. PELTZ, J. 1864, 654). Die im Handel vorkommenden (entölten) Pfirsichkerne halten ebenso viel Amygdalin, wie die bitteren Mandeln (RIGHINI, A. 10, 359; GEISELER, A. 36, 331). — 2. Aus Toluol (künstliches Bittermandelöl). Man kocht 5 Thle. Benzylchlorid mit 7 Thln. Bleinitrat und 50 Thln. Wasser (GRIMAU, LAUTH). — Benzylidenchlorid wird mit Wasser auf 150 bis 160° erhitzt. — *Reinigung*. Das aus bitteren Mandeln bereitete Bittermandelöl hält Blausäure. Man befreit es davon durch fraktionirte Destillation. Das völlig blausäurefreie Bittermandelöl oxydirt sich rasch an der Luft und kann daher nicht lange aufbewahrt werden. Deshalb wird das künstliche Bittermandelöl stets mit Blausäure versetzt (DUSART, Bl. 8, 459). Zur Entfernung der Blausäure schüttelt man das Bittermandelöl mit Eisenoxydullösung und Kalk oder Alkali (LIEBIG, WÖHLER), oder man digerirt es mit Quecksilberoxyd und Wasser. Nach BERTAGNINI (A. 85, 183) schüttelt man das Oel mit dem 3–4fachen Volumen einer konzentrierten Natriumsulfidullösung, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit Alkohol. Es hängt ihnen aber immer noch Blausäure an, weshalb man das Doppelsalz aus Wasser umkrystallisiren muss und dann erst durch Destillation mit Sodalösung zerlegt (MÜLLER, LIMPRICHT, A. 111, 136).

Quantitative Bestimmung des Benzaldehydes (im Bittermandelölwasser) durch Fällen mit Phenylhydrazin: DENNER, Fr. 29, 228.

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Schmelzp.: –26,0° (HAASE, B. 26, 1053). Erstarrungstemperatur: –13,5° (ALTSCHUL, SCHNEIDER, Ph. Ch. 16, 24). Siedep.: 179,1° bei 751,3 mm; spec. Gew. = 1,0636 bei 0°, = 1,0499 bei 14,6° (KOPP, A. 94, 314); 1,0504 bei 15,4° (MENDELEJEV, J. 1860, 7). Siedep.: 62,0° bei 10 mm; 112,5° bei 100 mm; 162,3° bei 500 mm; 178,3° bei 760 mm (KABLBAUM, *Privatmitth.*). Mol.-Verbrennungswärme = 841,746 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, J. pr. [2] 36, 3). Löst sich in über 300 Thln. Wasser (FLÜCKIGER, J. 1875, 482). Nicht giftig. Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Hippursäure über (WÖHLER, FRENCHS, A. 65, 337). Bittermandelöldampf, über eine Schicht rothglühenden Bimssteins destillirt, zerfällt in Kohlenoxyd und Benzol (BARRESWIL, ROUDAULT, A. 52, 360). Bittermandelöl ozonisirt im Sonnenlicht den Sauerstoff (SCHÖNBEIN, A. 102, 129; J. pr. 75, 73). Beim Stehen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Sand, an der Luft, entsteht Benzoylsuperoxyd. Trockenes Chlor bildet Chlorbenzylbenzoat; ebenso wirkt Brom. Mit PCl_5 entsteht Benzylidenchlorid. Ebenso wirken Chlorkohlenoxyd (KEMPFF, J. pr. [2] 1, 412), Succinylchlorid (REMBOLD, A. 138, 189) und $SOCl_2$ (MICHAELIS, LOTI, B. 27, 2548). Bittermandelöl reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (Unterschied von den Fettsäurealdehyden) (TOLLENS, B. 14, 1950). Durch Natriumamalgam und Wasser wird Bittermandelöl in Benzylalkohol übergeführt. Daneben entstehen zwei isomere Körper $C_{14}H_{14}O_2$: Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn. Hydrobenzoïn entsteht auch beim Behandeln von Bittermandelöl mit Zink und alkoholischer Salzsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Bittermandelöl und Chlorameisensäureester entstehen Isohydrobenzoïncarbonat $CO_3 \cdot C_{14}H_{12}$ und ein Oel. Mit Brombenzol, Natrium und Aether entstehen Benzoësäure und Triphenylcarbinol. Von alkoholischem Kali wird Bittermandelöl in Benzoësäure und Benzylalkohol gespalten. Natriummethylat CH_3ONa erzeugt einen Niederschlag $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) \cdot ONa(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$ (?), der von Wasser in NaOH, Benzoësäure und Benzylalkohol zerlegt wird. Behandelt man aber den Niederschlag mit Eisessig, so resultiren Methylbenzoat, Benzylbenzoat, Benzylalkohol und Natriumacetat (CLAISEN, B. 20, 646). $2C_7H_6O + CH_3ONa = C_6H_5 \cdot C(OCH_3, OC_7H_7) \cdot ONa$ und $C_6H_5 \cdot C(OCH_3, OC_7H_7) \cdot ONa + C_6H_4O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3 + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + C_2H_5O_2 \cdot Na = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot OH + C_6H_5O_2 \cdot Na$. Beim Erwärmen mit wenig einer Lösung von Natrium in Benzylalkohol wandelt sich Benzaldehyd glatt in das polymere Benzylbenzoat $C_7H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ um (CLAISEN, B. 20, 649). Mit KCN in Berührung, wandelt sich Bittermandelöl in das poly-

mere Benzoin $C_{11}H_{12}O_2$ um. Jodwasserstoff verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, direkt mit Bittermandelöl. Beim Erhitzen von 1 Thl. Bittermandelöl mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 275—280° entsteht Toluol (BERNÉLOT, *J.* 1867, 346). Beim Erhitzen mit PH_3J auf 100° entstehen Benzylphosphinsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$, Dibenzylphosphinsäure und Tribenzylphosphinoxyd. Verbindung aus Benzaldehyd und HCl: SCHIFF, *A.* 154, 346. Mit Schwefelwasserstoff entsteht die Verbindung C_7H_8S . Beim Erhitzen mit Schwefel auf 180° entstehen Stilben und Benzoesäure. $2C_6H_5O + S = C_6H_5 \cdot CHS + C_6H_5 \cdot CO_2H$ und $2C_6H_5 \cdot CHS = C_{14}H_{12} + S_2$. Verbindet sich mit unterphosphoriger Säure zu $(C_6H_5 \cdot CH \cdot OH)_2 \cdot PO \cdot OH$ und zu $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PHO \cdot OH$ (s. Phosphorverbindungen). Bittermandelöl verbindet sich mit wässrigem Ammoniak zu Hydrobenzamid $(C_7H_8)_3N_2$. Mit Schwefelammonium entstehen Thiobenzaldin $C_{12}H_{10}NS_2$ und der Körper C_7H_6S . Mit Ammoniak und CS_2 entsteht thiocarbamid-saures Dibenzylidenammonium $CS_2(NH_2)_2 \cdot N(C_6H_5)_2$. Beim Schmelzen mit Rhodanmmonium wird Benzylidenthioibiuret $C_7H_6(C_2H_5N_3S_2)_2$ gebildet. Beim Kochen von Benzaldehyd mit ameisen-saurem Ammoniak entstehen Benzylamin, Formylbenzylamin, Dibenzylamin, Formyldibenzylamin und Tribenzylamin. Bei mehrstündigem Kochen mit essigsaurem Ammonium entsteht Benzalimid $C_{12}H_{10}N_2O_2$. N_2H_4 erzeugt Benzaldehydrazin $C_7H_8N_2$. Bittermandelöl verbindet sich mit Alkoholbasen und Säureamiden unter Wasseraustritt. So entsteht beim Erwärmen von Bittermandelöl mit Anilin Benzylidenanilin. $C_6H_5 \cdot CHO + NH_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5 + H_2O$. Erwärmt man aber ein Gemenge von Benzaldehyd, Anilin und salzsaurem Anilin, so resultirt Diaminotriphenylmethan $C_6H_5 \cdot CHO + 2C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2 + H_2O$. Aus Benzaldehyd, Dimethylanilin und konc. Salzsäure entsteht bei 100° Dimethylaminobenzhydrol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Beim Abdampfen mit Phenylsemicarbazid (+ $FeCl_3$) entsteht Diphenyloxytriazol $C_{14}H_{11}N_3O$. Beim Kochen mit Formamid entsteht zunächst Benzylidendiformamid $C_9H_{10}N_2O_2$, dann Tetraphenylpyrazin $C_{28}H_{20}N_2$. Aus Benzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entsteht Hydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_{15}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. Liefert mit Senfölessigsäure C_2H_5NSO (und Natron) carbamid-sulphydrylzimmt-saures Natron $Na \cdot C_{10}H_8NSO_3$ (s. Bd. II, S. 1638). Beim Erhitzen eines Gemisches aus Benzaldehyd, Biacetyl und alkoholischem Kali auf 100° entsteht Dimethylphenylglyoxalin $C_{11}H_{12}N_2$. Mit Glycin (und Natronlauge) entstehen eine Säure $C_{16}H_{15}NO_3$ und Benzylidensdiphenyloxäthylamin $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Glycin auf 130° wird Benzylamin gebildet. Bittermandelöl verbindet sich mit ein- und mehratomigen Alkoholen, mit Haloidsäuren (HJ, HCN) und mit den Anhydriden organischer Säuren. Mit Blausäure und verdünnter Salzsäure entsteht aus Bittermandelöl Mandelsäure $C_8H_8O_3$. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitrocarbären $C_nH_{2n+1}(NO_2)$ und $ZnCl_2$ auf 160° entstehen Nitro-derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} . $C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot NO_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH(NO_2) + H_2O$. Aus Benzaldehydhydrocyanid, Benzaldehyd (und HCl) entsteht β -Diphenyloxazol. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und $ZnCl_2$ auf 180° entstehen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} . Eine solche Kondensation gelingt nicht mit Benzaldehyd, Benzol und Vitriolöl. Wendet man aber Nitrobenzaldehyd an, so können auch durch Vitriolöl Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} gebildet werden. $C_6H_4(NO_2) \cdot CHO + 2C_6H_6 = C_6H_4(NO_2) \cdot CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. — Bittermandelöl verbindet sich, in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, mit Ketonen. So entsteht aus Bittermandelöl Aceton und Essigsäureanhydrid, bei 160—170°, das Keton $C_8H_7 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Bittermandel, Aceton und HCl (oder H_2SO_4) erhält man das Keton $(C_8H_7)_2 \cdot CO$. Noch leichter erfolgt diese Kondensation in Gegenwart von Natronlauge. Je nach der Menge des angewandten Benzaldehyds bilden sich die Ketone $C_{10}H_{10}O$ und $C_7H_{14}O$. In diesen und ähnlichen Fällen verbindet sich der Sauerstoff des Benzaldehyds mit dem Wasserstoff von CH_3 (oder CH_2), vorausgesetzt, dass diese Gruppen CH_3 (oder CH_2) direkt mit CO verbunden sind. Daher verbindet sich Bittermandelöl nur einmal mit Acetophenon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (weil hier nur ein Methyl vorhanden ist), aber zweimal mit Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. — Phosphorsäureanhydrid bewirkt die Bildung eines Harzes, welches, beim Schmelzen mit Aetzkali, p-Oxybenzoesäure liefert (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 139, 86). Mit SO_3 wird eine Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$ gebildet. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid und dessen Homologen entstehen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$. Diese Säuren werden auch gebildet, wenn man Bittermandelöl mit den Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und dem Natriumsalz derselben Säure erhitzt. Setzt man dem Gemenge von Benzaldehyd und Acetylchlorid aber Zinkstaub hinzu, so resultirt Hydrobenzoin(dibenzoat) $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Ebenso entstehen aus Benzaldehyd, Benzoylchlorid und Zinkstaub Hydrobenzoin(dibenzoat) und Isohydrobenzoin(dibenzoat). Beim Vermischen von Benzaldehyd mit einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigäther entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{22}O_7$, die (aus Alkohol) in flachen, prismatischen Tafeln krystallisirt, bei 126—127° schmilzt und sich in verdünnten Alkalien löst (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 450). Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit α -Toluylsäure

und Natriumacetat auf 250° wird Stilben $C_{14}H_{12}$ gebildet. Beim Sättigen eines Gemisches aus Benzaldehyd und Oxallessigester mit Salzsäuregas entsteht Ketophenylparakonsäureester $C_{13}H_{12}O_5$. Mit Hippursäure und Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid der Benzoylaminozimmtsäure $C_6H_5.C_7H_2(N.C_7H_5O).CO_2H$ (Bd. II, S. 1420). Beim Vermischen mit Glycerin, Alkohol und Natronlauge entsteht das Natriumsalz der Benzolaminophenylmehlsäure $Na.C_{16}H_{14}NO_3$. Beim Stehen von Benzaldehyd mit Glycerin, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid resultirt aber das Anhydrid der α -Acetaminozimmtsäure. Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit Kreatin und Essigsäureanhydrid bildet sich Benzolacetyl-kreatinin. Aus Bittermandelöl, β -Naphthol, Eisessig und rauch. HCl entsteht zunächst, in der Kälte, Benzalglykoldinaphthyläther $C_6H_5.CH(OC_{10}H_7)_2$, der, durch Erwärmen mit Essigsäure und HCl, in Benzaldinaphtyloxyd $C_6H_5.CH\langle\begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{smallmatrix}\rangle O$ übergeht. Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Benzaldehyd und α -Hydronaphthochinon entstehen ein rother Körper $C_{27}H_{19}ClO_4 + H_2O$ und ein rother Körper $C_{27}H_{18}O_4$, dessen Acetyl-derivat bei 246° schmilzt (WURGAFT, *J. pr.* [2] 49, 551). Beim Erhitzen mit Pyrogallol und $ZnCl_2$ entsteht ein Körper $C_{19}H_{12}O_4$, mit Pyrogallol und rauchender HCl entsteht ein Körper $C_{19}H_{12}O_5$. Bittermandelöl und Resorcin, Pyrogallol, s. Benzaldehyd und Phenole. Benzaldehyd und Indoxyl s. Indoxyl siehe Bd. II, S. 1615.

Additionsprodukt des Bittermandelöls.

$C_7H_6O.BF_3$. B. Fluorbor verbindet sich mit Benzaldehyd, bei der Siedetemperatur von letzterem (LANDOLPH, *J.* 1878, 621). — Hexagonale Nadeln. Zerfällt, bei 24stündigem Erhitzen auf 250°, in CO , CO_2 , Acetylen, BF_3 und eine schwarze Masse, aus der Wasser Benzoesäure und Borsäure auszieht.

Verbindung $(C_7H_6O)_4.PH_3$. B. Beim Einleiten von PH_3 und Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Benzaldehyd (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 332). — Feine Nadelchen. Schmelzp.: 153°. Fast unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroin. Leicht löslich in heissem Alkohol und $CHCl_3$.

$C_7H_6O + 1\frac{1}{2} CaCl_2$ (?). Gepulvertes Chlorcalcium löst sich unter Wärmeentwicklung in Bittermandelöl. Die Verbindung krystallisirt und ist leicht zersetzbar (EKMAN, *A.* 112, 175).

Bittermandelöl und Zinnchlorid bilden eine krystallinische Verbindung (LEWY, *J. pr.* 37, 480).

Bittermandelöl und Alkalidisulfite. $C_7H_6O + (NH_4.H)SO_3 + H_2O$. B. Beim Versetzen einer Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol mit einer eben solchen Lösung von SO_2 (OTTO, *A.* 112, 305). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. — Bei der direkten Einwirkung von Ammoniumdisulfid auf Bittermandelöl vermochte BERTAGNINI (*A.* 85, 188) keine krystallisirte Verbindung zu erhalten. — $C_7H_6O.LiHSO_3 + \frac{1}{2} H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (FAOARD, *B.* [3] 13, 1067). — $C_7H_6O.NaHSO_3 + \frac{1}{2} H_2O$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Verdünnte Säuren sind, in der Kälte, ohne Wirkung, Alkalien und Alkalicarbonat bewirken aber Spaltung in die Bestandtheile (BERTAGNINI). Hält $1H_2O$ (OTTO). — $C_7H_6O.KHSO_3$. Blättchen (B.). — $2C_7H_6O + Ba(HSO_3)_2 + 2H_2O$. D. Aus dem Ammonium- oder Natriumsalz und $BaCl_2$ (OTTO).

Benzaldehydpropylthionaminsäure $C_{10}H_{15}NSO_3 = C_3H_7.NH_2.SO_2.C_6H_5.CHO$. B. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von $C_3H_7.NH_2.SO_2$ oder $(C_3H_7.NH_2)_2.SO_2$ mit Benzaldehyd (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 194). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 96°. Mäßig löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Wasser wird Benzaldehyd abgespalten. Verbindet sich mit Anilin zum Anilinsalz $C_3H_7(NH_2).C_6H_5(NH_2).SO_2(C_6H_5.CHO)$. Dieses bildet Krystalle, die bei 145° schmelzen; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzaldehydisobutylthionaminsäure $C_4H_9.NH_2.SO_2.C_6H_5.CHO$. B. Wie bei Benzaldehydpropylthionaminsäure (MICHAELIS, STORBECK). — Schmelzp.: 116—117°. — Anilinsalz $C_4H_9(NH_2).C_6H_5(NH_2).SO_2(C_7H_5O)$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°.

Benzaldehydamylthionaminsäure $C_5H_{11}.NH_2.SO_2.C_6H_5.CHO$. B. Wie bei Benzaldehydpropylthionaminsäure (MICHAELIS, STORBECK). — Nadeln. Schmelzp.: 113°. — Anilinsalz $C_5H_{11}(NH_2).C_6H_5(NH_2).SO_2(C_7H_5O)$. Schmelzp.: 138°.

Mit salzsäurem Anilin. $C_7H_6O + C_6H_7.N.HCl$. Lange, haarfeine, gelbe Nadeln. Nur in Gegenwart von concentrirter Salzsäure beständig. Wasser scheidet Benzaldehyd ab (ELBERS, *A.* 227, 358). — $3C_7H_6O + 2C_6H_5.NH_2 + SnCl_4$. Lange, haarfeine Nadeln. Sehr schwer löslich in heisser, concentrirter Salzsäure (ELBERS).

Verbindung mit Anilinsulfid $C_7H_6O + 2C_6H_7.N + SO_2$. Lange Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 24° (MICHAELIS, HERZ, *B.* 24, 749; vgl. SCHIFF, *A.* 140, 130; 210, 128). Löslich in warmem Wasser.

Benzaldehyd-*m*-chlorphenylthionaminsaures *m*-Chloranilin $2(C_6H_4Cl.NH_2).SO_2.C_6H_5.CHO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Thionyl-*m*-Chloranilin und (1 Mol.) *m*-Chloranilin in Alkohol mit (1 Mol.) Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* 274, 218). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 108°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzaldehydbromphenylthionaminsaures Bromanilin $2(C_6H_4Br.NH_2).SO_2.C_7H_6O$. a. *o*-Bromderivat. Nadeln. Schmelzpt.: 93° (MICHAELIS).

b. *m*-Bromderivat. Nadeln. Schmelzpt.: 101—102° (MICHAELIS).

c. *p*-Bromderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 122° (MICHAELIS).

Benzaldehyd-*p*-jodphenylthionaminsaures *p*-Jodanilin $2(C_6H_4J.NH_2).SO_2.C_7H_6O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 121—122° (MICHAELIS, *A.* 274, 223).

Benzaldehyd-2,4-dijodphenylthionaminsaures 2,4-Dijodanilin $2(C_6H_3J_2.NH_2).SO_2.C_7H_6O$. Nadeln. Schmelzpt.: 78° (MICHAELIS).

Benzaldehydnitrophenylthionaminsaures Nitroanilin $2[C_6H_4(NO_2).NH_2].SO_2.C_7H_6O$. a. *o*-Nitroderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 88° (MICHAELIS, *A.* 274, 226).

b. *m*-Nitroderivat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 90—91° (MICHAELIS). Mäßig löslich in kaltem Alkohol.

c. *p*-Nitroderivat. Gelbe Kryställchen. Schmelzpt.: 95—96°.

Verbindung mit *p*-Toluidinsulfid $C_7H_6O + 2C_7H_7N + SO_2$. *B.* Aus *p*-Thionyl-*p*-Toluidin, *p*-Toluidin, gelöst in Alkohol und Benzaldehyd (MICHAELIS, HERZ, *B.* 24, 753). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 119—120°.

Benzaldehydphenyläthylthionaminsäure $C_{15}H_{17}NSO_3 = C_6H_5.CH_2.CH_2.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$. Krystalle. Schmelzpt.: 114° (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2167).

Benzaldehydxylidinthionaminsaures 1,3,4-Xylidin $2[(CH_3)_2C_6H_3.NH_2].SO_2.C_7H_6O$. Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 98° (MICHAELIS, *A.* 274, 234). Leicht löslich in Alkohol. Geht, beim Aufbewahren, in öliges Benzylidenxylidin über.

Benzaldehydphenylpropylthionaminsäure $C_{16}H_{19}NSO_3 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Phenylpropylthionaminsäure mit Benzaldehyd (MICHAELIS, JACOBI, *B.* 26, 2162). — Quadratische Blättchen. Schmelzpt.: 105—106°.

Benzaldehydaminotrimethylbenzolphthionaminsaures Aminotrimethylbenzol $2[(CH_3)_3C_6H_2.NH_2].SO_2.C_7H_6O$. a. Derivat des 5-Amino-1,2,4-Trimethylbenzols. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 108° (MICHAELIS, *A.* 274, 238).

b. Derivat des 2-Amino-1,3,5-Trimethylbenzols. Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 88° (MICHAELIS, *A.* 274, 240).

Benzaldehyd- α -naphthylthionaminsaures Anilin $C_{10}H_7.NH_2.C_6H_5.NH_2.SO_2.C_7H_6O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Thionyl- α -Naphthylamin und (1 Mol.) Anilin in Alkohol mit (1 Mol.) Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* 274, 254). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 103°.

Benzaldehyd- α -naphthylthionaminsaures α -Naphthylamin $2(C_{10}H_7.NH_2).SO_2.C_7H_6O$. *B.* Aus Thionyl- α -Naphthylamin, gelöst in Alkohol, β -Naphthylamin und Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* 274, 255). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 84°.

α -Naphthylaminbenzoyldisulfid $C_7H_6O + C_{10}H_7.NH_2 + H_2SO_3$. *D.* Man leitet durch, in Wasser suspendirtes, α -Naphthylamin überschüssiges Schwefligsäureanhydrid und fügt dann Bittermandelöl hinzu (PAPASOGLI, *A.* 171, 137). — Blättchen, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und in reinem Wasser. Geht, beim Erwärmen, in Benzyliden-naphthylamin $C_6H_5.NC_{10}H_7$ über.

Benzaldehyd- β -Naphthylthionaminsäure $C_{10}H_7.NH_2.SO_2.C_7H_6O$. *B.* Aus Thionyl- β -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Benzaldehyd (und Alkohol) (MICHAELIS). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 112°.

Verbindung mit Glykose. $C_7H_6O + C_6H_{12}O_6$. *B.* Beim Versetzen einer kalten, konzentrierten, essigsäuren Lösung von Rohrzucker mit Benzaldehyd (SCHIFF, *A.* 244, 22). — Amorphe, sehr zerfließliche Masse. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt.

Benzaldehydphenol-*p*-Thionaminsäure $NH_2.C_6H_4(OH).SO_2.C_7H_6O$. *B.* Man versetzt eine mit SO_2 gesättigte alkoholische Lösung von *p*-Aminophenol mit (1 Mol.) Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* 274, 244). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen entsteht Benzyliden-*p*-Aminophenol.

Benzaldehyd- α -Naphthenthioi $C_7H_6O.C_{10}H_7(SH)$. Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 48—49° (COLSON, *B.* 28 [2] 536). Beim Behandeln mit Salzsäuregas entsteht Benzaldehyd- α -Naphthylmerkaptal $C_{27}H_{20}S = C_6H_5.CH(S.C_{10}H_7)_2$ (seideglänzende Nadeln [aus Aether]; Schmelzpt.: 136—137°).

Verbindung mit *m*-Aminobenzoësäure $C_7H_6O + NH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Benzylidenaminobenzoësäure $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CO_2H$, beim Schütteln von

(1 Mol.) m-Aminobenzoësäure (1 Thl. vermisch mit 30 Thln. Wasser) mit (1 Mol.) Benzaldehyd, vertheilt in (10 Thln.) Wasser (HANTZSCH, KRAFT, *B.* 24, 3521). Man wäscht den entstandenen Niederschlag mit Ligroïn. — Krystalle (aus Aether).

Verbindungen von Bittermandelöl mit Alkoholen (Acetale). Eine direkte Vereinigung von Bittermandelöl mit einem Alkohol gelang bis jetzt nur beim Glycerin. Die Verbindungen des Bittermandelöls mit einatomigen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ erhält man durch Wechselwirkung von Benzylidenchlorid mit Natriumalkoholaten (C. WICKE, *A.* 102, 363). $C_6H_5 \cdot CHCl_2 + 2CH_3O \cdot Na = C_7H_6(OCH_3)_2 + 2NaCl$.

Benzylidendimethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 208° (kor.). Schwerer als Wasser (WICKE).

Benzylidendithiomethyläther $C_9H_{12}S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Benzaldehyd und Methylmercaptan (BONGARTZ, *B.* 21, 487). — Flüssig.

Benzylidendimethylsulfon $C_9H_{12}S_2O_4 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Benzylidendithiomethyläther oder von Benzylidendithioglykolsäure durch $KMnO_4$ (BONGARTZ, *B.* 21, 486). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $162-163^\circ$. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Aether.

Benzylidendiäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 222° (kor.). Schwerer als Wasser (W.).

Der Bd. II, S. 1057 beschriebene Aethyläther des Phenylchlorcarbinols $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot OC_2H_5$ kann als eine Verbindung des Bittermandelöls mit Aethylchlorid aufgefasst werden.

Benzylidendithiodiäthyläther (Benzaldehydiäthylmercaptal) $C_{11}H_{16}S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Mercaptan (BAUMANN, *B.* 18, 885). — Flüssig. Unlöslich in Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren.

Benzaldehydaminoäthylmercaptal $C_{11}H_{18}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von Benzaldehydphtalimidoäthylmercaptal (s. u.) mit 10 Thln. HCl (von 25 %) (MICHELS, *B.* 25, 3054). — Oel. — $C_{11}H_{18}N_2S_2 \cdot 2HCl$. Schmelzp.: 195° .

Benzaldehydphtalimidomerkaptal $C_{27}H_{22}N_2S_2O_4 = (C_8H_4O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus Benzaldehyd und Phtalimidoäthylmercaptan (MICHELS, *B.* 25, 3053). — Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: $155-156^\circ$.

Benzylidendiäthylsulfon $C_{11}H_{16}S_2O_4 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Wie das homologe Sulfon $C_9H_{12}S_2O_4$ (FROMM, *A.* 252, 154). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $133-134^\circ$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkalien.

Benzylidenisoamyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_7H_6[O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Flüssig. Siedepunkt: 292° (kor.) (W.).

Benzylidenäthylendisulfid $C_9H_{10}S_2 = C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown S \end{matrix} C_2H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1476). — Krystalle. Schmelzp.: 29° .

Benzaltrimethylenglykol $C_{10}H_{12}O_3 = CH_2(CH_2O)_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man sättigt ein Gemisch aus zwei Thln. Trimethylenglykol und vier Thln. Benzaldehyd bei 0° mit HCl-Gas und lässt mehrere Stunden bei 0° stehen (E. FISCHER, *B.* 27, 1537). — Spiefse (aus Ligroïn). Schmelzp.: $49-51^\circ$. Siedet gegen 125° bei 14 mm. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol.

Benzalglycerin $C_{10}H_{12}O_3 = OH \cdot CH(CH_2O)_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$. *E.* Man sättigt ein Gemisch aus 5 Thln. wasserfreiem Glycerin und 8 Thln. Benzaldehyd bei 0° mit HCl-Gas und lässt 4 Stunden bei 0° stehen (E. FISCHER, *B.* 27, 1536, vgl. HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 127). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 66° . Destillirt unzersetzt im Vakuum. Außerst löslich in Aether und Alkohol.

Dibenzalerythrit $C_{18}H_{18}O_4 = C_4H_6O_4 \cdot (CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 1 Thl. Erythrit, gelöst in 3 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19), mit 2 Thln. Benzaldehyd (E. FISCHER, *B.* 27, 1535). — Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $201-202^\circ$ (kor.). Fast unlöslich in heißem Wasser. Löslich in ca. 200 Thl. heißem Alkohol.

Pentaerythritdibenzal $C_{19}H_{20}O_4 = C_5H_8O_4 \cdot (CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln von 5 g Pentaerythrit, gelöst in 20 g warmer Schwefelsäure (von 50 %), mit 10 g Benzaldehyd (APEL, TOLLENS, *A.* 289, 35). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 160° .

Dibenzylidenadonit $C_{19}H_{20}O_6 = C_5H_8O_5 \cdot (CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von 1 Thl. Adonit in 3 Thln. Schwefelsäure (von 50 %) mit 2 Thln. Benzaldehyd und lässt 12 Stunden lang stehen (E. FISCHER, *B.* 26, 638). — Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: $164-165^\circ$. Ziemlich löslich in heißem Alkohol.

Monobenzalarabit $C_{12}H_{16}O_5 = C_6H_{10}O_5:CH.C_6H_5$. *B.* Man leitet HCl-Gas, unter Kühlung, in die mit 5 g Benzaldehyd versetzte Lösung von 5 g Arabit in 10 ccm konc. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 27, 1535). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 152° (kor.). Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in heißem Alkohol.

Dibenzaldulcit $C_{20}H_{26}O_6 = C_6H_{10}O_6(CH.C_6H_5)_2$. *B.* Man erwärmt 4 g pulverisirten Dulcit mit 7 g Benzaldehyd, leitet HCl-Gas ein und lässt einige Stunden stehen (E. FISCHER, *B.* 27, 1534). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei $215-220^\circ$. Löslich in 60–70 Thln. heißem Alkohol. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

Verbindungen $C_{27}H_{36}O_6 = (OH)_3.C_6H_5O_3(CH.C_6H_5)_3$. **Tribenzylidenmannit.** a. d-Derivat. *B.* Man lässt ein Gemisch von 182 g Mannit, gelöst in 364 g Salzsäure (von 22° B.), und 318 g Benzaldehyd über Nacht stehen (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 420). — Seideglänzende, mikroskopische Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt bei 207° .

b. i-Derivat. Schmelzp.: $190-192^\circ$ (E. FISCHER, *B.* 27, 1530).

Tribenzal-l-Idit. *B.* Bei 12stündigem Kochen von 1 Thl. l-Idit, gelöst in 2 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19), mit 2 Thln. Benzaldehyd (E. FISCHER, *FAY.* *B.* 28, 1979). — Lange Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: $219-223^\circ$. Löslich in 105 Thln. siedendem Aceton. Unlöslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol und Aether.

Tribenzal-d-Talit. *B.* Man schüttelt 1 Thl. d-Talit, gelöst in 2 Thln. Schwefelsäure (von 50%), mit 2 Thln. Benzaldehyd, und lässt zwei Tage stehen (E. FISCHER, *B.* 27, 1527). — Feine Nadeln (aus ca. 400 Thln. Alkohol). Schmelzp.: 210° (kor.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

Tribenzal-i-Talit. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (kor.) (E. FISCHER, *B.* 27, 1530). Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol.

Benzylidensorbit $C_{13}H_{18}O_6 = (OH)_4.C_6H_5O_2:CH.C_6H_5$. *B.* Aus 10 Thln. Sorbit (gelöst in 10 Thln. H_2O), 1 Thl. HCl (von 22° B.) und (1 Mol.) Benzaldehyd (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 424). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $163-175^\circ$. Unlöslich in Aether.

Dibenzylidensorbit $C_{20}H_{22}O_6 = (OH)_2.C_6H_5O_4(CH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Thl. Sorbit, gelöst in 1 Thl. Wasser, mit 1 Thl. HCl (22° B.) und (2 Mol.) Benzaldehyd (MEUNIER). Man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser und kocht ihn (1 Thl.) einige Stunden lang mit (500 Thln.) Wasser. Hierbei bleibt Dibenzylidensorbit ungelöst, den man, heiß, abfiltrirt. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 162° .

Benzalglykoheptit $C_{14}H_{20}O_7 = C_7H_{14}O_7:CH.C_6H_5$. a. α -Derivat. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 g Glykoheptit mit 2 g Benzaldehyd und 1,5 ccm H_2SO_4 (von 50%) (E. FISCHER, *A.* 270, 83). — Sehr feine, glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 214° . Löslich in 4 Thln. kochendem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol (E. FISCHER, *B.* 27, 1534).

b. β -Derivat. *B.* Man schüttelt 10 Minuten lang, unter Kühlung und im Dunkeln, 3 g α -Glykoheptit, gelöst in 6 ccm Schwefelsäure (von 50%), mit 3 g Benzaldehyd und lässt 12 Stunden im Dunkeln stehen (E. FISCHER, *B.* 27, 1533). Entsteht, neben dem α -Derivat, aus d-Glykoheptit, Benzaldehyd und Schwefelsäure (F.). — Schmelzp.: 155 bis 156° (kor.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in 4 Thln. kochendem Wasser. Verwandelt sich mit Wasser oder schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in die α -Modifikation.

Perseïtdibenzyliden $C_{21}H_{24}O_7 = C_7H_{12}O_7(CH.C_6H_5)_2$. *D.* Wie Mannitdibenzyliden (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 19, 16). — Sehr feine Nadeln. Erweicht gegen 219° . Unlöslich in Wasser, kaum löslich in absol. Alkohol. Wird durch Kochen mit verd. Mineralsäuren in Benzaldehyd und Perseït zerlegt.

Benzylidenrosanilin $C_{27}H_{13}N_3$. *B.* Beim Erwärmen von Fuchsin mit Bittermandelöl auf 120° (SCHIFF, *A.* 140, 110); beim Schütteln einer verdünnten, schwefligsauren Lösung von Fuchsin mit Bittermandelöl (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Kupferglänzend. — $(C_{27}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braun.

Benzaldehyd-Benzylmerkaptal $C_{21}H_{20}S_2 = C_6H_5.CH(S.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzaldehyd, (2 Mol.) Benzylmerkaptan und HCl (FROMM, JUNIUS, *B.* 28, 1111). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Geht, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (und verd. H_2SO_4), in Benzylidendibenzylsulfon über.

Benzylidendibenzylsulfon $C_{21}H_{20}S_2O_4 = C_6H_5.CH(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Benzaldehydbenzylmerkaptal mit $KMnO_4$ (+ verd. H_2SO_4) (FROMM, JUNIUS, *B.* 28, 1111; vgl. LAVES, *B.* 25, 360). — Schmelzp.: 213° .

Benzaldehyd und Phenole. Verbindung $C_{26}H_{20}O_2$. *B.* Bei einstündigem Kochen (in einer CO_2 -Atmosphäre) von 13,3 g Benzaldehyd mit 15 g Phenol, 20 Alkohol und 5 Tropfen Salzsäure (MICHAEL, RYDER, *Am.* 9, 130). $2C_6H_6O + 2C_7H_6O = C_{26}H_{20}O_2 + 2H_2O$. — Harzartig.

Diacetylderivat $C_{30}H_{24}O_4 = C_26H_{18}O_2(C_2H_3O)_2$. Amorph (MICHAEL, RYDER). Löslich in Essigsäure.

Benzylidendiphenylsulfon (Phenyldiphenylsulfonmethan) $C_{19}H_{16}S_2O_4 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt Benzotrichlorid mit Thiophenol und Natronlauge mehrere Tage lang auf 115° und oxydirt das Produkt mit $KMnO_4$ (und Schwefelsäure) (LAVES, *B.* 25, 355). Durch Oxydation von $C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_5)_2$ (L.). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 262° .

Benzylidendithio-Di-p-Bromphenyläther (Benzaldehyd-p-Bromphenylmercaptan) $C_{19}H_{14}Br_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Einleiten von HCl in ein erwärmtes Gemisch aus 1 Thl. Benzaldehyd und 3,5 Thln. p-Bromthiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 885). Man schüttelt das Produkt mit Natron und krystallisirt es aus Alkohol oder Aether um. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: $79-80^\circ$.

Benzalglykol- β -Dinaphtyläther, Benzyliden- β -Dinaphtol $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OC_{10}H_7)_2$. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 5,3 Thln. Benzaldehyd, 7,2 g β -Naphtol und 30 Thln. Eisessig, unter Abkühlen, mit 2 Thln. rauchender HCl und lässt das Ganze einige Tage bei 0° stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zerrieben und erst mit kaltem, dann mit heißem CS_2 ausgelaugt (CLAISEN, *A.* 237, 269). — Kleine Tafeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei $204-205^\circ$. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. unlöslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv dunkelrother Farbe. Wandelt sich bei 210° in Benzaldinaphtyloxyd $C_6H_5 \cdot CH \left\langle \begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{smallmatrix} \right\rangle O$ um.

Benzalthionaphtyläther, Oxybenzylnaphtalinsulfür $C_{17}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot C_{10}H_7$. a. α -Derivat. Durch Vermischen der Lösungen von (1 Mol.) Benzaldehyd und 1 Mol. α -Thionaphtol in Ligroin (COLSON, *Bl.* [3] 11, 786). — Schmelzp.: $48-49^\circ$. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroin. Mit HCl-Gas entsteht Benzaldehyd- α -Naphtylmercaptan $C_{27}H_{20}S_2$.

b. β -Derivat. Schmelzp.: 49° (C.).

Benzaldithionaphtyläther $C_{27}H_{20}S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_{10}H_7)_2$. a. α -Derivat. Beim Behandeln eines Gemisches aus Benzaldehyd und 2 Mol. α -Thionaphtol mit Salzsäuregas (COLSON). — Schmelzp.: $136-137^\circ$.

b. β -Derivat. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 137° . Fast unlöslich in Alkohol; löst sich in Aether viel schwerer als das α -Derivat.

Bittermandelöl und Resorcin. Verbindungen $C_{26}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_3(OH)_2$ (?). a. α -Verbindung $C_{26}H_{20}O_4 + 3H_2O$ (?). *B.* Benzaldehyd und Resorcin verbinden sich selbst bei Siedehitze nicht. Löst man aber beide in Alkohol und giebt einen Tropfen HCl hinzu, so erfolgt Vereinigung unter Wärmeentwicklung (MICHAEL, *Am.* 5, 340). $2C_6H_6O + 2C_6H_6O_2 = C_{26}H_{20}O_4 + 2H_2O$. — Farbloses Harz. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Schmilzt in kochendem Wasser zu einer rothen Masse. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann erst oberhalb 330° unter völliger Zersetzung. Löst sich sehr leicht in Alkalien; die Lösung absorbiert lebhaft Sauerstoff. Wird durch HCl in zwei krystallisirte Produkte umgewandelt, von denen das eine isomer mit der Verbindung $C_{26}H_{20}O_4$ ist.

Acetylderivat $C_{34}H_{28}O_8 = C_{26}H_{16}O_4(C_2H_3O)_4$. Amorph, unlöslich in kalten Alkalien (MICHAEL, *Am.* 5, 343).

b. β -Verbindung $C_{26}H_{20}O_4 + 4H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von HCl auf die α -Verbindung (MICHAEL, *Am.* 5, 344). — *D.* Zu der heißen Lösung von 5 Thln. Benzaldehyd und 10 Thln. Resorcin in 20 Thln. Wasser setzt man 3—4 ccm Wasser, welche mit einigen Tropfen conc. HCl vermischt waren, und erhitzt im Wasserbade, so lange ein Niederschlag entsteht. Das Filtrat liefert, bei abermaligem Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser, wieder einen Niederschlag. Diesem entzieht man die β -Verbindung durch Auskochen mit viel Alkohol. — Quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 330° . Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Alkalien. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin und Benzoësäure. Wird von Natriumamalgam in die Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$ umgewandelt.

Acetylderivat $C_{34}H_{28}O_8 = C_{26}H_{16}O_4(C_2H_3O)_4$. Prismen (aus Xylol) (M.). Wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Verbindung $C_{26}H_{20}O_4$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von β - $C_{26}H_{20}O_4$ mit Natriumamalgam (MICHAEL, *Ann.* 5, 345). Man fällt die möglichst vor Luft geschützte Lösung mit HCl. — Quadratische Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol.

Orcinderivat $C_{22}H_{24}O_4$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 10 g Orcin mit 8,5 g Benzaldehyd, 15 g absolutem Alkohol und zwei Tropfen Salzsäure (MICHAEL, RYDER, *Ann.* 9, 133). — Amorph.

Bittermandelölpyrogallol. Schüttelt man eine Lösung von Pyrogallol in Salzsäure mit einem Gemisch von Bittermandelöl und sehr viel Salzsäure, so fällt ein amorpher Körper $C_{26}H_{22}O_7$ aus (BAEYER, *B.* 5, 280). $2C_7H_6O$ (Bittermandelöl) + $2C_6H_6O_3 = C_{26}H_{22}O_7 + H_2O$.

Setzt man zu der kochenden Lösung von Bittermandelöl und Pyrogallol in viel absolutem Alkohol allmählich ganz concentrirte Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, kühlt dann rasch ab und lässt 24 Stunden stehen, so krystallisirt ein isomerer Körper $C_{26}H_{22}O_7$ aus. Derselbe ist in Alkohol so gut wie unlöslich, etwas löslich in Aceton; er krystallisirt in schief abgeschnittenen Prismen. Nach MICHAEL und RYDER (*Ann.* 9, 131) kommt dem Körper die Formel $C_{26}H_{20}O_6$ zu. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert er ein Hexacetylderivat $C_{26}H_{14}(C_2H_3O)_6O_6$, das (aus Essigsäure) in Prismen krystallisirt.

Erhitzt man Pyrogallol mit Bittermandelöl, so bildet sich der harzige Körper $C_{26}H_{22}O_7$ und daneben ein rothes Oxydationsprodukt $C_{28}H_{16}O_7$, das, durch Reduktionsmittel, in den farblosen Körper $C_{26}H_{22}O_7$ übergeführt werden kann (BAEYER, *B.* 5, 25).

Benzylidenisodiphenyloxäthylamin $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd, Glycin und Natronlauge (ERLENMEYER, *B.* 28, 1866). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Isodiphenyloxäthylamin und Alkohol (E.). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird von Säuren in Benzaldehyd und Isodiphenyloxäthylamin zerlegt.

Verbindungen von Benzaldehyd mit Säuren. **Benzaldehydoxyjodid** $C_{21}H_{18}J_4O$. *B.* Bittermandelöl absorbt Jodwasserstoffgas unter Erwärmen. Es bilden sich zwei Schichten. Die untere wird mit kaltem Wasser und Natriumdisulfit gewaschen, wobei sie krystallinisch erstarrt (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 20). $3C_7H_6O + 4HJ = C_{21}H_{18}J_4O + 2H_2O$. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 28°. Riecht nach Kresse. Die Dämpfe reizen Augen und Nase heftig zu Thränen. Unlöslich in Wasser. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wässrige Alkalien sind ohne Wirkung; alkoholisches Kali bewirkt aber Zerlegung, namentlich in der Wärme. Zersetzt sich beim Erhitzen für sich nicht viel oberhalb 100°.

Dioxybenzylphosphinsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH)_2 \cdot PO \cdot OH$ s. Phosphorverbindungen.

Verbindungen von Bittermandelöl mit organischen Säuren. **Benzylidendiacetat** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Benzylidenchlorid und Silberacetat (WICKE, *A.* 102, 368; NEUNOF, *A.* 146, 323; LIMPRICHT, *A.* 139, 321). Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid auf 230° (GEUTHER, *A.* 106, 251) oder besser auf 150° (HÜBNER, *Z.* 1867, 277). — Krystallplatten und Schwalbenschwanzkrystalle (aus Aether). Schmelzp.: 45–46° (PERKIN, *Z.* 1868, 172). Siedet größtentheils unzersetzt bei 220°; ein kleiner Theil zerfällt bei der Destillation in Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid. Außerst leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzaldehydglycindisulfit $C_9H_{13}NSO_6 = C_7H_6O \cdot C_2H_5NO_2 \cdot H_2SO_3$. *D.* Durch Verzetzen einer mit SO_2 gesättigten, wässrigen Glycinlösung mit Bittermandelöl (SCHIFF, *A.* 210, 125). — Syrup, der im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien gespalten.

Benzylidendiithioglykolsäure $C_{11}H_{12}S_2O_4 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Benzaldehyd mit Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 479). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123–124°. Wird von $KMnO_4$ zu Benzylidendimethylsulfon oxydirt.

Benzalacetylkreatinin $C_{13}H_{13}N_3O_2$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Kreatinin und 3 Mol. Essigsäureanhydrid (ERLENMEYER, *A.* 284, 51). — Goldgelbe Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 213°. Schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

Benzylidencyanessigsäure $C_{10}H_7NO_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufkochen von (1 Mol.) Benzaldehyd mit 1 Mol. Cyanessigsäure (FIQUET, *Bl.* [3] 7, 11). — Schmelzp.: 180°. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Zimmtsäurenitril. Nimmt kein Brom auf. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Benzaldehyd und NH_3 .

Benzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_7NOS_2 = C_6H_5.CH:C(SH).CO.SCN$. *B.* Eine Lösung von 10 g Rhodaninsäure $C_3H_3NOS_2$ in 50 g Alkohol (von 90 %) wird mit 30 g Vitriolöl und dann, auf dem Wasserbade, allmählich mit 15 g Benzaldehyd versetzt (NENCKI, SIEBER, *B.* 17, 2278). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag wiederholt aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Spaltet, beim Erwärmen mit Alkalien, Benzaldehyd ab. Beim Erwärmen mit Barythydrat erfolgt Spaltung in Thio-phenyloxyakrylsäure $C_9H_8SO_2$ und Rhodanwasserstoff. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure $C_{10}H_7NS_2O_5$ gebildet. — $Ag.C_{10}H_7NOS_2$. Gelbgrüner, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung.

Nitrobenzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_6N_2S_2O_8 = C_6H_4(NO_2).CH:C(SH).CO.SCN$.
a. *o*-Derivat. *B.* Aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Rhodaninsäure, wie beim *p*-Derivat (BONDZYNSKI, *M.* 8, 358). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkohol viel leichter, als das *p*-Derivat. — $Ba(C_{10}H_6N_2S_2O_8)_2 + C_{10}H_6N_2S_2O_8$. Orangefarbige Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

b. *p*-Derivat. *B.* Man gießt 30 g Vitriolöl in eine warme Lösung von 10 g Rhodaninsäure und 12 g *p*-Nitrobenzaldehyd in 50 ccm warmem, absolutem Alkohol (BONDZYNSKI, *M.* 8, 357). Man lässt das Gemisch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf dem Wasserbade stehen und krystallisiert dann das Ausgeschiedene aus Alkohol um. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 250—252°. Leicht löslich in Alkohol.

***o*-Aminobenzylidenrhodaninsäure** $C_{10}H_8N_2S_2O = NH_2.C_6H_4.CH:C(SH).CO.SCN$. *B.* Man gießt die alkoholische Lösung von 5 g *o*-Nitrobenzylidenrhodaninsäure in die mit überschüssigem NH_3 versetzte, warme Lösung von 30 g Eisenvitriol in 80 ccm Wasser (BONDZYNSKI, *M.* 8, 361). Man fällt die filtrirte Lösung durch verdünnte HCl . — Blutrothe, atlasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 200° gelb und zersetzt sich bei 265—269° vollständig. Löst sich in Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7(C_2H_3O)N_2S_2O$. *B.* Entsteht, neben dem Diacetylderivat, beim Kochen von 1 Thl. *o*-Aminobenzylidenrhodaninsäure mit 6 bis 8 Thln. Essigsäureanhydrid (BONDZYNSKI, *M.* 8, 362). Man filtrirt, ehe völlige Lösung erfolgt, das Monoacetylderivat ab. Aus dem Filtrate fällt Wasser das Diacetylderivat. — Lange, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter totaler Zersetzung, bei 280 bis 285°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in NH_3 .

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}N_2S_2O_3 = C_{10}H_6(C_2H_3O)_2N_2S_2O$. *B.* Siehe das Monoacetylderivat (BONDZYNSKI). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 189°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in NH_3 .

Benzylidensenfölessigsulfonsäure (Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure)

$C_{10}H_7NS_2O_6 = \begin{matrix} CO.S.C:CH.C_6H_4.SO_3H \\ \text{NH}-\text{C}O \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Benzylidenrhodaninsäure mit 4 Thln. Vitriolöl (GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* 19, 119). $C_{10}H_7NS_2O_2 + O_3 = C_{10}H_7NS_2O_5$. Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzylidensenfölessigsäure $C_{10}H_7NSO_2$ (Bd. II, S. 1638) oder benzylidencarbamidthioglykolsäurem Natrium $C_{10}H_8NSO_3.Na$ (Bd. II, S. 1638) mit Vitriolöl auf 150° (ANDREASCH, *M.* 10, 77). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Starke Säure; die Alkalisalze werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt. — Die Alkalisalze krystallisiren; sie lösen sich in überschüssigen Alkalien und werden daraus durch Essigsäure gefällt. — $NH_4.A$. — $Na.A$. Perlmutterglänzende, mikroskopische Täfelchen (*A.*). — *K.A.*

Nitrobenzylidenrhodaninoxysulfonsäure $C_{10}H_6N_2S_2O_7$. *B.* Man erhitzt 1 Thl. benzylidenrhodaninoxysulfonsäures Natrium mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,22) und verdampft zur Trockne, sobald die Entwicklung salpetriger Dämpfe aufgehört hat. Man wäscht den Rückstand mit Aether und löst ihn hierauf in heissem, absolutem Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert das Salz $Na.C_{10}H_6N_2S_2O_7$ (über H_2SO_4 getrocknet) in kanariengelben Nadeln. Beim Verdunsten der Mutterlauge krystallisiert das Salz $Na.C_{10}H_6N_2S_2O_7 + H_2O$ in weißen Nadeln. Dieses weiße Salz löst sich leichter in Alkohol, aber schwerer in Wasser, als das wasserfreie gelbe Salz (GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* 19, 122).

Benzylidendiisovalerianat $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5.CH(C_5H_9O_2)_2$. Oelig (WICKE, *A.* 102, 369).

Benzylidenoxalat $C_7H_6.C_2O_4$ existirt nicht. Benzylidenchlorid wirkt sehr heftig und unter fast völliger Zerstörung der organischen Substanz auf Silberoxalat ein (WICKE). Lässt man die Reaktion unter Steinöl vor sich gehen, so bilden sich Bittermandelöl, CO und CO_2 (GOLOWKINSKY, *A.* 111, 253). $C_6H_5.CHCl_2 + Ag_2C_2O_4 = 2AgCl + C_7H_6O + CO + CO_2$.

Chlorbenzylbenzoat $C_{14}H_{11}ClO_2 = C_7H_5O_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right\rangle CCl \cdot C_6H_5$ (?).

B. Entsteht, neben Benzoylchlorid, bei der Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 489). Aus Benzaldehyd und Benzoylchlorid (SCURFF, *A.* 154, 347). — Blätter. Zerfällt, beim Erhitzen, in Benzoylchlorid und Bittermandelöl. Kaltes Wasser ist ohne Wirkung, beim Kochen mit Wasser tritt aber Spaltung in Bittermandelöl, HCl und Benzoësäure ein.

Brombenzylbenzoat $C_{14}H_{11}BrO_2 = C_7H_5O_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Bittermandelöl (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 266). Lässt sich leichter darstellen durch Zusammenbringen von Bittermandelöl mit Benzoylbromid (CLAISSEN, *B.* 14, 2475). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 69–70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, wenig in Ligroin. Zerfällt, beim Aufbewahren, leicht in Bittermandelöl und Benzoylbromid und ebenso, sofort, bei der Destillation.

Benzylidenbenzoat $C_{14}H_{16}O_4 = C_7H_5(C_6H_5O_2)_2$. *B.* Aus Benzylidenchlorid und Silberbenzoat (ENGELHARDT, *J.* 1857, 471; vgl. WICKE, *A.* 102, 370). — Krystallinisch.

Verbindung von Benzaldehyd mit m-Aminobenzoësäure: SCHIFF, *A.* 210, 120.

Benzaldehyd-m-Aminobenzoësäuredisulfid $C_{14}H_{16}NSO_6 = C_7H_5O \cdot C_7H_7NO_2 \cdot H_2SO_3$. *B.* Beim Schütteln von Benzaldehyd mit einer mit SO_2 gesättigten, wässrigen Lösung von m-Aminobenzoësäure (SCHIFF, *A.* 210, 124). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien in seine Komponenten zerlegt.

Benzalaminophenylmilchsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(N \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ s. Bd. II, S. 1576.

Substitutionsprodukte des Bittermandelöls. Chlorbenzaldehyd $C_7H_5ClO = C_6H_4Cl \cdot CHO$. a. **o-Chlorbenzaldehyd.** *B.* Durch Erhitzen von o-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl \cdot CHCl_2$ mit Wasser auf 170° (HENRY, *J.* 1869, 508). Lässt sich leichter darstellen durch Oxydation von o-Chlorzimmtsäure mit $KMnO_4$ (STUART, *Soc.* 53, 140). Aus o-Chlortoluol und CrO_2Cl_2 , beide gelöst in CS_2 (STUART, ELLIOT, *Soc.* 53, 803) und Zersetzen des gebildeten Produktes durch Erhitzen mit entwässelter Oxalsäure auf 150° (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 55). — *D.* Man versetzt 1100 g rohes o-Chlorbenzalchlorid mit einem Gemisch aus 2200 g Vitriolöl und 2200 g rauchender Schwefelsäure (mit 10% SO_3) und rührt 6 Stunden lang tüchtig um. Dann wird die abgeglichene schwefelsaure Lösung auf Eis gegossen (H. ERDMANN, *A.* 272, 152). — Nadeln, die bei –4,5 bis –3° schmelzen. Siedep.: 213–214° (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 368). Spec. Gew. = 1,29 bei 8° (HENRY). Riecht stechend.

b. **m-Chlorbenzaldehyd.** *B.* Durch Erhitzen von m-Chlorbenzylidenchlorid mit entwässelter Oxalsäure auf 155° (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 368). Aus m-Nitrobenzaldehyd durch Austausch von NO_2 gegen Cl (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 59; EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 135). — Lange Prismen. Schmelzp.: 17–18°, Siedep.: 213–214° (E., SCH.). Schmelzp.: 13°; Siedep.: 210,5–211,5°; spec. Gew. = 1,2565 bei 4°; 1,2497 bei 15° (E., E.).

c. **p-Chlorbenzaldehyd.** *B.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylchlorid mit Bleinitratlösung; beim Erhitzen von p-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl \cdot CHCl_2$ mit Wasser im Rohr (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 352). Bei der Destillation von Trichlortribenzylamin mit Bromwasser (BERLIN, *A.* 151, 140). $(C_7H_5Cl)_3N + H_2O + 2Br = C_7H_5ClO + (C_7H_5Cl)_2NH \cdot HBr + HBr$. Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetzten, Aethylbenzyläther (SINTENIS, *B.* 4, 699). — *D.* Man kocht (10 Thle.) p-Chlorbenzylbromid $C_6H_4Cl \cdot CH_2Br$ mit (14 Thln.) Bleinitrat und (100 Thln.) Wasser, im CO_2 Strome (JACKSON, WHITE, *B.* 11, 1043). Man übergießt Aethyl-p-Chlorbenzyläther $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ERRERA, *G.* 17, 209). — Platten. Riecht nach Bittermandelöl. Schmelzp.: 47,5° (J., W.). Siedep.: 213–214° (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 368). Etwas löslich in kaltem Wasser, viel löslicher in kochendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Verbindung mit Natriumdisulfid ist krystallinisch und schwer löslich.

Dichlorbenzaldehyd $C_7H_4Cl_2O = C_6H_3Cl_2 \cdot CHO$. a. **2,4-Dichlorbenzaldehyd.** *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. 2,4-Dichlorbenzalchlorid $C_6H_3Cl_2 \cdot CHCl_2$ mit 4 Thln. rauch. Schwefelsäure (mit 5% SO_3) auf 40° (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 68). — Prismen. Schmelzp.: 70–71°. Riecht nach Bittermandelöl. Wird von $KMnO_4$ zu 2,4-Dichlorbenzoësäure oxydirt.

b. **2,5-Dichlorbenzaldehyd.** *B.* Aus 5-Nitro-2-Chlorbenzaldehyd, durch Austausch von NO_2 gegen Chlor (ERDMANN, *A.* 272, 163). — Nadeln (aus Alkohol) (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 70). Schmelzp.: 57–58° (GNEUM, *B.* 17, 753). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

c. **3,4-Dichlorbenzaldehyd**. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. 3,4-Dichlorbenzalchlorid $C_6H_3Cl_2 \cdot CHCl_2$ mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure (enthaltend 5% SO_3) auf $40-50^\circ$ (ERDMANN, SCHWECHELEN, *A.* 260, 72). Man gießt auf Eis. — Schmelzp.: $43-44^\circ$; Siedep.: $247-248^\circ$. Riecht nach Bittermandelöl. Leicht flüchtig mit Bittermandelöl.

Trichlorbenzaldehyd $C_7H_3Cl_3O = C_6H_2Cl_3 \cdot CHO$. a. **2,3,4-Trichlorbenzaldehyd**. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen von 2,3,4-Trichlorbenzylidenchlorid mit 250 g rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (SEELIG, *A.* 237, 149). — Man gießt die Lösung in Schnee, löst den erhaltenen Niederschlag in Aether und behandelt die Lösung mit $NaHSO_3$. Das ausgeschiedene Doppelsulfit wird abfiltrirt, in Wasser gelöst, die Lösung mit Aether gewaschen und durch Soda zerlegt. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90° .

b. **2,4,5-Trichlorbenzaldehyd**. *B.* Beim Erhitzen von 2,4,5-Trichlorbenzylidenchlorid $C_6H_2Cl_3 \cdot CHCl_2$ mit Wasser auf 260° (BEILSTEIN, KUHLEBERG, *A.* 152, 238). Entsteht, auch beim Behandeln von 1 Thl. α -Trichlorbenzylidenchlorid mit 2 Thln. rauch. Schwefelsäure (SEELIG, *A.* 237, 147). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: $110-111^\circ$ (B., K.); $112-113^\circ$ (S.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, leichter in CS_2 und Benzol und noch leichter in $CHCl_3$. Oxydirt sich kaum an der Luft.

Brombenzaldehyd $C_7H_5BrO = C_6H_4Br \cdot CHO$. a. **o-Brombenzaldehyd**. *B.* Durch Kochen von o-Brombenzylbromid mit Bleinitrat und Wasser (JACKSON, WHITE, *Am.* 3, 32). Aus o-Bromtoluol und $CrO_2 \cdot Cl_2$, beide gelöst in CS_2 und Zersetzen des gebildeten Produktes durch Wasser (STUART, ELLIOT, *Soc.* 53, 804). — Schmelzp.: $21-22^\circ$; Siedep.: 230° (STUART, *Soc.* 53, 140). Oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

b. **m-Brombenzaldehyd**. *D.* Man trägt allmählich (späterhin unter Kühlung) 100 g m-Nitrobenzaldehyd in die Lösung von 450 g conc. $SnCl_2$ in 600 g conc. HCl ein, kocht auf, verdünnt, nach dem Erkalten, mit 100 ccm Wasser, und trägt allmählich, unterhalb 0° , eine Lösung von 46 g $NaNO_2$ in 200 ccm Wasser ein. Das entstandene Diazochlorid wird allmählich in eine siedende Cu_2Br_2 -Lösung (dargestellt durch Kochen bis zur Entfärbung von 100 g Kupfervitriol mit 248 g KBr , 640 ccm Wasser, 88 g Vitriolöl und 160 g Kupferdraht) eingetragen (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 141). Man destillirt mit Wasserdampf; vgl. MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1890. — Erstarrt im Kältegemisch. Siedep.: $215-216^\circ$ bei 716 mm (E., G.).

c. **p-Brombenzaldehyd**. *D.* Aus Aethyl-p-Brombenzyläther $C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ERRERA, *G.* 17, 206). Aus p-Bromtoluol und $CrO_2 \cdot Cl_2$ (WÜRNER, *B.* 29, 153). — Schmelzp.: 57° (JACKSON, WHITE, *B.* 11, 1043).

Jodbenzaldehyd $C_7H_5JO = C_6H_4J \cdot COH$. a. **o-Jodbenzaldehyd**. Schmelzp.: 37° (STUART, *Soc.* 53, 141).

b. **p-Jodbenzaldehyd**. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd u. s. w. (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 520; vgl. JACKSON, WHITE). — Schmelzp.: 77° .

m-Nitrosobenzaldehyd $C_7H_5NO_2 = C_6H_4(NO) \cdot CHO$. *B.* Bei der Oxydation der Verbindung $(C_7H_5NO)_x$ (s. S. 15) (BAMBERGER, *B.* 28, 250) — Nadeln. Schmelzp.: $106,5$ bis 107° . Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Nitrobenzaldehyd $C_7H_5NO_3 = C_6H_4(NO_2) \cdot CHO$. a. **o-Nitrobenzaldehyd**. *B.* Entsteht, neben viel m-Nitrobenzaldehyd, beim Eintragen von Bittermandelöl in Salpeterschwefelsäure (RUDOLPH, *B.* 13, 310). Bei der Oxydation von o-Nitrobenzaldehyd mit Chromsäuregemisch (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 829). Bei der Oxydation von o-Nitrozimmtsäureester mit HNO_3 oder mit $KMnO_4$ (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 14, 2803). — *D.* Man suspendirt 50 g o-Nitrozimmtsäure in $2\frac{1}{2}$ l Wasser, neutralisirt mit Soda und trägt in die filtrirte, durch Eis gekühlte und mit 1 l Benzol vermischte Lösung allmählich 1225 ccm einer kalt gesättigten Lösung von $KMnO_4$ ein. Nach jedem Zusatz von $KMnO_4$ wird lebhaft geschüttelt. Nun löst man den ausgeschiedenen Braunstein durch Zugießen einer warmen Lösung von 150 g Natriumsulfit und dann von Salzsäure, hebt die Benzolschicht ab und destillirt sie nach dem Filtriren (EINHORN, *B.* 17, 121). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $43,5-44,5^\circ$ (G., M.); 46° (F., H.). Riecht in der Kälte nach Bittermandelöl, in der Hitze stechend. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., weniger in Wasser. Liefert mit $NaHSO_3$ eine in glänzenden Blätchen krystallisirende Verbindung, die in Wasser leicht löslich ist. Wird von concentrirter, wässriger Natronlauge glatt zerlegt in o-Nitrobenzoesäure und o-Nitrobenzylalkohol. Wird von verdünnter Chamäleonlösung zu o-Nitrobenzoesäure oxydirt. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat o-Nitrozimmtsäure. Liefert, beim Behandeln mit Essigsäure und Zinn oder mit Zinkstaub und NH_3 , Anthranil (s. Bd. II, S. 1246); mit Zn und HCl entstehen ein

gelbes, amorphes Kondensationsprodukt von o-Aminobenzaldehyd und wenig o-Aminobenzylalkohol (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 15, 2105). Verbindet sich mit Aceton zu dem Keton $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ und mit Aldehyd zu $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$. Liefert, beim Kochen mit konzentrierter wässriger Cyankaliumlösung, o-Azobenzoesäure. Aus o-Nitrobenzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entstehen ein Körper $C_{15}H_{20}N_4O_6$ und o-Nitrohydrophenyllutidindiacarbonyläureester $C_6H_4(NO_2).C_6H_4N(CH_2)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. o-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als o-Nitrobenzoesäure über (SIEBER, SMIRNOW, *M.* 8, 92).

Verbindung mit Acetaldehyd $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$ (?). *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von o-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd mit wenig Barytwasser (BAEYER, DREWSSEN, *B.* 15, 2861). — Krystallinisch. Schmelzp.: 120° . Liefert, mit Ag_2O , eine bei 127° schmelzende Säure (Nitrophenyl- β -Milehsäure?), die, mit Kali, kein Indigblau abscheidet. Mit Barytwasser werden bei $108-109^\circ$ schmelzende Nadeln des Alkohols $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2(OH)$ erhalten. Natronlauge scheidet aus der Verbindung $C_9H_9NO_4$ Indigblau ab.

2-Nitrobenzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_6N_2S_2O_3$ s. S. 12.

Base $C_7H_5N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown CH \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig (RUDOLPH, *B.* 13, 311). — $C_7H_5N.HCl$. Blättchen.

Gechlorte Base $C_7H_4ClN = C_6H_3Cl \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown CH \end{matrix}$. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Salzsäure (RUDOLPH). — Schmelzp.: $82-84^\circ$. — $C_7H_4ClN.HCl + H_2O$. Blättchen.

b. m-Nitrobenzaldehyd. *B.* Man löst 1 Vol. Bittermandelöl in einer Mischung von 5 Vol. rauchender Salpetersäure und 10 Vol. Vitriolöl bei 15° (WIDMANN, *B.* 13, 678), fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus wässrigem Alkohol um (BERTAGNINI, *A.* 79, 260). Man löst 110 g KNO_3 in Vitriolöl und trägt, unter Abkühlen, 100 g Bittermandelöl ein, so dass die Temperatur nicht über 5° steigt (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 14, 2802; EHRLICH, *B.* 15, 2010). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 58° (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 9, 1463). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Reichlich löslich in Alkohol und Aether. Mol.-Verbrennungswärme = 800,3 Cal. bei konst. Druck (MATIGNON, DELIGNY, *B.* [3] 13, 1047). Liefert, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser, die Verbindung $(C_7H_5NO)_x$. Aus m-Nitrobenzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entsteht m-Nitrohydrophenyllutidindiacarbonyläureester $C_6H_4(NO_2).C_6H_4N(CH_2)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Aus m-Nitrobenzaldehyd, Benzol und Vitriolöl entsteht m-Nitrotriphenylmethan. Verhalten gegen H_2S : WÖRNER, *B.* 29, 156. m-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als m-Nitrohippursäure über (SIEBER, SMIRNOW, *M.* 8, 91).

Verbindung $[C_7H_5(NO_2)O]_4.PH_3$. *B.* Wie die analoge Verbindung $(C_7H_6O)_4.PH_3$ (S. 6) (MESSINGOER, ENOELS, *B.* 21, 333). — Pulver. Unlöslich in Alkohol.

Verbindungen von Nitrobenzaldehyd mit Disulfiten (BERTAGNINI, *A.* 85, 190). $C_7H_5(NO_2)O + (NH_4)HSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $C_7H_5(NO_2)O + NaHSO_3$. Blätter. Leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in kaltem.

Nitrobenzaldehyd-Anilindisulfit $C_7H_5(NO_2)O + (C_6H_5.NH_2.H_2SO_3)$. Platte Nadeln (SCHIFF, *A.* 195, 301).

Verbindung $(C_7H_5NO)_x$. *B.* Bei der Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinkstaub und Wasser (BAMBERGER, *B.* 28, 250). — Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. Liefert, bei der Oxydation, m-Nitrosobenzaldehyd.

c. p-Nitrobenzaldehyd. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 10 Thln. p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit 14 Thln. $Pb(NO_3)_2$, 60 Thln. Wasser und 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (FISCHER, GREIFF, *B.* 13, 670). Beim Kochen von p-Nitrophenylnitroakrylsäure mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (BAEYER, *B.* 14, 2317; FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 2577). Entsteht auch beim Kochen des Aethylesters dieser Säure mit viel Wasser (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 212). — *D.* In die Lösung von 103,5 g p-Nitrozimmtsäuremethylester in 1400 g Vitriolöl trägt man allmählich 135,5 g fein pulverisirten Salpeter ein, so dass sich das Gemisch auf höchstens $60-70^\circ$ erwärmt. Nach beendeter Reaktion lässt man 6 Stunden stehen und gießt dann das Gemisch in die 10fache Menge Eiswasser. Der erhaltene Niederschlag wird 6 Stunden lang mit drei-procentiger Sodaaflösung behandelt, dann abfiltrirt, gut gewaschen und mit Wasser destillirt (BASLER, *B.* 16, 2714). Man versetzt eine Lösung von 20 g p-Nitrotoluol in $80-100$ g CS_2 mit 45 g CrO_2Cl_2 , lässt einige Tage stehen, filtrirt dann, wäscht den Niederschlag mit CS_2 und zerlegt ihn durch Wasser (RICHTER, *B.* 19, 1061). — Lange, dünne Prismen

(aus heißem Wasser). Schmelzp.: 106°. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Aether, sehr schwer in Ligroin. Ziemlich widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel: konzentrierte Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen kaum ein; mit Chromsäuregemisch entsteht aber p-Nitrobenzoesäure (O. FISCHER, *B.* 14, 2525). Wird von Reduktionsmitteln (schon von einer warmen Natriumdisulfidlösung) leicht verändert. Liefert mit NaHSO_3 ein in glänzenden Blättchen kristallisierendes Additionsprodukt, das sich leicht in Wasser löst (FISCHER). Beim Kochen mit konzentrierter wässriger Cyankaliumlösung entsteht p-Nitrobenzoesäure (HOMOLKA, *B.* 17, 1903). Aus p-Nitrobenzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entsteht p-Nitrohydrophenyllutidindicarbonsäureester $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_5\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. p-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-nitrohippursaurer Harnstoff über.

p-Nitrobenzylidenrhodaninsäure $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ s. S. 12.

p-Dinitrobenzylidenrosanilin $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_6 = (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \overset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) : \text{NH}_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2 g Rosanilin mit 0,5 g Eisessig, 40 ccm Alkohol und 3,5 g p-Nitrobenzaldehyd (WEIL, *B.* 28, 208). — Eigelbe Kryställchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 235–240°. Sehr leicht löslich in CHCl_3 , sehr schwer in Alkohol. Zersetzt sich, mit verd. Mineralsäuren, schon in der Kälte.

p-Trinitrobenzylidenhydrocyanrosanilin $\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{O}_6$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 3 g Hydrocyanrosanilin, gelöst in Alkohol, mit 5 g p-Nitrobenzaldehyd (WEIL, *B.* 28, 209). — Gelbes Krystallpulver (aus CHCl_3 + Alkohol). Schmelzpunkt: 144–145°.

Chlornitrobenzaldehyd $\text{C}_7\text{H}_4\text{ClNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2) \cdot \text{COH}$. a. **2-Chlor-4-Nitrobenzaldehyd**. *B.* Bei 48stündigem Kochen von 25 g o-Chlor-p-Nitrobenzylbromid mit einer Lösung von (90 g) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in (1½ l) Wasser (TIEMANN, *B.* 24, 707; RIECHE, *B.* 22, 2361). — Dünne Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 79°. Beim Kochen mit Natrium-methylat entsteht o-Chloranisaldehyd.

b. **2-Chlor-5-Nitrobenzaldehyd**. *D.* Man versetzt eine 10° kalte Lösung von 70 g o-Chlorbenzaldehyd in 160 ccm Vitriolöl tropfenweise mit einem Gemisch aus 44 g rauchender HNO_3 und 80 ccm Vitriolöl (H. ERDMANN, *A.* 272, 153). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in CHCl_3 , schwer in CS_2 .

c. **5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd**. *B.* Beim Eintröpfeln von 15 g m-Chlorbenzaldehyd in ein unter 0° gehaltenes Gemisch aus 11 g KNO_3 und 200 g Vitriolöl (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 137). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 77,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in heißem Wasser u. s. w.

3,6-Dichlor-2-Nitrobenzaldehyd $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CHO}$. *B.* Bei langsamem Eintragen von 1 Thl. 2,5-Dichlorbenzaldehyd in 15 Thle. abgekühlte Salpeterschwefelsäure (GHEM, *B.* 17, 753). — Perlmutterglänzende Blättchen oder Nadelchen. Schmelzp.: 136–138°. Wird von Zinn + und Eisessig zu Dichloranthranil $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}$ reducirt. Liefert mit Aceton und Natronlauge Tetrachlorindigo.

Bromnitrobenzaldehyd $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NO}_2) \cdot \text{CHO}$. a. **4-Brom-3-Nitrobenzaldehyd**. *B.* Aus (25 g) p-Brombenzaldehyd mit (100 ccm) Vitriolöl und (4 g) Salpeter (SCHÖFF, *B.* 24, 3775). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°.

b. **5-Brom-2-Nitrobenzaldehyd**. *B.* Beim Eintröpfeln unterhalb 0° unter Umrühren von 50 g m-Brombenzaldehyd in ein Gemisch aus 78 g KNO_3 und 600 g Vitriolöl (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 144). Man lässt einige Stunden stehen und gießt dann auf Eis. — Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol u. s. w. Flüchtig mit Wasserdampf. Mit Aceton (+ Natronlauge) entsteht sofort Dibromindigo.

Cyanbenzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO} = \text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$. a. m-Aldehyd. *B.* Bei 16 bis 17stündigem Kochen von (8 g) m-Cyanbenzylchlorid mit einer Lösung von (16 g) Kupfernitrat, oder besser AgNO_3 in (160 ccm) Wasser (REINGLASS, *B.* 24, 2421). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 79–81°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Aether und CHCl_3 .

b. p-Aldehyd. *B.* Beim Kochen von p-Cyanbenzylchlorid mit Silbernitratlösung (REINGLASS, *B.* 24, 2422). Lange Nadeln. Schmelzp.: 96–98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 .

Aminobenzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$. a. **Aminobenzaldehyd**. *B.* Bei der Oxydation von o-Aminobenzaldoxim mit Eisenchloridlösung (GABRIEL, *B.* 15, 2004). Man erwärmt je 3 g o-Nitrobenzaldehyd mit 50 g Eisenvitriol und NH_3 kurze Zeit auf 90–100°

und destillirt das Produkt mit Wasser, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr gelb gefärbt sind. Aus dem Destillat wird durch NaCl der meiste Aminoaldehyd gefällt. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (FRIEDLÄNDER, *B.* 15, 2572; 17, 456). Man stellt aus rohem *o*-Nitrobenzaldehyd reines Anthranil (s. Bd. II, S. 1246) dar und behandelt dieses mit Eisenvitriol und NH_3 (FRIEDLÄNDER). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 39–40°. Nicht unzersetzt destillierbar; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Außerst löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Erhitzt man längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein bei 240° schmelzendes Kondensationsprodukt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Carbostyryl gebildet. Verwandelt sich, beim Aufbewahren über H_2SO_4 , schneller bei raschem Erhitzen, in eine gelbe, glasartige Masse, die in Alkohol und Aether löslich ist, bei 100° nicht schmilzt und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt. Von Mineralsäuren wird *o*-Aminobenzaldehyd in den Körper $C_{11}H_{12}N_2O_2$ umgewandelt. Versetzt man eine verdünnte, wässrige Lösung von *o*-Aminobenzaldehyd mit etwas Acetaldehyd und einem Tropfen Natronlauge, erwärmt kurze Zeit auf 40–50° und verjagt, nach dem Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 , den überschüssigen Aldehyd, so wird durch überschüssige Natronlauge Chinolin gefällt. $C_7H_7NO + C_6H_4O = C_9H_7N + 2H_2O$. Ganz analoge Kondensationen erfolgen mit anderen Aldehyden (als Acetaldehyd), mit Ketonen $CH_3.CO.R$ und Acetessigestern. Liefert, beim Erhitzen mit Malonsäure, β -Carbostyrylcarbonsäure $OH.C_6H_5.N.CO_2H$. Beim Erwärmen der Säurederivate mit NH_3 entstehen Basen $NH(C_6H_5O).C_6H_4.CHO + NH_3 = C_6H_5N_2 + 2H_2O$. Diese Basen werden durch CrO_3 (+ Eisessig) in Oxybasen umgewandelt (z. B. $C_6H_5N_2O$). — *o*-Aminobenzaldehyd bildet mit $HgCl_2$ ein in Nadeln krystallisierendes Additionsprodukt. — Die Verbindung mit $NaHSO_3$ krystallisirt in leicht löslichen Blättchen. — $(C_7H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Große, gelbe Prismen (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 457). Unzersetzt löslich in verdünnter HCl. Wird von Wasser zersetzt.

Acetylderivat. *D.* Durch sehr kurzes Erhitzen von *o*-Aminobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 456; vgl. *B.* 15, 2574). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 70–71°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entsteht β -Methylphenmiazin $C_9H_8N_2$.

***o*-Aminobenzylidenrhodaninsäure** s. S. 12.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.H$. *B.* Beim Versetzen einer konzentrierten, wässrigen Lösung von *o*-Aminobenzaldehyd mit verdünnter HCl. Das salzsaure Salz scheidet sich aus beim Verdunsten einer Lösung von Aminobenzaldehyd in Salzsäure (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 457). — Gelbe Flocken, die, bei vorsichtiger Behandlung mit Chloroform und Alkohol, in kleinen, fast farblosen Tafeln krystallisieren. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 188–189°; bei langsamem Erhitzen wird schon vorher ein amorphes Harz gebildet. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch konzentrierte HCl in Aminobenzaldehyd zurück verwandelt. Schwache Base: löst sich in Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. — $C_{14}H_{12}N_2O.HCl$. Dicke, ziegelrothe Prismen. Wird durch Wasser völlig zersetzt. — $(C_{14}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe, kugelige Aggregate (aus heisser, verdünnter Salzsäure).

Base $C_8H_8N_2O$. Siehe Basen $C_8H_8N_2$.

***o*-Benzaldehydmethylharnstoff** $C_9H_{10}N_2O_2 = COH.C_6H_4.NH.CO.NH.CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 2stündigem Erhitzen auf 100° des Silbersalzes der Säure $C_8H_6N_2SO_3$ (s. Benzylenpseudothioharnstoff) mit CH_3J (+ Holzgeist) (GABRIEL, POSNER, *B.* 28, 1057). — Prismen und Säulen (aus kochendem Wasser). Schmilzt, bei 170°, unter Zersetzung.

Aethoxalyl-*o*-Aminobenzaldehyd $C_{11}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NH.CO.CO_2.C_2H_5).CHO$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (1 Mol.) Aethoxalylsäurechlorid $C_2H_5O.CO_2.Cl$ in (2 Mol.) *o*-Aminobenzaldehyd, gelöst in Benzol (BISCHLER, LANG, *B.* 28, 291). — Seideglänzende, lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoyl-*o*-Aminobenzaldehyd $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4(NH.C_6H_5O).CHO$. *B.* Aus (2 Mol.) *o*-Aminobenzaldehyd, gelöst in Benzol, und (1 Mol.) Benzoylchlorid (BISCHLER, LANG, *B.* 28, 287). — Feine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 73–74°. Schwer löslich in heißem Ligroin, reichlich in Alkohol, Aether und Benzol.

***m*-Aminobenzaldehyd.** *B.* Beim Behandeln von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2044). — Gelb, amorph. Leicht löslich in Aether und Säuren. — $(C_7H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Verbindung $C_{23}H_{17}N_3O$. *B.* Beim Eingieffen einer Lösung von 2,5 g *m*-Nitrobenzaldehyd in 50 g heißem Alkohol, in eine heiße, mit NH_3 übersättigte Lösung von

30 g Eisenvitriol in 120 g Wasser (GABRIEL, *B.* 16, 1999). [Man filtrirt siedend heiß, krystallisirt die beim Abkühlen des Filtrates ausscheidende Verbindung aus Eisessig um, löst sie dann in HCl, fällt mit Natron aus und krystallisirt nochmals aus Eisessig um.] Beim Kochen einer Lösung von *m*-Aminobenzaldoxim mit salzsaurer Eisenchloridlösung. Man übersättigt mit Natron, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um (GABRIEL). — Gelblichweiße, verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Löslich in HCl. Versetzt man die Lösung in verdünnter HCl mit PtCl₄, so fällt das Platinsalz des *m*-Aminobenzaldehydes aus.

c. *p*-Aminobenzaldehyd. *B.* Aus der Lösung von *p*-Aminobenzaldoxim in Säuren scheiden sich bald dunkelrothe Nadeln oder eine blutrothe Gallerte ab. Man löst die Nadeln in heißem Wasser, setzt Natronlauge hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2002). — Zackige, flache Blättchen. Schmelzp.: 69,5–71,5°. Wandelt sich bald in eine isomere Modifikation um, löst sich dann nicht mehr in Wasser und schmilzt nicht bei 100°. Beide Modifikationen liefern, beim Kochen mit HCl, dasselbe in rothen Krystallen anschließende Hydrochlorid, das durch Wasser theilweise zerlegt wird.

Dimethylaminobenzaldehyd C₉H₁₁NO = N(CH₃)₂.C₆H₄.CHO. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylaminophenyltrichloräthylalkohol mit (4 Mol. alkoholischem Kali (BÖSSNECK, *B.* 19, 1520; 16, 366). N(CH₃)₂.C₆H₄.CH(CCl₃).OH = CHCl₃ + C₉H₁₁NO. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Tetramethylaminobenzhydrol mit Eisessig (WEIL, *B.* 27, 3317). — Blättchen. Schmelzp.: 73°. Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin entsteht Hexamethylenkanilin. Gibt, in nicht zu saurer Lösung, mit Benzidin in sehr verd. Lösungen nach einiger Zeit einen ziegelrothen Niederschlag (charakteristisch) (WEIL, *B.* 27, 3317).

Diäthylaminobenzaldehyd C₁₁H₁₅NO = N(C₂H₅)₂.C₆H₄.CHO. *B.* Beim Behandeln von Diäthylaminophenyltrichloräthylalkohol N(C₂H₅)₂.C₆H₄.CH(CCl₃).OH mit alkoholischem Kali (BÖSSNECK, *B.* 19, 396). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 41°.

Acetylaminobenzaldehyd C₉H₉NO₂ = NH(C₂H₃O).C₆H₄.CHO. *B.* Beim Behandeln des wasserlöslichen *p*-Aminobenzaldehydes mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2003). — Lange, glänzende Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 154,5–155°.

3,6-Dichlor-2-Aminobenzaldehyd C₇H₆Cl₂NO = NH₂.C₆H₂Cl₂.CHO. *B.* Beim Uebersättigen eines Gemisches aus 10 g Dichlornitrobenzaldehyd, 100 g Eisenvitriol und 1 l Wasser mit Ammoniak (GNEHM, *B.* 17, 754). Man destillirt den gebildeten Dichloraminobenzaldehyd mit Wasserdämpfen über und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol oder Ligroin um. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 77–78°. Wenig löslich in Wasser. Löst sich leicht in NaHSO₃ und wird daraus durch Säuren oder Alkalien gefällt. Reducirt sehr langsam ammoniakalische Silberlösung. Liefert, mit Aceton und Natronlauge, Dichlorethaldin.

p-Cyanbenzaldehyd C₈H₅NO = CN.C₆H₄.CHO. *B.* Aus *p*-Nitrobenzaldehyd (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 522). — Schmelzp.: 92°.

Trithiobenzaldehyd (C₇H₆S = C₆H₅.CHS)₃. Beim Einleiten von H₂S in eine Lösung von Benzaldehyd in alkoholischer Salzsäure entstehen β - und γ -Trithiobenzaldehyd (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2604). Man trennt die beiden Körper durch fraktionirte Krystallisation aus Benzol. Bei Abwesenheit von Säure entsteht nur α -Thiobenzaldehyd (*B.*, *FR.*).

a. α -Modifikation (C₇H₆S)₁₀ (?). *B.* Beim Einleiten von H₂S in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl (LAURENT, *A.* 38, 320; vgl. ROCHELEDER, *A.* 37, 348; BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1439). Beim Einleiten von H₂S in eine alkoholische Lösung von Hydrobenzamid (CADOURS, *J.* 1847/48, 590). — *D.* Man löst 50 g reinen Benzaldehyd in 300–400 ccm absolutem Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, mit Sodalösung gewaschen, dann in Benzol (oder CHCl₃) gelöst und mit Alkohol (oder Aether) gefällt (KLINGER, *B.* 9, 1895). — Weißes Pulver. Erweicht bei 83–85°. Zerfällt, bei 150°, in Stilben und Schwefel; bei 200° entsteht daneben Tetraphenylthiophen. Zerfällt, beim Erhitzen mit viel Kupfer, glatt in CuS und Stilben. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Setzt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat, um in Dithiobenzoësäure und Dibenzylsulfid (KLINGER, *B.* 15, 863). 3C₇H₆S + KHS = C₁₄H₁₄S₂ + C₇H₅S₂.K. Wird von Salpetersäure zu Schwefelsäure, Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt. Geht durch Behandeln mit Säurechloriden, durch wenig Jod oder durch Aethyljodid über in die β -Modifikation. — Verhalten: BÖRINGER, *B.* 12, 1056.

b. β -Trithiobenzaldehyd. *D.* Man fügt zu einer warmen, konzentrierten Benzol-lösung von (36 g) α -Trithiobenzaldehyd ($1\frac{1}{2}$ —1 g) in Benzol gelösten Jods. Es scheiden sich (nach 10—15 Minuten) Krystalle der Verbindung $3C_7H_6S + C_6H_6$ ab, die bei 135—140° das Benzol verlieren (KLINGER, *B.* 10, 1877). Beim Versetzen einer Lösung von α -Trithiobenzaldehyd in Benzol mit Jod (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2605). — Nadeln. Schmilzt bei 225—226° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Benzol oder $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit viel Kupferpulver, in CuS und Stilben. Krystallisirt, aus Thiophen, mit 1 Mol. Thiophen (WÖRNER, *B.* 29, 146).

c. γ -Modifikation. Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 166—167° (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2605). In $CHCl_3$ und Benzol viel leichter löslich als β -Thiobenzaldehyd, schwer löslich in Aether und Alkohol. Geht, beim Versetzen seiner Lösung in Benzol mit Jod, in β -Thiobenzaldehyd über.

Verbindung $2C_7H_6S.H_2S$. *B.* Entsteht, neben Dithiobenzoësäure und Benzyl-disulfid, bei der Einwirkung von (2 Mol.) alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf (1 Mol.) Benzylendichlorid (KLINGER, *B.* 15, 864). — Dickflüssig, roth. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von verdünnter HNO_3 zu Benzaldehyd und H_2SO_4 oxydirt.

Dibenzalsulfon $C_{14}H_{10}O_4S + 1\frac{1}{2}H_2O = (CHO.C_6H_4)_2SO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 175° von 1 Thl. Bis-1'-Dibromtolylsulfon $(CH_2Br.C_6H_4)_2SO_2$ mit 15 Thln. Wasser und etwas Kreide (GENRESSE, *Bl.* [3] 11, 505). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 179°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzylalkoholsulfon $(OH.CH_2.C_6H_4)_2SO_2$ und Benzoësulfon $(CO_2H.C_6H_4)_2SO_2$. — $C_{14}H_{10}SO_2 + 2NaHSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

p-Chlorthiobenzaldehyd $C_7H_5ClS = C_6H_4Cl.CHS$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von p-Chlorbenzaldehyd in absolutem Alkohol (BEILSTEIN, KUHLEBERG, *A.* 147, 353). — Bloss rosenrothes Pulver. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

Trithiobrombenzaldehyd $C_{21}H_{15}Br_3S_3$. a. *Trithio-o-Brombenzaldehyd* $(C_6H_4Br.CHS)_3$. 1. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat bei mehrstündigem Einleiten von H_2S und HCl-Gas in die gekühlte Lösung von o-Brombenzaldehyd in Alkohol (WÖRNER, *B.* 29, 153). Man kocht das ausgeschiedene Produkt mit Alkohol (+ 5—10% $CHCl_3$) aus, wobei nur das α -Derivat gelöst wird. — Krystallpulver (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 75°. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, wenig in Alkohol. Wird, durch wenig Jod, in das β -Derivat übergeführt.

2. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (WÖRNER). Aus dem α -Derivat, gelöst in wenig Benzol, und etwas Jod (W.). — Krystallisirt (aus Benzol) mit 1 Mol. C_6H_6 in Nadeln. Schmelzp.: 155°. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

b. *Trithio-p-Brombenzaldehyd*. 1. α -Derivat. *B.* Wie bei dem o-Bromderivat (WÖRNER, *B.* 29, 155). — Kleine Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 174°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

2. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (WÖRNER). Aus dem α -Derivat, mit wenig Jod (W.). — Krystallisirt (aus Benzol) mit 1 Mol. C_6H_6 in glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt: 203°. Schwer löslich in kaltem $CHCl_3$, Aceton und Benzol, unlöslich in Alkohol.

m-Nitrothiobenzaldehyd $C_7H_5NO_2S = C_6H_4(NO_2).CHS$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von m-Nitrobenzaldehyd (BERTAGNINI, *A.* 79, 269). — Graues Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt mit Ammoniak sofort in Schwefelammonium und Trinitrohydrobenzamid.

Nitrobenzylidendimethylsulfon $C_6H_{11}NS_2O_6 = C_6H_4(NO_2).CH(SO_2.CH_3)_2$.

a. m-Derivat. *B.* Bei der Oxydation von m-Nitrobenzylidendithioglykolsäure durch $KMnO_4$ (BONGARTZ, *B.* 21, 487). — Feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 178—179°.

b. p-Derivat. Feine Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 247—248° (BONGARTZ).

Nitrobenzylidendithioglykolsäure $C_{11}H_{11}NS_2O_6 = C_6H_4(NO_2).CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. a. o-Nitroderivat. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd und Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 479). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 122—123°.

b. m-Nitroderivat. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 129—130° (BONGARTZ).

c. p-Nitroderivat. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 161—162° (BONGARTZ).

Brombenzaldehydsulfinsäure $SO_2H.C_6H_4Br.CO_2H$ s. Bd. II, S. 1304.

m-Bittermandelölsulfonsäure $C_7H_6SO_4 = CHO.C_6H_4SO_3H$. *B.* Aus Bittermandelöl und Schwefelsäureanhydrid (ENGELHARDT, *J.* 1864, 350). Aus Bittermandelöl und (2 Mol.) rauchender Schwefelsäure bei höchstens 50° (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 150). — Sehr zerfließliche Krystalle. — Oxydirt sich nicht an der Luft, wird aber durch HNO_3 zu m-Sulfobenzoësäure oxydirt. Mit KCN entsteht Benzoëindisulfonsäure, welche (von HNO_3) zu Benzildisulfonsäure oxydirt wird. — $Na.C_7H_5SO_4$. Warzen (KAFKA, *B.* 24, 791). — $Mg(C_7H_5SO_4)_2$ (bei 170°). Schöne Krystalle. — $Ba.A_2$ (bei 170°). Warzen.

p-Brombenzaldehyd-m-Sulfonsäure $C_7H_5BrSO_4 = SO_3H.C_6H_4Br.CHO$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von (7 g) p-Brombenzaldehyd mit (50 g) rauchender Schwefelsäure (von 18%) auf 150° (SCHÖPFER, *B.* 24, 3783). — $Ba(C_7H_4BrSO_4)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Benzaliminodisulfonsäure $C_7H_9NS_2O_6 = C_6H_5.CH(SO_3H).NH.SO_3H$. *B.* Das Salz $C_7H_9NS_2O_6.Na_2 + 3H_2O$ entsteht beim Vermischen von 1 Thl. reinem Benzaloxim mit 10 Thln. einer Natriumdisulfidflösung (von 30%) (PECHMANN, *B.* 20, 2541). — Das Salz krystallisirt in Nadelchen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol. Verdünnte Säuren und Soda wirken, in der Kälte, nur langsam ein; beim Erwärmen (durch Natronlauge, schon in der Kälte) erfolgt Spaltung nach der Gleichung: $C_7H_7NS_2O_6.Na_2 + 2H_2O = C_6H_5.CHO + Na_2SO_4 + (NH_4)HSO_3$.

Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure s. S. 12.

Selenbenzaldehyd (Benzylidenselenid) $C_7H_6Se = C_6H_5.CHSe$. *B.* Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und einer alkoholischen Lösung von Selenkalium (COLE, *B.* 8, 1165). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ammoniak, sowie ein Gemenge von Blausäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung auf Selenbenzaldehyd.

Ammoniakderivate des Bittermandelöls. 1. **Hydrobenzamid** $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH)_3N_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf reines Bittermandelöl (LAURENT, *A.* 21, 130), auf Benzylidenacetat $C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$ (WICKE, *A.* 102, 368) oder auf Benzylidenchlorid (ENGELHARDT, *A.* 110, 78). — *D.* Man übergießt blausäurefreies Bittermandelöl mit wässrigem Ammoniak, wäscht die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und Aether und krystallisirt sie aus Alkohol um. Erwärmen des Gemenges beschleunigt die Bildung der Verbindung (ROCHLEDER, *A.* 41, 89). — Große Krystalle werden erhalten, wenn man Bittermandelöl mit dem gleichen Volumen Aether und concentrirtem, wässrigem Ammoniak mischt und längere Zeit stehen lässt (EKMAN, *A.* 112, 175). — Rhombenoktaëder. Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmeckt schwach süß. Geht, bei mehrstündigem Erhitzen auf 120–130°, in das isomere Amarin über. Bei der trockenen Destillation entsteht Lophin. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Alkohol, in Ammoniak und Bittermandelöl. Dieselbe Zersetzung findet, schon in der Kälte, durch Mineralsäuren statt. Mit Schwefelwasserstoff entsteht C_7H_6S . Beim Kochen mit wässrigem Kali geht Hydrobenzamid in Amarin über; beim Kochen mit alkoholischem Kali wird nur wenig NH_3 und Bittermandelöl entwickelt. Beim Schmelzen mit festem Aetzkali entsteht Lophin, neben etwas Benzoësäure (RAU, *B.* 14, 444; vgl. ROCHLEDER, *A.* 41, 93). Trocknes Hydrobenzamid nimmt direkt (2 Atome) Chlor auf. Es verbindet sich mit 2 Mol. wasserfreier Blausäure zu einem Diiminodinitril $C_{21}H_{18}N_2.2HCN$. Versetzt man eine ätherische Lösung von Hydrobenzamid bloß mit 1 Mol. HCN, leitet HCl ein und kocht das gefällte Produkt mit Salzsäure, so entsteht ein Salz $C_{15}H_{11}N_2O.HCl$. Beim Zusammenreiben mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht Benzaloxim. Hydrobenzamid verbindet sich mit Aethyljodid. Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol wird das Bittermandelöldoppelsalz $C_7H_6O.(NH_4)HSO_3$ ausgefällt, während Benzylidendiäthyläther gelöst bleibt (OTTO, *A.* 112, 305). Mit Natriumamalgam (von 3%) und absolutem Alkohol entsteht zunächst eine Base $C_{21}H_{22}N_2$ (?); beim Operiren in der Hitze erfolgt Spaltung in Benzylamin und Dibenzylamin (O. FISCHER, *B.* 19, 748; *A.* 241, 329). Liefert, beim Erhitzen, mit Aminen, unter Austritt von Ammoniak, Benzylidenderivate (LACHOWICZ, *M.* 9, 695). $(C_6H_5.CH)_3N_2 + 3H_2NR = 2NH_3 + 3C_6H_5.CH:N.R$ oder $(C_6H_5.CH)_3N_2 + 6HN:\overset{||}{R} = 2NH_3 + 3C_6H_5.CH:(N:\overset{||}{R})_2$.

Hydrobenzamid-Dijodäthylat $C_{21}H_{18}N_2.(C_2H_5.J)_2$. *B.* Erhitzt man Hydrobenzamid mit etwas mehr als (2 Mol.) Aethyljodid auf 80–100°, so scheidet sich etwas jodwasserstoffsäures Amarin aus, während zugleich das Jodür $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5.J)_2$ entsteht. Man löst das Produkt in Alkohol und fällt das Jodür durch Wasser aus (BORONIX, *A.* 110, 79). — Das freie Diäthylhydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2O$ wird aus dem Jodür durch Silber-, Bleioxyd, aber auch durch Kali abgeschieden. Es ist ein weiches, zähes Harz, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt alkalisch.

Aethyljodid wirkt darauf nicht ein. — $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2J_2$. Zähes Harz. Unlöslich in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Hydrobenzamid und Salzsäure. Trockenes Hydrobenzamid absorbiert Salzsäuregas unter Wärmeentwicklung. Hierbei tritt Zersetzung ein, und es verflüchtigt sich langsam eine stickstofffreie, organische Substanz. Behandelt man das Produkt mit Wasser, so zerfällt es in Salmiak und Bittermandelöl. Von absolutem Alkohol wird es in Salmiak und Benzylidendiäthyläther zerlegt (EKMAN, A. 112, 151; vgl. LIEKE, A. 112, 303).

Erhitzt man das mit HCl gesättigte Hydrobenzamid auf 160–230°, so destillieren Benzonitril und Benzylchlorid über. Der Rückstand hinterlässt, beim Behandeln mit kaltem Alkohol, ein Gemenge der beiden isomeren Basen $C_{21}H_{16}N_2$. Vom Alkohol gelöst werden Amarin (?), zwei isomere Basen $C_{21}H_{20}N_2$ und eine ölige Base $C_{14}H_{12}N_2$ (EKMAN; KÜHN, A. 122, 308).

Basen $C_{21}H_{20}N_2 = (C_6H_6)_2N_2 \cdot H(CH_2 \cdot C_6H_5)$ (?). D. Der alkoholische Auszug des erhitzten salzsauren Hydrobenzamid wird verdunstet und liefert zunächst noch einige warzige Aggregate der isomeren Lophine $C_{21}H_{16}N_2$, denen Amarin beigemischt ist. Die Mutterlauge fällt man mit Kali und entzieht dem öligen Niederschlag, durch Auskochen mit Wasser, das mitgefällte Benzamid. Die ungelösten Basen nimmt man in Alkohol auf und erhält durch Füllen mit Oxalsäure zunächst das Salz der α -Modifikation der Base $C_{21}H_{20}N_2$. Das Filtrat wird mit Kalk behandelt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol krystallisiert. Hierbei scheidet sich zunächst β - $C_{21}H_{20}N_2$ aus, gelöst bleibt die Base $C_{14}H_{12}N_2$ (KÜHN).

a. α -Base. Schmelzp.: 110°. — $(C_{21}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$. Mikroskopische, monokline Prismen, kaum löslich in Weingeist. — Oxalat $C_{21}H_{20}N_2 \cdot C_2H_3O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 200°.

b. β -Base. Nadeln. Schmelzp.: 190° (K.), 200° (E.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{21}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Großkörniges, gelbes Pulver.

Base $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot N(CH \cdot C_6H_5)$ (?). Oelig. — $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl$. Große, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 220°. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Hydrobenzamid und Chlor. Hydrobenzamid nimmt direkt (2 Atome) trockenes Chlorgas auf und schmilzt dabei zu einer gelben Flüssigkeit. Durch Wasser wird die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ zersetzt in Salmiak, HCl, Benzonitril und Bittermandelöl (MÜLLER, A. 111, 144). Erhitzt man die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ auf 180–200°, so entweicht HCl und es destilliert Chlorhydrobenzamid $C_{21}H_{17}ClN_2$ über. Zurück bleibt ein Rückstand (R., s. unten), der aus mehreren Körpern besteht.

Chlorhydrobenzamid $C_{21}H_{17}ClN_2$ (?) ist flüssig, siedet konstant bei 186°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Von Wasser wird es langsam verändert unter Bildung von HCl. — Offenbar ist dieser Körper nichts als ein Gemenge von Benzonitril und Benzylchlorid. Nach M. riecht der Körper nach Benzonitril, und sein Dampf reizt die Augen heftig (Eigenschaft des Benzylchlorids). $C_{21}H_{17}ClN_2 = 2C_6H_5 \cdot CN + C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. Von Salpeterschwefelsäure wird Chlorhydrobenzamid in Nitrobenzonitril übergeführt.

Behandelt man die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ mit wasserfreiem Aether, so wird Salmiak abgeschieden, und in den Aether gehen Benzonitril und ein isomeres, flüssiges, bei 183° siedendes Chlorhydrobenzamid (?) über. Letzteres soll sich von dem obigen Chlorhydrobenzamid dadurch unterscheiden, dass es durch Wasser, nach kurzer Zeit, in Benzonitril und Bittermandelöl zerfällt.

Rückstand R. (s. oben). Derselbe giebt an siedendes Wasser das salzsaure Salz einer Base $C_{28}H_{23}ClN_2$ ab. Durch Aether wird dann ein Körper $C_{28}H_{21}N_3$ ausgezogen; zurück bleibt das in Alkohol lösliche Salz $C_{28}H_{23}N_3 \cdot HCl$.

Base $C_{28}H_{23}N_3$. Kleine Nadeln (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{28}H_{23}N_3 \cdot HCl + 2H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. — $(C_{28}H_{23}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Base $C_{28}H_{23}ClN_2$. Das salzsaure Salz $C_{28}H_{23}ClN_2 \cdot HCl + H_2O$ bildet körnige Krystalle. Ammoniak fällt daraus die freie Base, welche (aus Alkohol) in Nadeln krystallisiert und der Formel $C_{28}H_{21}N_3$ entspricht. — $(C_{28}H_{23}ClN_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$. Feine Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Sublimiert unzersetzt bei 300°.

m-Trinitrohydrobenzamid $C_{21}H_{15}N_6O_6 = N_3(C_6H_5 \cdot NO_2)_3$. B. Bei mehrtägigem Stehen von m-Nitrobenzaldehyd mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak in der Kälte (BERTAONNI, A. 79, 272). — Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kochendem Alkohol. Scheidet sich aus letzterem in feinen Flocken ab, die aus sehr dünnen Nadeln zusammengesetzt sind. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Alkohol, in Nitrobenzaldehyd

und Ammoniak; diese Zersetzung erfolgt augenblicklich, sobald dem Alkohol eine Spur Säure zugesetzt wird.



A. 211, 217). *B.* Aus Hydrobenzamid: durch Erhitzen auf 120–130° (BERTAGNINI, A. 88, 127) oder durch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge (FOWNES, A. 54, 364). Entsteht, neben Lophin, beim Erhitzen von Bittermandelölammoniumdisulfid mit Kalkhydrat (GÖSSMANN, A. 93, 329). Wurde von LAURENT *Ber. Jahrb.* 25, 538) durch direktes Behandeln von Bittermandelöl mit Alkohol und Ammoniak erhalten. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzol und Bittermandelöl mit NH_3 (RADZISZEWSKI, B. 15, 1495). $C_{14}H_{12}O_2 + C_7H_6O + 2NH_3 = C_{21}H_{18}N_2 + 3H_2O$. — *D.* Man erhitzt Hydrobenzamid 3–4 Stunden lang auf 130°, löst das Produkt in heißem Alkohol und neutralisiert heiß mit Salzsäure. Das ausgeschiedene salzsaure Amarin presst man ab, löst es in heißem Alkohol und fällt mit NH_3 . Das freie Amarin wird wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen, dann in verdünnter Essigsäure gelöst, mit NH_3 ausgefällt und endlich aus Alkohol oder Aether umkrystallisiert (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 296). — Säulen (aus Weingeist). Schmelzpt.: 100°. Wandelt sich, bei längerem Sieden mit Wasser, in eine bei 126° schmelzende Modifikation um (CLAUS, B. 18, 1678). Dieselbe verändert, durch Erwärmen auf 110°, ihren Schmelzpunkt nicht. Wird sie aber aus Aether umkrystallisiert, so schmilzt sie wieder bei 100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Anfangs fast geschmacklos, dann schwach bitter schmeckend. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure, erst Lophin und dann Benzoësäure. Beim Erhitzen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,13) auf 200° entstehen Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und zwei indifferente, krystallisierte gelbe Körper, von denen der eine $C_{28}H_{27}N_3O_8$ (?) bei 142° schmilzt und beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge: Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und Azobenzoësäure liefert (CLAUS, B. 15, 2331). Bei der Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Amarin entsteht Dibenzylidenstilbendiamin $C_{14}H_{12}(NH \cdot C_7H_6)_2$. Verbindet sich direkt mit Säurechloriden. Die Salze sind meist schwer löslich; sie schmecken intensiv bitter. — $C_{21}H_{17}N_2 \cdot Ag$. Wird als Krystallpulver erhalten beim Eingießen einer alkoholischen Amarinlösung in eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniak (CLAUS, ELBS, B. 16, 1272; CLAUS, KOHLSTOCK, B. 18, 1849). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzpunkt: 218°. Zerfällt, beim Erhitzen, fast glatt in Silber und Lophin. Spurenweise löslich in $CHCl_3$ und in Ammoniak. Verbindet sich direkt mit Alkylbromiden. — $(C_{21}H_{18}N_2)_2 \cdot AgNO_3 + H_2O$. Glänzende Prismen, erhalten bei 3–4 wöchentlichem Stehen einer alkoholisch-wässrigen Lösung von Amarin und $AgNO_3$ (CLAUS, KOHLSTOCK). Schmelzpt.: 175°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{21}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $(C_{21}H_{18}N_2) \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (GÖSSMANN). — $C_{21}H_{18}N_2 \cdot HJ$. Entsteht beim Erhitzen von Hydrobenzamid oder Amarin mit Aethyljodid auf 80–100° (BORODIN, A. 110, 79). — Lange Nadeln. — $C_{21}H_{18}N_2 \cdot NHO_3$ (FOWNES). *D.* Man erwärmt 1 Thl. Amarin mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf 65–68° bis zum Schmelzen, lässt dann erkalten und gießt in Eiswasser (CLAUS, WITT, B. 18, 1671). — Grofse, glasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 165°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser. — $(C_{21}H_{18}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (GROTH, A. 152, 122). — $(C_{21}H_{18}N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (FISCHER, TROSCHE, B. 13, 708).

Nitrosoamarin $C_{21}H_{17}(NO)N_2$. *D.* Man versetzt eine heifse, alkoholische, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung eines Amarinsalzes mit einer konzentrierten, heifsen, wässrigen Lösung eines Alkalinitrites, lässt einige Zeit stehen, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisiert ihn aus Alkohol um (BORODIN, B. 8, 934). — Schiefe, rhombische Tafeln. Zersetzt sich bei 149–150° unter Bildung von Lophin. Unlöslich in Wasser. Löslich in 30 Thln. Alkohol (von 95%) bei Siedehitze und in 280 Thln. bei 20°; löslich in 140 Thln. Aether bei 20°. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali treten NH_3 und Lophin auf. Beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Säure (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) tritt lebhaftere Reaktion ein: es entweichen Stickstoff, Aethylnitrit, und man erhält Amarin.

Nitroamarin $C_{21}H_{17}N_3O_3 = C_{21}H_{17}(NO_2)N_2$. *B.* Man erhält das Nitrat $C_{21}H_{17}N_3O_2 \cdot HNO_3$ beim Uebergiefien von Amarin mit gut gekühlter, rauchender Salpetersäure (WITT, B. 18, 1677). — Das Nitrat krystallisiert (aus Eisessig) in Nadelchen, die sich bei 134° zersetzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitroamarin $C_{21}H_{16}N_4O_4 = C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2$. *B.* Siehe das Nitrat (CLAUS, WITT, B. 18, 1672). — Pulver. Sehr unbeständig; oxydirt sich rasch an der Luft. Liefert, bei der Oxydation (durch CrO_3 oder durch HNO_3), Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure.

Zersetzt sich bei 120° , ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. — $C_{21}H_{16}N_4O_4 \cdot HCl$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 214° . — $(C_{21}H_{16}N_4O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Röthlichgelber Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich gegen 220° , ohne zu schmelzen. — $C_{21}H_{16}N_4O_4 \cdot HNO_3$. *D.* Man erwärmt 1 Thl. Amarinnitrat mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure rasch auf $55-60^\circ$, unterhält diese Temperatur 15–20 Minuten lang und fällt dann mit Eiswasser. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 170° .

Trinitroamarin $C_{21}H_{16}N_5O_6$. *B.* Trinitrohydrobenzamid geht, beim Erhitzen auf $125-150^\circ$ oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge, in das isomere Trinitroamarin über (BERTAONINI). — Kleine Warzen (aus Alkohol). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in kochendem, starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Die Salze sind wenig löslich; sie schmecken stark bitter. — $C_{21}H_{16}N_5O_6 \cdot HCl$. Nadeln. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Diaminoamarin $C_{21}H_{20}N_4 = C_{21}H_{16}N_2(NH_2)_2$. *B.* Aus Dinitroamarin mit Zinn und Salzsäure (CLAUS, WITT, *B.* 18, 1675). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{21}H_{20}N_4 \cdot 3HCl$. Nadeln. Löslich in Salzsäure und in siedendem Alkohol, unlöslich in Eisessig. — $(C_{21}H_{20}N_4 \cdot 3HCl)_2 \cdot 3PtCl_4$. Amorphe, gelbe Masse. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure.

Methylamarin $C_{22}H_{20}N_2 = C_{21}H_{17}(CH_3)N_2$. *B.* Das Hydrojodid $C_{21}H_{17}(CH_3)N_2 \cdot HJ$ entsteht bei mehrtägigem Stehen von Amarin mit Methyljodid und Aether (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1418). Es bildet kleine Krystalle, die sich sehr schwer in heifsem Wasser, aber ziemlich leicht in heifsem Alkohol lösen. Ammoniak ist ohne Einwirkung auf das Hydrojodid, aber alkoholisches Kali scheidet leicht das freie Methylamarin ab. Dieses krystallisirt aus Aether; schmilzt bei 184° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079) und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $(Ag \cdot C_{21}H_{17}N_2) \cdot CH_3J$. *B.* Aus Amarinsilber, CH_3J und Aether oder Benzol, in der Kälte (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3077). — Pulver. Schmelzp.: 173° . Unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$.

Dimethylamarin $C_{23}H_{22}N_2 = C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2$. *B.* Das Jodid $C_{21}H_{17}(CH_3)_2N_2 \cdot J$ entsteht beim Erhitzen von Amarin mit Methyljodid (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1420). Entsteht auch aus Methylamarin und CH_3J (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079). — Das Jodid krystallisirt (aus Alkohol) in Pyramiden. Schmelzp.: 246° . Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Bleibt beim Kochen mit Ammoniak unverändert. Liefert mit alkoholischem Kali leicht das freie Dimethylamarin, das aus Alkohol in großen, monoklinen Prismen krystallisirt und bei 146° schmilzt. Seine Salze sind meist wenig löslich in Wasser. Es verbindet sich mit HJ zu einem isomeren Hydrojodid $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 \cdot HJ$, das zwar dieselbe Löslichkeit zeigt, wie das obige Jodid, aber durch NH_3 , schon in der Kälte, zerlegt wird unter Abscheidung freien Dimethylamarins. Beim Kochen von Dimethylamarin mit Benzylchlorid entstehen Hydrodimethylamarinmethylchlorid und Hydromethylbenzylamarin. — $[C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Aethylamarin. Die Verbindung $(Ag \cdot C_{21}H_{17}N_2) \cdot C_2H_5J$ entsteht aus Amarinsilber, C_2H_5J und Benzol bei $50-60^\circ$ (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079). Sie bildet ein Pulver, das bei 115° schmilzt. Beim Verdunsten der Benzollösung von dieser Verbindung hinterbleibt Aethylamarin $C_{21}H_{17}N_2 \cdot C_2H_5$, das (aus Aether) in silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Schmelzp.: 163° . Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Aethyljodid die Verbindung $C_{21}H_{17}N_2(C_2H_5)_2J$, die, aus Alkohol, in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 267° schmilzt.

Diäthylamarin $C_{25}H_{26}N_2 = C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Amarin mit etwas mehr als 1 Mol. Aethyljodid auf $80-100^\circ$ (BORODIN, *A.* 110, 82). Das Produkt wird in heifsem 60procentigem Alkohol gelöst. Die Lösung liefert, beim freiwilligen Verdunsten, zunächst Krystalle von jodwasserstoffsäurem Amarin, dann von Diäthylamarin-salz. — Schiefrrhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: $110-115^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Aethyljodid verbindet sich mit Diäthylamarin bei $80-100^\circ$ und liefert ein harziges Jodid, aus dem eine krystallisirbare Base abgeschieden werden kann. Diese schmilzt bei etwa 90° und verbindet sich abermals mit Aethyljodid. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2 \cdot HCl$. Dicke, schiefrrhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol, reichlich löslich in Wasser. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2 \cdot HJ$. Große Krystalle. Schmelzp.: $200-210^\circ$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Propylamarin. Die Verbindung $(Ag \cdot C_{21}H_{17}N_2) \cdot C_3H_7Br$ entsteht, aus Amarinsilber, Propylbromid und Alkohol bei 100° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 140° . Leicht löslich in heifsem Alkohol und $CHCl_3$.

Benzylamarin $C_{28}H_{24}N_2 = C_{21}H_{17}N_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid $C_{21}H_{17}(C_6H_5)N_2 \cdot HCl$ entsteht beim Stehen von Amarin mit Benzylchlorid und Aether, in der Kälte (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1418). — Pulver. Das freie Benzylamarin erhält man durch Erhitzen von Amarinsilber mit Benzylchlorid auf 100° (CLAUS, ELBS, *B.* 16, 1273). Man stellt ein Salz des Benzylamarins dar, schüttelt die Lösung desselben in Wasser mit Aether aus und fällt dann mit Alkali (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1851). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $123-124^\circ$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Das Chromat liefert, beim Kochen mit Eisessig, Benzoësäure. — $(Ag \cdot C_{21}H_{17}N_2) \cdot C_7H_7Cl$. *B.* Aus Amarinsilber, Benzylchlorid und Benzol bei 100° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079). — Schmelzpt.: 250° . — $C_{28}H_{24}N_2 \cdot HCl$. Krusten, Sehr wenig löslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Alkohol (CL., K.). — $(C_{28}H_{24}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$. Goldgelb, krystallinisch. Wird bei 120° wasserfrei. — $(C_{28}H_{24}N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Krystallpulver. Schmelzpt.: 90° . — Oxalat $(C_{28}H_{24}N_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Schmelzpt.: 240° . Kaum löslich in Wasser und Aether, schwer in Alkohol.

Benzylamarinmethyljodid $C_{28}H_{24}N_2 \cdot CH_3J$. Kleine Nadeln. Schmelzpt.: 130° (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1855).

Benzylamarinäthyljodid $C_{28}H_{24}N_2 \cdot C_2H_5J$. *B.* Durch Kochen von Benzylamarin mit C_2H_5J und Alkohol (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1854). — Glänzende, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 182° . Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{28}H_{24}N_2 \cdot C_2H_5Cl$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 125° . Unlöslich in Wasser und Aether. — $(C_{28}H_{24}N_2 \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 152° zu einem braunen Oele.

Aethylbenzylamarin $C_{30}H_{28}N_2 = C_{21}H_{16}(C_7H_7 \cdot C_2H_5)N_2$. *B.* Beim Kochen von Benzylamarinäthyljodid mit alkoholischem Kali (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1855). — Dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 135° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_{30}H_{28}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Rothgelb. Schmelzpt.: 135° . In Alkohol löslicher als das isomere Salz $(C_{28}H_{24}N_2 \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$.

Dibenzylamarin $C_{36}H_{30}N_2 = C_{21}H_{16}N_2 \cdot (CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 \cdot HCl$ entsteht beim Kochen von Amarin mit Benzylchlorid und Alkohol (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1420). Entsteht auch beim Kochen von Benzylamarin mit Benzylchlorid und Alkohol (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1853). — Das freie Benzylamarin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzpt.: $139-140^\circ$. Bleibt beim Kochen mit Benzylchlorid unverändert. Liefert, beim Kochen mit Aethyljodid, die Dibenzylamarinsalze $C_{36}H_{30}N_2 \cdot HJ$ und $C_{35}H_{30}N_2 \cdot HJ \cdot J_2$ (CLAUS, *B.* 15, 2329). Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht oxydirt, beim Erhitzen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,13) auf 200° entstehen Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und zwei gelbe, krystallisirte, indifferente Verbindungen, welche auch bei der Oxydation von Amarin (mit HNO_3) erhalten werden (CLAUS). — $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 \cdot HCl$. Das Produkt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarin krystallisirt (aus Alkohol) undeutlich. Schmelzpt.: 45° (CL., K., *B.* 18, 1853). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. Wird von NH_3 nicht angegriffen. Aus der alkoholischen Lösung fällt $PtCl_4$ das hellgelbe Salz $[C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, das bei $150-160^\circ$, unter Bräunung, schmilzt. — Das freie Dibenzylamarin giebt mit HCl ein Salz $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 \cdot HCl$, das in Nadeln krystallisirt, bei $197-199^\circ$ schmilzt, durch NH_3 zersetzt wird und in Wasser viel löslicher ist als das erstere Hydrochlorid. — $C_{36}H_{30}N_2 \cdot HJ$. Tafeln (aus Alkohol oder $CHCl_3$), Schmelzpt.: 195° (CLAUS, *B.* 15, 2330). Kaum löslich in Wasser. — $C_{35}H_{30}N_2 \cdot HJ \cdot J_2$. Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Alkohol.

Acetylchloridamarin $C_{21}H_{18}N_2 \cdot C_2H_3OCl$. *D.* Man gießt (1 Mol.) Acetylchlorid in eine Lösung von Amarin in absolutem Aether (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 297). — Amorpher Niederschlag, sehr wenig löslich in Aether. Sehr unbeständig. Löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol, wandelt sich aber dabei sehr bald in Diacetylamarin um.

Diacetylamarin $C_{25}H_{22}N_2O_2 = C_{21}H_{16}N_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Scheidet sich bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Acetylchloridamarin in absolutem Alkohol ab (BAHRMANN). — Flockiger Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzpt.: 268° . Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. 1 Thl. löst sich in 14000 Thln. kochenden Alkohols. Wird von mäßig concentrirten Mineralsäuren und Alkalien nicht angegriffen.

Dicarboxäthylamarin $C_{27}H_{26}N_2O_4 = C_{21}H_{16}N_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Fällt neben salzsaurem Amarin aus beim Eintragen von (2 Mol.) Chlorameisenester in eine Lösung von (3 Mol.) Amarin in absolutem Aether (BAHRMANN). Man trennt beide Körper durch Alkohol. — Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol und daraus, beim Erkalten, sich fast völlig wieder ausscheidend. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, eine Base $C_{27}H_{27}N_3O_3$.

Base $C_{27}H_{27}N_3O_3 = C_{21}H_{16}N_2 \left\langle \begin{array}{l} CO_2.C_6H_5 \\ CO.NH(C_2H_5) \end{array} \right. (?)$. *B.* Beim Erhitzen von Dicarboxäthylamarin mit einer Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol auf 100° (BAHRMANN). Man erhitzt das Rohprodukt, zur Entfernung des Ammoniaks, lässt erkalten und verdunstet die filtrirte Lösung. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. $C_{27}H_{26}N_2O_4 + NH_3 = C_{27}H_{27}N_3O_3 + H_2O$. — Sehr kleine, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Außerst leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit concentrirter Kalilauge, aber nicht mit verdünnter. Reagirt alkalisch. — $C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl$. Stark glänzende Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol. — $(C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbige Krystalle.

Benzoylchloridamarin $C_{21}H_{18}N_2.C_7H_5OCl$. *B.* Wird als undeutlich krystallinischer Niederschlag erhalten beim Eintropfen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Amarin in absolutem Aether (BAHRMANN).

Verbindung $C_{30}H_{26}N_2O_2 = C_{21}H_{16}N_2(C_7H_5O,OC_2H_5)$ (?). *B.* Beim Eintropfen von (1 Mol.) Benzoylchlorid in eine Lösung von Amarin in absolutem Alkohol (BAHRMANN). — Kleine Nadeln. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in verdünnten Säuren und Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar.

Identisch mit Dibenzoylamarin (s. u.) (?).

Benzoylamarin $C_{28}H_{22}N_2O = C_{21}H_{17}N_2.C_7H_5O$. *B.* Beim Kochen von Amarin Silber mit Benzoylchlorid und Benzol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3081). — Wasserhelle Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 180° . Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{28}H_{22}N_2O.HCl$. Schmelzp.: 302° . Fast unlöslich in Aether. — $(C_{28}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 192° . Unlöslich in Aether; wird durch kalten Alkohol leicht zersetzt. — $(C_{28}H_{22}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7$. Rothgelber, körniger Niederschlag. Löst sich leicht in kaltem Alkohol, dabei aber Lophin abscheidend. — Acetat $C_{28}H_{22}N_2O.C_2H_4O_2$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 320° . Unlöslich in Wasser und Aether.

Jodmethylat $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O).CH_3J$. Krystalle. Schmelzp.: 318° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). Unzersetzt löslich in heißem Alkohol.

Jodäthylat $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O).C_2H_5J$. Schmelzp.: 354° (CL., SCH.).

Chlorbenzoylat $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O) + C_6H_5.CH_2Cl$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzoylamarin mit Benzoylchlorid und Benzol, in der Kälte (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3083). — Kleine, klare Rhomboëder. Schmelzp.: 351° . Unlöslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer löslich in $CHCl_3$. Krystallisirt unzersetzt aus Alkohol. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Benzylbenzoylamarin.

Benzylbenzoylamarin $C_{21}H_{16}N_2(C_7H_7, C_7H_5O)$. *B.* Beim Kochen von Benzoylamarinbenzoylchlorid mit alkoholischem Kali (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). — Pulver. Unlöslich in verdünnter HCl , in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Benzylamarinbenzoylchlorid $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_7).C_7H_5OCl$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzylamarin mit Benzoylchlorid und Benzol, in der Kälte (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). — Lange Nadeln. Schmelzp.: $340-350^\circ$. Unlöslich in Aether, wenig löslich in $CHCl_3$. Löst sich leicht in Alkohol, dabei in Benzoylbenzylamarin übergehend. Isomer mit dem Chlorbenzylat s. o.

Benzoylbenzylamarin $C_{21}H_{16}N_2(C_7H_5O, C_7H_7)$. *B.* Beim Kochen von Benzylamarinbenzoylchlorid mit Alkohol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). — Flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 318° . Unlöslich in verdünnten Säuren, in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Isomer mit der Verbindung s. o.

Benzoylamarinbenzoylchlorid $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O).C_7H_5OCl$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen, in der Kälte, von Benzylamarin mit Benzoylchlorid und Benzol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3082). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 312° . Sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und Ligroin, leicht in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, Dibenzoylamarin. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Benzoësäure und salzsaures Amarin.

Dibenzoylamarin $C_{35}H_{26}N_2O_2 = C_{21}H_{16}N_2(C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Kochen von Benzoylamarinbenzoylchlorid mit Alkohol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3083). — Pulver. Schmilzt oberhalb 366° . Unlöslich in verdünnten Säuren, in heißem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali oder mit viel Wasser, in Benzoësäure und Amarin.

Hydroamarin $C_{21}H_{20}N_2O$. **Hydrodimethylamarinmethylchlorid** $C_{24}H_{27}N_2ClO = C_{21}H_{16}N_2(CH_3)_2O.CH_2Cl$. *B.* Entsteht, neben Hydromethylbenzylamarin durch 12 bis 14 stündiges Kochen von Benzoylchlorid mit einer Lösung von Dimethylamarin (CLAUS, *B.*

15, 2326). $2C_{21}H_{16}N_2(CH_3)_2 + C_7H_7Cl + 2H_2O = C_{21}H_{16}N_2(CH_3)_2O.CH_3Cl + C_{21}H_{16}N_2O(CH_3)(C_7H_7)$. Man verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, wodurch das Salz $C_{21}H_{16}N_2ClO$ in Lösung geht, während Hydromethylbenzylamarin zurück bleibt. — Das Chlorid $C_{21}H_{16}N_2(CH_3)_2O.CH_3Cl$ krystallisirt (aus Alkohol) in feinen Nadeln. Schmelzpt.: 168° . Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, fast in jedem Verhältniß löslich in Wasser und $CHCl_3$. Wird von NH_3 nicht verändert, durch Kali wird aber Hydrotrimethylamarin abgeschieden. — $(C_{21}H_{16}N_2OCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Hochgelber Niederschlag. Schmilzt bei 244° , ohne sich aufzublähen. Leicht löslich in angesäuertem Wasser und Alkohol.

Hydrotrimethylamarin $C_{21}H_{26}N_2O = C_{21}H_{17}N_2(CH_3)_3O$. *D.* Durch Versetzen von Hydrodimethylamarinmethylchlorid mit kalter Kalilauge (CLAUS). — GroÙe, wasserhelle, diamantglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 155° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{24}H_{26}N_2O.HCl$. GroÙe, wasserhelle Krystalle. Schmelzpt.: 204° . Fast unlöslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer löslich in Wasser. Scheidet mit NH_3 freies Hydrotrimethylamarin ab. — $(C_{21}H_{26}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmilzt, unter Aufblähen, bei 195° .

Hydromethylbenzylamarin $C_{29}H_{28}N_2O = C_{21}H_{16}N_2O(CH_3)(CH_2.C_6H_5)$. *B.* Siehe Hydrodimethylamarinmethylchlorid (CLAUS). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 208° . Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$. — $C_{29}H_{28}N_2O.HCl + xH_2O$. GroÙe, durchsichtige Krystalle. Schmilzt bei 102° , verliert bei 105° das Krystallwasser und schmilzt dann wieder (wasserfrei) bei 205° . Ammoniak scheidet aus dem Salz die freie Base ab. — $(C_{29}H_{28}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegefärbte Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Verliert bei 125° das Krystallwasser und schmilzt bei 168° .

3. **Lophin (Triphenylimidazol)** $C_{21}H_{16}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot NH \\ C_6H_5 \cdot \ddot{C} \cdot N \end{matrix} \gg C \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Hydrobenzamid (LAURENT) oder Amarin (FOWNES, *A.* 54, 368). Beim Erhitzen von Bittermandelölammoniumsulfid mit Kalkhydrat (GÖSSMANN, *A.* 93, 329). Bei der Destillation von Di- und Tribenzylamin (BRUNNER, *A.* 151, 135). Beim Kochen einer Lösung von Amarin in Eisessig mit CrO_3 (E. FISCHER, TROSCHE, *B.* 13, 708). Kyaphenin zerfällt, beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in NH_3 und Lophin (RADZISZEWSKI, *B.* 15, 1493). $C_{21}H_{16}N_2 + 4H = NH_3 + C_{21}H_{16}N_2$. Beim Sättigen einer $40-50^\circ$ warmen, alkoholischen Lösung von Benzil und Bittermandelöl mit Ammoniakgas (RADZISZEWSKI). $C_{14}H_{10}O_2 + C_7H_6O + 2NH_3 = C_{21}H_{16}N_2 + 3H_2O$. — *D.* Man erhitzt Hydrobenzamid, wobei viel NH_3 , Wasserstoff und Toluol entweichen; daneben entstehen Stilben und Benzonitril. Ist die heftige Reaktion vorüber, so behandelt man den Retortenrückstand mit Aether und löst ihn dann in Essigsäure. Die Lösung wird durch Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (RADZISZEWSKI, *B.* 10, 70) — Feine Nadeln. Schmelzpt.: 275° (R.). Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 21° 0,88 Thle. und bei Siedehitze 2,72 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei $20-21^\circ$ 0,32 Thle. (EKMAN, *A.* 112, 176). Zerfällt, beim Erwärmen mit Eisessig und CrO_3 , glatt in Benzamid und Dibenzamid. Liefert, beim Erhitzen mit einem Gemisch aus 1 Thl. konzentriertester Jodwasserstoffsäure und 4 Thln. rauch. Salzsäure, unter Zusatz von etwas rothem Phosphor, auf 300° , Benzoölsäure (JAPP, *B.* 15, 2417). Uebergießt man Lophin mit alkoholischer Kalilösung, so tritt eine Lichtentwicklung ein, die bei 65° am stärksten ist, beim Sieden der Lösung aber verschwindet. Die Lichtentwicklung ist an die Gegenwart von Luft (Sauerstoff) geknüpft. Zugleich erleidet das Lophin eine sehr langsame, aber totale Zerlegung in NH_3 und Benzoölsäure (RADZISZEWSKI). Behandelt man Lophin, bei Luftabschluss, mit alkoholischem Kali, so wird Benzaldehyd gebildet (R.). — Lophin ist eine schwache Base. Die Salze geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. Sie sind in Wasser meist unlöslich, lösen sich jedoch in Alkohol.

Salze: ATRINSON, GÖSSMANN, *A.* 97, 283. — $C_{21}H_{16}N_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. *D.* Man versetzt eine alkoholische Lophinlösung mit Salzsäure. — Ist nach LAURENT und BRUNNER wasserfrei. Schmelzpt.: 155° (BRUNNER). — Leitet man trockenes Salzsäuregas über Lophin, so werden 2HCl absorbiert (BRUNNER). — $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Tafeln (LAURENT). Hält $5H_2O$ (BRUNNER). — $C_{21}H_{16}N_2.HJ$. Nadeln. Entsteht bei längerem Digeriren von Lophin mit Acetyljodid. — $C_{21}H_{16}N_2.NHO_3 + H_2O$ (LAURENT). — $C_{21}H_{16}N_2.AgNO_3$. GroÙe Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt, beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in die Verbindungen $2C_{21}H_{16}N_2.AgNO_3$ und $2C_{21}H_{16}N_2.3AgNO_3$.

Superbromid $C_{21}H_{16}N_2.Br_6.HBr$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Lophinhydrobromid mit Brom (E. FISCHER, TROSCHE, *B.* 13, 710). — Dunkelrothe, krystallinische

Masse. Außerst unbeständig. Verliert, schon bei gewöhnlicher Temperatur, das meiste Brom. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, unter Zersetzung.

Dinitrolophin $C_{21}H_{14}N_4O_4 = C_{21}H_{14}(NO_2)_2N_2$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von Lophin in höchst konzentrierter Salpetersäure (EKMAN, *A.* 112, 161). — Gelbe Flocken. Schmelzp.: 100°.

Trinitrolophin $C_{21}H_{13}N_5O_6 + 2H_2O = C_{21}H_{13}(NO_2)_3N_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Lophin mit Salpetersäure (LAURENT, *J. pr.* [2] 35, 459). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in Kalilauge. Sehr wenig löslich in kochendem Weingeist.

Diäthyllophin $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2 \cdot H_2O$. Erhitzt man Lophin mit überschüssigem Jodäthyl auf 100°, so krystallisiert etwas jodwasserstoffsäures Lophin aus. Die Mutterlauge hiervon giebt, auf Zusatz von Kalilauge, Krystalle des Hydrojodids $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2 \cdot HJ$. Dasselbe bildet mikroskopische Tafeln, löst sich in Wasser und Alkohol und scheidet mit $AgNO_3$ kein Jodsilber ab, wohl aber beim Behandeln mit Silberoxyd. Das freie Diäthyllophin ist nicht krystallisierbar. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2 \cdot HNO_3$. Fettglänzende Aggregate. Schmelzp.: 190° (KÜHN, *A.* 122, 326).

Benzyllophin $C_{28}H_{22}N_2 = C_{21}H_{15}N.N(CH_2 \cdot C_6H_5)$. *B.* Entsteht, neben dem Chlorbenzylat $C_{28}H_{22}N_2 \cdot C_7H_7Cl$, bei einstündigem Kochen von 10 g Lophin mit 20 g Benzylchlorid (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 39). Dieselben Körper entstehen, neben Tetraphenylazin $C_{28}H_{20}N_2$, bei 40stündigem Erhitzen auf 100° von 40 g Benzil mit 40 g Benzylamin und 16 g gepulvertem $ZnCl_2$ (J., D.). Man trennt das Benzyllophin von seinem Chlorbenzylat durch Aether. — Krystallisiert, aus konzentrierten, alkoholischen Lösungen, in Nadeln, aus verdünnten Lösungen in Tafeln. Schmelzp.: 165°. Unlöslich in verd. Säuren. Leicht löslich in Benzol. — $(C_{28}H_{22}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3C_2H_5 \cdot OH$. Große orangefarbene Prismen (aus absol. Alkohol).

Chlorbenzylat $C_{35}H_{29}N_2Cl = C_{21}H_{15}N.N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2Cl$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 36). Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in kochendem Alkohol. — $2C_{35}H_{29}N_2Cl + ZnCl_2$ (bei 100°). Schmelzp.: 248°. Krystallisiert aus Alkohol und Aether, mit 3 Mol. $(C_2H_5)_2O$, in oktaëdrischen Krystallen. — Beim Schütteln einer alkoholischen Lösung des Chlorbenzylates mit festem Kali, entsteht **Dibenzyllophiniumol** $C_{21}H_{15}N.N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$, das (aus Alkohol) in gelben Tafeln krystallisiert, bei 170° schmilzt, sich schwer (selbst in kochendem) Alkohol löst, aber leicht in kochendem Benzol. Beim Stehen der Benzollösung an der Luft entsteht Benzoesäure. — $C_{35}H_{29}N_2 \cdot NO_3$. *D.* Aus dem Chlorbenzylat $C_{35}H_{29}N_2Cl$ und $AgNO_3$. — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 208°. — **Benzoat** $C_{35}H_{29}N_2 \cdot OH + C_7H_6O_2$. Krystallpulver und Nadeln. Schmelzp.: 180°. — **Dibenzoat** $C_{35}H_{29}N_2 \cdot OH + 2C_7H_6O_2$. Krystallisiert aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_5OH , in Prismen. Krystallisiert, aus Benzol, in benzolhaltigen Nadeln. Schmelzp.: 175,5°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

Lophindisulfonsäure $C_{21}H_{11}N_2(SO_3H)_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Thl. Lophin mit 5 Thln. Vitriolöl auf 160–170° (E. FISCHER, TROSCHE, *B.* 13, 709). — Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 200° unverändert. Wird von Natriumamalgam unter Rückbildung von Lophin zersetzt. — $Na \cdot C_{21}H_{15}N_2S_2O_6 + 2H_2O$ (bei 100°). Wird aus der Lösung des neutralen Salzes, durch Essigsäure, in feinen, schwer löslichen Nadeln abgeschieden.

Isomeres Lophin $C_{21}H_{16}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Hydrobenzamid auf 230° (KÜHN, *A.* 122, 313). Man behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisiert das Ungelöste aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol um. Hierbei krystallisiert zunächst gewöhnliches Lophin und dann das isomere. — Nadeln. Schmelzp.: 170°. In kochendem Alkohol ungemein löslich. — $C_{21}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 160°. — $(C_{21}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, glänzender Niederschlag, kaum löslich in Weingeist.

p-Oxylophin $C_{21}H_{16}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot NH \\ C_6H_5 \cdot \ddot{C} \cdot N \end{matrix} \rangle C \cdot C_6H_4(OH)$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, p-Oxybenzaldehyd und konc., wässrigem Ammoniak (JAPP, ROBINSON, *B.* 15, 1269). — Büschelförmig gruppierte Nadeln. Schmilzt bei 254 bis 255° und nach dem Wiedererstarren bei 258–259°. Leicht löslich in heißer, verdünnter Natronlauge. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Lophin.

Acetat $C_{23}H_{18}N_2O_2 = C_{21}H_{15}N_2O \cdot C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 229° (J., R.).

4. Azobenzoilid $C_{42}H_{33}N_5$ (?). *B.* Blausäurefreies Bittermandelöl wird mit dem gleichen Volumen Ammoniak gemischt und die nach 3 Wochen abgeschiedene Masse mit Aether gewaschen (LAURENT, *A.* 38, 331). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

5. Dibenzoylimid $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CH:N.CH(OH).C_6H_5$ (?). *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl und mehrstündigem Stehen fällt Benzoylazotid $C_{15}H_{12}N_2$, gemengt mit einem Harze, aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol behandelt, wobei nur das Harz in Lösung geht. Man verdampft den Alkohol und kocht den harzigen Rückstand einige Stunden mit starker Kalilösung. Hierdurch wird das Harz hellroth. Es wird nun wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht (um Amarin auszuziehen) und dann mit Alkohol. Ungelöst bleibt Dibenzoylimid (ROBSON, *A.* 81, 122). $2C_6H_5O + NH_3 = C_{14}H_{13}NO + H_2O$. — Krystallpulver. Fast unlöslich in Aether, löslich in kochendem Holzgeist. Krystallisirt unverändert aus heisser Salzsäure, zersetzt sich aber damit bei längerem Kochen.

6. Benzalimid $C_{12}H_9N_3O_2$. *B.* Bei 4—6stündigem Kochen, am Kühler, von (1 Thl.) Benzaldehyd mit (2 Thln.) Ammoniumacetat (PINNER, *B.* 22, 1598). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 247°. Sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol. Unverändert löslich in Vitriolöl.

Acetylderivat $C_{14}H_{13}N_3O_3 = C_{12}H_9N_3O_2.C_2H_3O$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von (1 Thl. Benzalimid mit (1 Thl.) Natriumacetat und (12 Thln.) Essigsäureanhydrid (PINNER). — Kleine Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Aceton.

7. Körper $C_9H_9NO = C_6H_5.CH.N.CO.CH_3$ (?). *B.* Wurde einmal bei der Darstellung des Benzalimids (s. o.) erhalten (PINNER, *B.* 22, 1599). — Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Bittermandelöl, NH_3 und H_2S . Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit gelbem Schwefelammonium auf 230° entstehen Benzamid und benzoösaures Ammoniak (WILLGERODT, *B.* 21, 535).

Thiobenzaldin $C_7H_9NS_2$. *B.* Man versetzt 1 Vol. Bittermandelöl mit 1—2 Vol. Schwefelammonium und lässt einige Wochen stehen (LAURENT, *A.* 38, 323). $3C_7H_9O + 2H_2S + NH_3 = C_7H_9NS_2 + 3H_2O$. — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 125°. Löslich in 20—30 Thln. siedendem Aether. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Alkohol unter Entwicklung von H_2S . Alkoholisches Kali entwickelt, in der Siedehitze, Ammoniak.

Azobenzoylschwefelwasserstoff $C_{12}H_9N_4S_3$ (?). *B.* Bei 6monatlichem Stehen eines Gemenges von 1 Vol. rohem Bittermandelöl, 1 Vol. Schwefelammonium und 1 Vol. Ammoniak (LAURENT). Das Produkt wird durch Auskochen mit Aether gereinigt. — Mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol, etwas löslich in kochendem Aether. Wird durch Salzsäure nicht verändert.

Benzylideniminosulfonsäure $C_7H_7NSO_3 = C_6H_5.CH:N.SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 1¹, 1¹-Dichlortoluol $C_6H_5.CHCl_2$ mit Aminosulfonsäure $NH_2.SO_3H$ (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 25, 475). — Wird von Wasser, schon bei 0°, in Benzaldehyd und $NH_2.SO_3H$ zerlegt.

Bittermandelöl und Alkoholbasen. Benzylidenmethylamin $C_8H_9N = C_6H_5.CH:N.CH_3$. *B.* Durch Vermischen von Benzaldehyd mit Methylamin in konzentrierter, wässriger Lösung (ZAUNSCHIRM, *A.* 245, 281). — Flüssig. Siedet gegen 180°.

Benzylidenäthylamin $C_9H_{11}N = C_6H_5.CH:N.C_2H_5$. *B.* Wie bei Benzylidenmethylamin (ZAUNSCHIRM). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 195° bei 749 mm. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Säuren zerlegt. Beim Durchleiten durch ein dunkelroth glühendes Rohr entstehen Isochinolin C_9H_7N und Diisochinolin (?) $C_{18}H_{12}N_2$.

Benzylidenpropylamin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_3H_7$. Siedep.: 208—210° bei 744 mm (ZAUNSCHIRM, *A.* 245, 282).

Benzylidenisobutylamin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.CH:N.CH_2.CH(CH_3)_2$. Siedep.: 217—218° bei 753 mm (ZAUNSCHIRM).

Benzylidenisoamylamin $C_{13}H_{17}N = C_6H_5.CH:N.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Dickes Oel von kaum basischen Eigenschaften (SCHIFF, *A.* 140, 93).

Benzylidenisoundekylamin $C_{15}H_{19}N = C_9H_{19}.CH(CH_3).N:CH.C_6H_5$. Oel. Siedep.: 197—198° bei 17 mm (PONZIO, *G.* 29 [2] 280).

Dibenzylidenäthylendiamin $C_{16}H_{16}N_2 = (C_6H_5.CH:N)_2.C_2H_4$. *B.* Aus (2 Mol.) Benzaldehyd und (1 Mol.) Äthylendiamin bei 120° (MASON, *B.* 20, 270). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 53—54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird von verdünnten Säuren in Benzaldehyd und Äthylendiamin zerlegt.

Dibenzylidenpropylendiamin $C_{17}H_{18}N_2 = C_3H_6(N:CH.C_6H_5)_2$. Gelbliches Oel (STRACKE, *B.* 21, 2361). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol.

Dibenzylidendiaminopentamethylentetramin $C_{19}H_{22}N_8 = (CH_2)_5N_2(N:N:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diaminopentamethylentetramin (dargestellt durch Behandeln von Dinitropentamethylentetramin mit Natriumamalgam und Benzaldehyd (DUDEN, SCHARFF, *A.* 288, 233). — Lange, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226—227°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird von Alkalien nicht verändert, zerfällt aber beim Erwärmen mit Säuren, in Benzaldehyd, Formaldehyd NH_3 und N_2H_4 .

Benzylidenanilin $C_{13}H_{11}N = C_6H_5.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen gleicher Volume Anilin und reinem Bittermandelöl (LAURENT, GERHARD, *J.* 1850, 488). Wendet man salzsaures Anilin an und giebt $ZnCl_2$ hinzu, so entsteht Diaminotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Thiocarbanilid (SCHIFF, *A.* 148, 336). $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 6C_7H_6O = 6N(C_7H_5)(C_6H_5) + 2H_2O + 2CO_2 + H_2S + CS_2$. Beim Erwärmen von Nitrosophenylbenzylamin $C_6H_5.N(NO).CH_2.C_6H_5$ mit alkoholischer Salzsäure (O. FISCHER, *A.* 241, 331). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid mit Anilin (LACHOWICZ, *M.* 9, 696). Beim Erhitzen von 1 Thl. Diazobenzolbenzylamin mit 5 Thln. Paraffinöl (HEUSLER, *A.* 260, 237). $C_6H_5.N_2.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5 = C_{13}H_{11}N + C_6H_6 + N_2$. Beim Erhitzen von Carbanilino- β -Benzaloximbenzyläther mit alkoholischem NH_3 auf 100° (BECKMANN, *B.* 23, 3338). — Warzen (aus Aether), gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 48 bis 49° (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2029); 54° (MICHAËLIS, *B.* 24, 754). Siedet unzersetzt gegen 300° (HINSBERG, *B.* 20, 1587). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, Phenanthridin $C_{13}H_9N$. Zerfällt, beim Erwärmen mit Säuren, theilweise in Anilin und Bittermandelöl. Wird, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam zu Benzylanilin $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_5$ reducirt. Bildet kein Chloroplatinat (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 354). Beim Erwärmen von Benzylidenanilin mit Aethyljodid entsteht keine äthylirte Base (BORODIN, *A.* 111, 254; SCHIFF). — Das in Aether unlösliche Hydrochlorid bildet glänzende Nadeln, die von Wasser sofort in Anilin und Benzaldehyd zerlegt werden.

Erhitzt man Benzylidenanilin, im Rohr, auf 180—200°, so geht sie in eine **isomere Base** $C_{26}H_{22}N_2$ über, die in Alkohol weit löslicher und weniger krystallisirbar ist, als die ursprüngliche Substanz. Die Salze sind wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SCHIFF). — $(C_{26}H_{22}N_2.HCl).PtCl_4$.

Dibromid $C_{13}H_{11}N.Br_2$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 142° (HANTZSCH, *B.* 23, 2774). Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. Wird von NH_3 , Natriumäthylat u. s. w. in *p*-Bromanilin und Benzaldehyd zerlegt.

Benzyliden-m-Chloranilin $C_{13}H_{10}ClN = C_7H_6:N.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrobenzamid oder Benzaldehyd mit *m*-Chloranilin (LACHOWICZ, *M.* 9, 697). — Dickes Oel. Siedep.: 338°.

Benzylidendichloranilin $C_{13}H_9Cl_2N = C_7H_6:N.C_6H_3Cl_2$. Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84° (LACHOWICZ, *M.* 9, 697).

Benzylidennitranilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_7H_6:N.C_6H_4(NO_2)$. *a.* *m*-Nitroderivat. Aus Bittermandelöl und *m*-Nitranilin (LAZORENKO, *J.* 1870, 760). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid mit *m*-Nitranilin (LACHOWICZ, *M.* 9, 697). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 73°.

b. *p*-Nitroderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (LACHOWICZ, *M.* 9, 697), 117—118° (ROHDE, *B.* 25, 2053). Ziemlich schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligoïn. Nimmt direkt 1 Mol. HCN auf.

Verbindung $C_{13}H_{13}N_2O_3$ (?). *B.* Beim Stehen von *p*-Nitranilin mit überschüssigem Benzaldehyd (ROHDE, *B.* 25, 2054). — Mikroskopische gelbe Prismen. Schmelzp.: 85 bis 86°. Unbeständig.

***p*-Dinitropentaphenyldihydroimidazol** $C_{33}H_{24}N_4O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C.N(C_6H_4.NO_2) \\ C_6H_5.C.N(C_6H_4.NO_2) \end{matrix} \rangle CH$. C_6H_5 (?). Man säuert eine alkoholische Lösung von (2 Mol.) *p*-Nitranilin in absol. Alkohol mit alkoholischer Salzsäure stark an, gießt (3 Mol.) Benzaldehyd hinzu, kocht 3—4 Stunden lang und fällt dann durch Wasser (KÜHLING, *B.* 27, 568). — Nadelchen (aus Alkohol + Eisessig). Schmelzp.: 182—183°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aether und Benzol. Wird von heißer Salzsäure und konz. Kalilauge nicht angegriffen.

***p*-Diaminopentaphenyldihydroimidazol** $C_{33}H_{28}N_4 + 2H_2O$. *B.* Aus Dinitropentaphenyldihydroimidazol, Sn und heißer, verdünnter Salzsäure (KÜHLING). — Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, nach dem Entwässern, bei 122—123°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Wird durch Alkalien nicht verändert.

Nitrobenzylidenanilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:N(C_6H_5)$. a. m-Nitroderivat. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und Anilin (LAZORENKO, *J.* 1870, 760). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

b. p-Nitroderivat. Gelbliche Plättchen (aus Aether). Schmelzp.: 93° (O. FISCHER, *B.* 14, 2526). Wird von verdünnten Säuren leicht in seine Komponenten zerlegt.

m-Nitrobenzylidennitranilin $C_{13}H_9N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:N(C_6H_4NO_2)$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und m-(?)Nitranilin (LAZORENKO). — Blassgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 114°.

Körper $C_{13}H_8N_4O_4 = C_6H_4(NO_2).CN:N.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Erwärmen der alkalischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd und m-Nitranilin (HANTZSCH, *B.* 23, 2775). — Schmelzp.: 153°.

Pentanitropentaphenyldihydroimidazol $C_{33}H_{21}N_7O_{10} = C_6H_4(NO_2).C.N(C_6H_4NO_2).C.N(C_6H_4NO_2).C.N(C_6H_4NO_2)$. a. m-Nitroderivat. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2 Mol. m-Nitrobenzaldehyd, gelöst in absol. Alkohol mit 3 Mol. p-Nitranilin und alkoholischer Salzsäure (KÜHLING, *B.* 27, 569). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 227—228°. Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

b. p-Nitroderivat. *B.* Wie bei dem isomeren Derivat des m-Nitrobenzaldehyds (KÜHLING, *B.* 27, 569). — Mikroskopische Nadeln (aus viel Eisessig). Schmilzt nicht bei 290°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bittermandelöl und Dimethylanilin vereinigen sich zu $C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ s. Diaminotriphenylmethan.

Benzyliden-p-Xylidin $C_{15}H_{15}N = C_6H_5.CH:N.C_6H_3(CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (PFLUG, *A.* 255, 169); 96° (MICHAELIS, *A.* 274, 237).

m-Nitrobenzyliden-p-Xylidin $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:N.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und p-Xylidin (PFLUG, *A.* 255, 170). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin.

Benzylidendiäthyldiphenylamin $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH(N.C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Aethylanilin und Bittermandelöl (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 363). — Harz. Verbindet sich nicht mit Säuren, liefert aber mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ flockige Niederschläge. — $(C_{23}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Benzylidenäthylenanilin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5.Ci\langle N(C_6H_5) \rangle C_2H_4$. *B.* Durch Kochen von Benzaldehyd mit Äthylenanilin (MOOS, *B.* 20, 732). — Nadeln. Schmelzp.: 137°. Destilliert unzersetzt.

Benzylidentoluidin $C_{14}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Verbindung. *B.* Aus Benzaldehyd und o-Toluidin (ETARD, *Bil.* 39, 530) oder Hydrobenzamid und o-Toluidin (LACHOWICZ, *M.* 9, 698). — Siedep.: 314° (ET.); 316,5° bei 723 mm (PICTET, *B.* 19, 1063); 309—310° bei 745 mm (L.). Zerfällt bei Rothgluth in Toluol, Benzonitril, α -Phenylindol $C_{14}H_{11}N$ und Wasserstoff.

b. p-Verbindung. Gelbliche, krystallinische Masse (SCHIFF, *A.* 140, 96; MAZZARA, *J.* 1880, 566). Schmilzt unter 100°. Siedep.: 326° (i. D.) bei 723 mm (PICTET, *B.* 19, 1063). Indifferent. Geht, beim Erhitzen auf 160°, in eine isomere Base über, die in Nadeln krystallisiert und bei 120—125° schmilzt. Ihr Platinsalz entspricht der Formel $(C_{28}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Benzylidendibromtoluidin $C_{14}H_{11}Br_2N = C_6H_5.CH:N.C_6H_2Br_2.CH_3$. *D.* Durch Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine Lösung von Benzylidentoluidin in CS_2 , bei 0° (MAZZARA). — Kanariengelb. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Leicht löslich in kaltem Alkohol; wird von kochendem zersetzt. Wenig löslich in Aether.

Mit Dimethyl-p-Toluidin verbindet sich Bittermandelöl nicht, mit Dimethyl-o-Toluidin langsam. In diesen Reaktionen vereinigt sich augenscheinlich der Sauerstoff des Benzaldehyds mit Wasserstoffatomen, die sich in der p-Stellung befinden. Ist nun dieser Wasserstoff durch irgend eine Gruppe (z. B. NH_2 im p-Toluidin) vertreten, so erfolgt keine Verbindung. Daher vermag auch Bittermandelöl sich nicht mit p-Nitrodimethylanilin oder mit p-Bromdimethylanilin zu verbinden (O. FISCHER, *B.* 13, 807).

Benzylidenbenzylamin $C_{14}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.CH_2.C_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 200 bis 202° bei 10—20 mm (MASON, WINDER, *Soc.* 65, 191). Mischbar mit Alkohol u. s. w.

Benzylidenphenyläthylamin $C_{15}H_{14}N = C_6H_5.CH(CH_3).N:CH.C_6H_5$. Erstarrt unterhalb —15° (KANN, TAFEL, *B.* 27, 2308). Siedep.: 273—275° bei 14 mm; zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Ac-Benzylidentetrahydro- β -Naphthylamin $C_{17}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen von (6 g) ac-Tetrahydro- β -Naphthylaminacarbonat mit (2 g) Benzaldehyd (BAMBERGER, KITSCHULT, *B.* 23, 879). — Glänzende, trikline (HAUSHOFFER, *B.* 23, 879) Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51,5–52°. Leicht löslich in Aether, Ligroin und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol.

Benzylidenaminomethylinden $C_{17}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot \overset{\text{CH:CH.C.CH}}{\underset{\text{C.CH}_3}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{CH}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2$ *B.*

Beim Erwärmen von Animomethylinden mit Benzaldehyd (MÜLLER, KINKELIN, *B.* 19, 1251). — Hellgelb. Nadelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 73°. Außerst leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzylidennaphthylamin $C_{17}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$. *a.* α -Derivat. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung von Benzaldehyd mit α -Naphthylaminendisulfid (PAPASOGLI, *A.* 171, 138). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid mit α -Naphthylamin (LACHOWICZ, *M.* 9, 698). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 73°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und in absolutem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Beim Durchleiten durch ein hellroth glühendes Rohr entsteht α -Chrysidin $C_{17}H_{11}N$.

b. β -Derivat. Gelbliche, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102–103°. (CLAISEN, *A.* 237, 273; LACHOWICZ, *M.* 9, 698). Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

m-Nitrobenzyliden- α -Naphthylamin $C_{17}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2) \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$. Gelbe Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 102–103° (ZENONI, *G.* 23 [2] 222, 519). Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$.

p-Nitrobenzyliden- β -Naphthylamin $C_{17}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2) \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 120–121° (ZENONI, *G.* 23 [2] 223, 519). Sehr leicht löslich in Aether und Aceton.

Benzyliden-1,8-Nitronaphthylamin $C_{17}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_6(NO_2)$. Ocherfarbene Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 128°. (MELDOLA, STREITFIELD, *Soc.* 63, 1061).

Benzalnaphthylaminsulfonsäure $C_{17}H_{13}NSO_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *a.* Derivat der 1,4-Säure. $Na \cdot \bar{A} + H_2O$. *B.* Man trägt 3 g Benzaldehyd, gelöst in dem gleichen Vol. Alkohol, in die warme Lösung von 12 g naphthionsaurem Natrium in 60 ccm Wasser ein (CAHN, LANGE, *B.* 20, 2002; ERDMANN, *A.* 247, 325). — GroÙe, goldgelbe Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Benzaldehyd und naphthionsaures Natrium.

b. Derivat der 1,5-Säure. — $Na \cdot \bar{A} + 2H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). (ERDMANN, *A.* 247, 326). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (von 96°). Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

c. Derivat der 2,5-Säure (ERDMANN, *A.* 275, 278). — $Na \cdot \bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Blätter.

m-Benzylidensulfonsäure- α -Naphthylamin $C_{17}H_{13}NSO_3 = SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (1 Thl.) α -Naphthylamin, gelöst in wenig Alkohol, mit (2 Thln.) m-benzaldehydsulfonsaurem Natrium, gelöst in Wasser (KAFKA, *B.* 24, 792). — $Na \cdot C_{17}H_{12}NSO_3$. Prismen.

m-Benzylidensulfonsäurenaphthionsäure $C_{17}H_{13}NS_2O_6 = SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus m-benzaldehydsulfonsaurem Natrium und naphthionsaurem Natrium (KAFKA, *B.* 24, 793). — $Na_2 \cdot C_{17}H_{11}NS_2O_6$. Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Benzylidenbenzhydrylamin $C_{20}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von Benzaldehyd mit Benzhydrylamin (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2169). — Schmelzp.: 98–99°.

p-Nitrobenzylidenaminodiphenylmethan $C_{20}H_{16}N_2O_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) o-Aminodiphenylmethan mit (1 Mol.) p-Nitrobenzaldehyd + wenig Alkohol (FISCHER, SCHMIDT, *B.* 27, 2787). — Goldgelbe Krystalle (aus 2 Thln. Aether + 1 Thl. Alkohol). Schmelzp.: 105°.

Benzyliden-o-Benzylbenzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Siehe Band II, S. 637.

Benzyliden-p-Aminotriphenylmethan $C_{26}H_{21}N = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135–136° (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3082).

Nitrobenzyliden-p-Aminotriphenylmethan $C_{26}H_{20}N_2O_2 = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4(NO_2)$. *a.* o-Nitroderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114–115° (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3082).

b. p-Nitroderivat. Glänzende gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126–127° (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3082). Schwer löslich in Alkohol.

Bis-m-Nitrobenzylidendiaminopentamethylendiamin $C_{19}H_{20}N_8O_4 = (CH_2)_5N_2$ (ϵ -N.N:CH.C₆H₄.NO₂)₂. *B.* Bei längerem Stehen einer wässrigen Lösung von Diaminopentamethylentetramin mit m-Nitrobenzaldehyd (DUBEX, SCHARFF, *A.* 288, 235). — Goldglänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°.

Benzaldehyd und Aminophenole. Benzylidenaminophenol $C_{13}H_{11}NO = OH$. C₆H₇.N:CH.C₆H₅ a. Benzyliden-o-Aminophenol. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 89° (PICTET, ANKERSMIT, *A.* 266, 140). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

b. Benzyliden-p-Aminophenol. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von p-Aminophenol in verd. Essigsäure mit Benzaldehyd (HÄGELE, *B.* 25, 2753; 26, 394). — Große Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 183° (H.); 181° (PHILIPP, *B.* 25, 3248). Leicht löslich in Alkohol. — C₁₃H₁₁NO.HCl. Gelbe Nadeln.

Methyläther $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Benzyliden-p-Aminophenol, CH₃J, KOH und Holzgeist (PHILIPP). Aus p-Anisidin und Benzaldehyd, gelöst in Alkohol (Pu.). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°.

Aethyläther $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 76° (PHILIPP).

Benzyliden-1-Amino-2-Anilinophenol-4-Aethyläther $C_{21}H_{20}N_2O = C_2H_5.O.C_6H_5$ $\left\langle \begin{array}{c} N(C_6H_5) \\ NH \end{array} \right\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Man erwärmt (0,5 g) 1-Amino-2-Anilino-4-Phenoläthyläther mit (0,35 g) Benzaldehyd und (3 ccm) Alkohol auf 100° (JACOBSON, FISCHER, *B.* 25, 1008). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die verd. Lösung des Hydrochlorids fluoresziert blauviolett.

2-Benzylidenamino-5-Tolyl-p-Aminophenoläthyläther $C_{22}H_{22}N_2O = C_6H_5.CH:N.C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol. des entsprechenden Aminophenoläthers mit etwas über 2 Mol. Benzaldehyd (JACOBSON, *A.* 287, 167). Blättchen. Schmelzp.: 86–87°.

6-Benzylidenaminothymol $C_{17}H_{19}NO = OH.C_6H_2(CH_3)_3.N:CH.C_6H_5$. Sehr feine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 148–150° (PLANCHER, *G.* 25 [2] 390).

Benzaldehyd und Aminoalkohole. Benzylidenaminobenzylalkohol $C_{14}H_{13}NO = CH_2(OH).C_6H_4.N:CH.C_6H_5$ a. o-Aminoderivat. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 115° (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2970). Sehr schwer löslich in Ligroin.

b. p-Aminoderivat. *B.* Aus p-Aminobenzylalkohol und p-Aminobenzaldehyd (O. und G. FISCHER, *B.* 28, 881). — Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 67–68°.

m-Nitrobenzyliden-o-Aminobenzylalkohol $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$. Feine, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 93° (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2971). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

Benzyliden-di-p-Aminobenzylsulfid $C_{28}H_{24}N_2S = [C_6H_4(N:CH.C_6H_5)CH_2]_2S$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 95° (O. und G. FISCHER, *B.* 24, 726).

p-Nitrobenzyliden-p-Diaminobenzylsulfid $C_{28}H_{22}N_4SO_4 = [C_6H_4(NO_2).CH:N.C_6H_4.CH_2]_2S$. *B.* Bei 1/2 stündigem Erhitzen auf 120° von (1 Mol.) p-Diaminobenzylsulfid mit (2 Mol.) p-Nitrobenzaldehyd (O. FISCHER, *B.* 28, 1339). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 173°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzaldehyd und Aminosäuren. β -Benzuramidocrotonsäureäthylester $C_{14}H_{16}N_2O_3 = C_6H_5.CH:N.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 2 stündigem Kochen von 10,6 g Benzaldehyd mit 6 g Harnstoff, 13 g Methyllessigsäureester und 20 g absol. Alkohol (BIGNELLI, *G.* 21 [1] 498). Beim Kochen von β -Uramidocrotonsäureester mit Benzaldehyd (und absol. Alkohol) und einigen Tropfen konc. HCl (BIGNELLI); aus Benzylidendiureid und Acetessigester (*B.*) — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207–208°. Wird von Alkalien und Säuren, in der Kälte, nicht verändert. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen CO₂, NH₃, Benzylalkohol und Benzaldehyd.

Benzyliden-m-Aminobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH:N.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Verbindung C₆H₅.CHO + NH₂.C₆H₄.CO₂H (siehe S. 1) (HANTZSCH, KRAFT, *B.* 24, 3522). — Mikroskopische Nadelchen (aus CHCl₃ + Ligroin). Schmelzp.: 119°.

Benzylidenmilchsäureamid $C_{10}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH:N.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Bei 10 tägigem Stehen von 7,1 g Acetaldehydcyanhydrin und 10,6 g Benzaldehyd mit 90 ccm reinem, 2% HCl enthaltendem Aether (E. FISCHER, *B.* 29, 213). — Feine Nadeln oder Spieße. Schmelzp.: 130–131°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

Benzalaminophenylmilchsäure C₁₆H₁₅NO₃. Siehe Bd. II, S. 1576.

Benzaldehydindogenid $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} \right\rangle C:CH.C_6H_5$ siehe Benzoylameisensäure Bd. II, 3, 1615.

Benzaldehyd und Säureamide. Benzylidendiformamid $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH.CH_3)_2$. *B.* Bei eintägigem Kochen von 50 g Benzaldehyd mit 50 g Formamid (Bülow, *B.* 26, 1972). — Seidenglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Aether.

Benzylidendiacetamid $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen gleicher Theile Bittermandelöl und Acetamid (Roth, *A.* 154, 74). Das Produkt wird mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Haarfeine Krystalle. Schmelzp.: 240—241° (Bülow, *B.* 26, 1974). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1 Thl. und bei 100° 3 Thle. (*B.*) Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird durch kochende Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber, beim Erwärmen mit Salzsäure, leicht in Bittermandelöl und Acetamid (resp. NH_3 und Essigsäure). Bei der trockenen Destillation werden Acetamid, Lophin u. a. Körper gebildet.

Benzylidendibutyramid $C_{15}H_{22}N_2O_2 = C_7H_6(NH.C_4H_7O)_2$. Feine Krystallnadeln (Strecke, *A.* 154, 76). Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht in Alkohol.

Carbaminsaures Ammoniak und Bittermandelöl verbinden sich zu $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH_2.CO_2.N(C_7H_6)_2$. Feste Masse (Mulder, *A.* 168, 241). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Gasentwicklung und Freiwerden von Bittermandelöl. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Hydrobenzamid.

Benzylidendiurethan $C_{13}H_{18}N_2O_4 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *D.* Eine Auflösung von (etwas über 2 Mol.) Urethan in Bittermandelöl wird mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt (Bischoff, *B.* 7, 634). — Krystalle. Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol, sehr leicht in heissem. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Benzylidendipropylurethan $C_{15}H_{22}N_2O_4 = C_7H_6(NH.CO_2.C_3H_7)_2$. Krystalle, Schmelzp.: 143° (Bischoff, *B.* 7, 1082). Schwer löslich in verdünntem Alkohol. Sublimirbar. Wird durch Säuren zersetzt.

Benzaldehyd und Harnstoff (Schiff, *A.* 151, 192). Benzylidendiureid $C_9H_{12}N_4O_2 = C_6H_5.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *D.* Durch Versetzen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Bittermandelöl. — Krystallpulver. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen, NH_3 , Cyanursäure und Hydrobenzamid.

Nitrobenzylidendiureid $C_9H_{11}N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(NH.CO.NH_2)_2$. a. o-Nitroderivat. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Harnstoff mit 2,8 g o-Nitrobenzaldehyd und Hg Alkohol (Lüby, *M.* 10, 305). — Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol.

b. m-Nitroderivat $C_9H_{11}N_5O_4 + H_2O$. *D.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Harnstofflösung mit m-Nitrobenzaldehyd (Schiff, *A.* 151, 194). — Kleine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 200°.

Dibenzylidentriureid $C_{17}H_{20}N_6O_3 = (C_7H_6)_2(NH.CO.NH_2)_2(NH.CO.NH)$. *D.* Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit etwas überschüssigem Harnstoff. — Pulver.

Tribenzylidentetraureid $C_{25}H_{28}N_8O_4 = (C_7H_6)_3(NH.CO.NH_2)_2(NH.CO.NH)_2$. *D.* Durch Erwärmen von Benzylidendiureid mit Bittermandelöl. — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 240°.

Verbindung $C_{19}H_{22}N_4O_7 = CO[NH.CH(OC_2H_5).C_6H_4.NO_2]_2$. *B.* Beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von 2 g Harnstoff und 2,8 g o-Nitrobenzaldehyd in 8 g Alkohol mit 64 Tropfen Vitriolöl (Lüby, *M.* 10, 305). — Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser und Ligroin. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 , in o-Nitrobenzaldehyd, Harnstoff und Alkohol.

Benzylidendiönanthotetraureid $C_{25}H_{44}N_8O_4 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH)_2$. *D.* Durch Erwärmen einer Lösung von Önanthotriureid in absolutem Alkohol mit Bittermandelöl (Schiff, *A.* 151, 195). — Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

Benzylidentetrönanthohexureid $C_{41}H_{76}N_{12}O_6 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH)_2$. *D.* Durch Erwärmen von Diönanthotriureid mit Bittermandelöl (Schiff). — Gleicht dem getrockneten Fibrin. Quillt auf, wenn es mit Wasser längere Zeit in Berührung bleibt.

Thiocarbamidsaures Dibenzylidenammonium $\text{NH}_2\text{CSO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. *B.* Aus $\text{NH}_2\text{CSO.NH}_4$ (erhalten durch COS und Ammoniak) und Bittermandelöl (MULDER, *A.* 168, 240). — Fast unlöslich in Wasser. Wenig beständig.

Dithiocarbamidsaures Dibenzylidenammonium $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2 = \text{NH}_2\text{CS.S.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von Bittermandelöl, NH_3 und CS_2 (QUADRAT, *A.* 71, 13); beim Vermischen von thiocarbamidsaurem Ammoniak mit Bittermandelöl (MULDER, *A.* 168, 238). $2\text{C}_7\text{H}_6\text{O} + \text{CS}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (M.). QUADRAT hielt diesen Körper für Benzoylrhodanid (s. Bd. II, S. 1157). MULDER'S Analysen passen übrigens schlecht zu der aufgestellten Formel (Stickstoff, gefunden = 14,3; berechnet = 9,7%). — Prismatische Krystalle. Löst sich nicht unzeretzt in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt die Reaktionen des thiocarbamidsauren Ammoniaks. Zerfällt, beim Kochen mit absolutem Alkohol, in Schwefelammonium, CO_2 und eine in Blättchenkrystallisirende Verbindung $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_5$ (?) (Q.). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 100° , entwickelt bei 120° CS_2 , NH_3 und Bittermandelöl und giebt bei stärkerem Erhitzen Benzoylazotid $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (s. S. 36). Beim Behandeln mit Kalilauge wird Rhodankalium gebildet. $\text{NH}_2\text{CS}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_7\text{H}_6\text{O} + \text{NH}_4\text{SCN} + \text{H}_2\text{S}$ (M.). Bei der Einwirkung von Eisenchlorid tritt sofort die Rhodanreaktion auf.

Benzylidenbiuret $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{matrix} \text{NH}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol. Benzylidenchlorid mit 3 Mol. Harnstoff auf 200° (ABEL, *Am.* 13, 115). Man zerreibt das Produkt mit heißem Wasser, filtrirt, nach dem Erkalten, zieht den Rückstand wiederholt mit heißem Alkohol aus und löst ihn dann in viel heißem Wasser. Entsteht auch beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Biuret auf 170° (BIGINELLI, *G.* 24 [1] 294). — Nadeln oder glänzende Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 258° (A.); $272\text{--}273^\circ$ (B.). Kaum löslich in Aether und CHCl_3 , unlöslich in CS_2 . Wird, aus der Lösung in Kalilauge, durch CO_2 gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Benzaldehyd, Harnstoff, CO_2 und NH_3 .

Benzylidenthioiuret $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{matrix} \text{NH.CS} \\ \text{NH.CS} \end{matrix} \text{NH}$ (?). *B.* Bei $1\text{--}1\frac{1}{2}$ Stunden langem Erhitzen von 70 g Benzaldehyd mit 100 g Rhodan ammonium (BROSKY, *M.* 8, 28). $\text{C}_7\text{H}_6\text{O} + 2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} = \text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Man gießt die noch flüssige Masse in das 20fache Volumen Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag erst mit Wasser, dann mit einer sehr kleinen Menge heißen, absoluten Alkohols und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol von 70% um. — Mikroskopische Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237° . Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten, wässrigen Alkalien und in Aetzbaryt und wird daraus durch CO_2 gefällt. Unzeretzt löslich in erwärmtem Vitriolöl. Zerfällt, beim Erhitzen mit Aetzbarytlösung auf 100° , in Benzaldehyd, $\text{Ba}(\text{SCN})_2$, Thioharnstoff (resp. CO_2 , H_2S und NH_3). — $\text{Ag}_2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Eingießen einer verdünnten, kochenden Lösung von Benzylidenthioiuret in überschüssige, heiße, etwas salpetersäurehaltige Silbernitratlösung. Unlöslich in NH_3 und in Säuren; löslich in KCN und daraus, durch verdünnte H_2SO_4 , unverändert fällbar. Zersetzt sich oberhalb 115° unter Bildung von Ag_2S .

Dacetylderivat $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. *B.* Durch Kochen von Benzylidenthioiuret mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BROSKY, *M.* 8, 31). — Gelbe, glänzende, mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 189° . Unlöslich in Wasser und CHCl_3 , leicht in Aether.

α -Phenyl- c -Phenyldithioalduret $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C}(\text{SH})\text{:N.C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \\ \text{C.S.H} \end{matrix}$. *B.*

Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein Gemisch aus 1 Mol. Phenyldithioiuret und 1 Mol. Benzaldehyd (TROMMER, *A.* 275, 40). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 227° . Schwer löslich in Alkohol, löslich in Alkalien.

Dibenzylderivat $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3(\text{S.C}_2\text{H}_5\text{.C}_6\text{H}_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 112° (FROMM). Schwer löslich in Alkohol.

Methyl- α -Phenyldithio- c -Phenylduret, Methyl- α -Phenyl- $b, c-1,1$ -Benzenmethanbiurimin $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.N}(\text{CH}_3)\text{.CS.N.C}(\text{SH})\text{:N}$. *B.* Bei $\frac{3}{4}$ stündigem $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$

Einleiten von HCl-Gas in das Gemisch aus (1 Thl.) Methylphenyldithioiuret und (2 Thl.) Benzaldehyd (FROMM, JUNIUS, *B.* 28, 1109). — Krystallmehl (aus CHCl_3 + Alkohol). Schmelzpt.: 168° .

Methyl- α -Phenyldithiobenzyl- γ -Phenylalduret $C_{23}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N$. *B.* Aus (50 g) Methyl- α -Phenyldithio- γ -Phenylalduret, 6,4 g NaOH

$\left[\begin{array}{c} \text{—CH}(C_6H_5) \\ \text{—} \end{array} \right]$

und (18 g) Benzylchlorid (FROMM, JUNIUS, *B.* 28, 1109). — Blättchen (aus $CHCl_3 +$ Alkohol). Schmelzpt.: 127°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit konz. HCl, in Methylanilin, NH_3 , CO_2 , H_2S und Benzaldehydbenzylmerkaptal $C_{21}H_{20}S_2$. Bei längerem Kochen mit (3 Mol.) Benzylmerkaptal entstehen Benzaldehydbenzylmerkaptal, Methylanilin, NH_3 und Iminodicarbonsäuretrithiodibenzylester. — $C_{23}H_{21}N_3S_2 \cdot HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aether).

Verbindung $C_9H_{10}ClN_3S_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Thln. Thioharnstoff mit 3 Thln. Benzylidenchlorid auf höchstens 150° (ABEL, *Am.* 13, 119). — Krystallinisch. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser.

Benzylidenthiohydantoinsäure, Amidinthiozimmtsäure, Amidinsulphdrylzimmtsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_2 = NH : C(NH_2) \cdot S \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man vermischt gepulvertes Thiohydantoïn mit dem gleichen Gewicht Benzaldehyd, giebt etwas Natronlauge hinzu, um das Thiohydantoïn zu lösen, und so viel Alkohol, um den Benzaldehyd zu lösen. Nach 1—2tägigem Stehen fällt man die Lösung durch Wasser (ANDREASCH, *M.* 8, 421). — Dünne Schüppchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Essigsäure gefällt. Bei längerem Kochen mit Natronlauge wird Benzaldehyd abgespalten. Zerfällt, beim Kochen mit konz. HCl, in NH_4Cl und das Anhydrid $C_{10}H_7NSO_2$ der Carbaminsulphdrylzimmtsäure.

Verbindung $C_{29}H_{36}N_8O_6 = C_{23}H_{31}N_8O_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_6$. *B.* Beim Kochen von Aethylacetessigsäureester mit Benzaldehyd, Harnstoff und absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 410). — Zersetzt sich bei 181—183°. Liefert, schon beim Umkrystallisiren, einen beständigen Körper $C_{15}H_{18}N_4O_3$, der sich bei 190—191° zersetzt.

Verbindung $C_{15}H_{19}N_3O_6$. *B.* Beim Erhitzen von 12,1 g Biuret mit 10,6 g Benzaldehyd und 13 g Acetessigester (BIGINELLI, *G.* 24 [1] 291). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 184—185°.

Benzylidenoxamid $C_9H_8N_2O_2 + \frac{1}{2} H_2O = C_6H_5 \cdot CH : N_2 \cdot H_2 \cdot C_2O_2 + \frac{1}{2} H_2O$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von 1 Mol. Bittermandelöl mit 2 Mol. Oxamethan (MEDICUS, *A.* 157, 50). $C_7H_6O + 2NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot OC_2H_5 = C_7H_6 \cdot N_2 \cdot H_2 \cdot C_2O_2 + (C_2H_5)_2 \cdot C_2O_4 + H_2O$. (Auf Oxamid wird Bittermandelöl nicht ein.) Das Produkt wird mit Aether gewaschen, dann in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aetheralkohol behandelt und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Blättchen. Schwer löslich in Aether, reichlich in Alkohol und siedendem Wasser. Wird von kochender Kalilauge leicht gespalten in Oxalsäure, NH_3 und Bittermandelöl. Dieselbe Zersetzung erfolgt, aber weit langsamer, durch Salzsäure.

Dibenzylidendithiooxamid $C_{16}H_{12}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} S \\ N \end{array} \right\rangle C \cdot C \left\langle \begin{array}{c} S \\ N \end{array} \right\rangle CH \cdot C_6H_5$. *B.*

Bei 1½stündigem Kochen von (5 g) Rubeanwasserstoff mit (45 g) Benzaldehyd (EPHRAIM, *B.* 24, 1027). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 209°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Natronlauge. Wird von Salzsäure, beim Erhitzen, nicht verändert. $KMnO_4$ oxydirt zu Benzoesäure, H_2SO_4 und NH_3 . Beim Erhitzen mit konc. HJ (und Phosphor) auf 190° entsteht Benzoesäure.

p-Dinitrodibenzylidendithiooxamid $C_{18}H_{16}N_4S_2O_4 = C_6H_4(NO_2) \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} S \\ N \end{array} \right\rangle C \cdot C \left\langle \begin{array}{c} S \\ N \end{array} \right\rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.*

Beim Erwärmen von Dibenzylidendithiooxamid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (EPHRAIM, *B.* 24, 1028). — Citronengelbe Krystalle (aus siedendem Anilin). Schmelzpt.: 269°. Chromsäuregemisch erzeugt p-Nitrobenzoesäure, H_2SO_4 und NH_3 . Wird von Jodwasserstoffsäure (und Phosphor) bei 190° zu p-Aminobenzylamin reducirt.

Bittermandelöl und Succinanilid setzen sich bei 180° um in Succinanil und Benzylidenanilin (SCHIFF, *A.* 148, 338). $C_4H_4O_2 \cdot (NH \cdot C_6H_5)_2 + C_7H_6O = C_4H_4O_2 \cdot N(C_6H_5) + N(C_6H_5) \cdot (C_6H_5) + H_2O$.

Benzylidenbenzamid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Kochen von Bittermandelöl mit Benzamid (ROTH, *A.* 154, 76; V. MEYER, HOFFMANN, *B.* 25, 211). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 225°. Unlöslich in kochendem Alkohol.

Bittermandelöl und Thio- α -Toluylsäureamid $C_{23}H_{22}N_2S_2 (?) = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *Oel.* Giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag $C_{28}H_{22}N_2S_2 \cdot PtCl_4$ (BERNTISEN, *A.* 192, 60).

Benzylidenmandelsäureamid $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in blausäurehaltiges Bittermandelöl (LIEBIG, WINKLER, *Berz. Jahresb.* 17, 288); aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 362) oder rauchender HCl (ZININ, *Z.* 1868, 709). Beim Stehen von Mandelsäurenitril mit rauchender HCl (MICHAËL, JEANPRÉTRE, *B.* 25, 1682). — Krystalle. Schmelzpunkt: 195°. Löslich in 1360 Thln. Alkohol (*Z.*). Fast unlöslich in Aether.

Acetylderivat $C_{17}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).CO.N:CH.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 123° (MICHAËL, JEANPRÉTRE, *B.* 25, 1683).

Benzalhomophthaläthylimid $C_{18}H_{15}NO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(CH_3.C_6H_5) \\ CO.N(C_6H_5) \end{array} \right\rangle CO$. *B.* Bei $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen von 1 Thl. Homophthaläthylimid mit 2 Thln. Benzaldehyd (PULVERMACHER, *B.* 20, 2498). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpz.: 97°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzaldehyd und Säurenitrile. Benzimid $C_{22}H_{18}N_2O_2$. *B.* Man versetzt 1 Vol. Bittermandelöl mit $\frac{1}{4}$ Vol. fast wasserfreier Blausäure und gießt das Gemenge in das gleiche Volumen konzentrierter, alkoholischer Kalilösung, die mit 6 Thln. Weingeist verdünnt ist. Man erwärmt gelinde, lässt einige Zeit stehen, kocht dann das Produkt mit Wasser aus und krystallisiert das Ungelöste aus Alkohol um. Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Bereitung von Benzoin aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und alkoholischem Kali (ZININ, *A.* 34, 188). Früher von LAURENT beobachtet (*Berz. Jahresb.* 16, 246; GERHARDT, LAURENT, *J.* 1850, 488; vgl. GREGORI, *A.* 54, 372). $3C_7H_6O + 2CNH = C_{22}H_{18}N_2O_2 + H_2O$. — Flockige Masse. Schmelzpz.: 167°. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in NH_4Cl und Bittermandelöl. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 180° gespalten in Bittermandelöl und ein Mandelsäureamid $C_{16}H_{18}N_2O_4$ (ZININ, *K.* 1, 213). $C_{22}H_{18}N_2O_2 + 3H_2O = C_7H_6O + C_{16}H_{18}N_2O_4$ und $C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O = 2C_8H_6O_3 + 2NH_3$.

Bittermandelöl, Blausäure und Ammoniak. Blausaures Hydrobenzamid $C_{23}H_{20}N_4 = C_2H_{18}N_2 \cdot 2CNH = [C_6H_5.CH(CN)]_2N_2H_2(CH.C_6H_5)$. *B.* Beim Eintragen von Hydrobenzamid in abgekühlte, wasserfreie Blausäure (PLÖCHL, *B.* 13, 2119). — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmelzpz.: 55°. Unlöslich in reinem Wasser, etwas löslich in blausäurehaltigem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure, zunächst in Bittermandelöl und Phenylaminoessigsäurenitril und dann in Bittermandelöl und Phenylaminoessigsäure. $C_{21}H_{18}N_2 \cdot 2HCN + H_2O = C_7H_6O + 2C_6H_5.CH(NH_2).CN$. — $C_{23}H_{20}N_4 \cdot 2HCl$. Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockene, ätherische Lösung von blausaurem Hydrobenzamid erhalten. — Krystallinisch; zerfällt, mit Wasser in Berührung, in HCl, $C_{23}H_{18}N_2 \cdot 2HCN$ und daneben in Bittermandelöl und salzsaures Phenylaminoessigsäurenitril.

Säure $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH_2).NH.CH(C_6H_5).CO_2H$ (?). *B.* Das salzsaure Salz des Anhydrides dieser Säure entsteht, wenn man eine ätherische Hydrobenzamidlösung mit (1 Mol.) wasserfreier Blausäure versetzt, in die Lösung Salzsäuregas einleitet und den gefällten Niederschlag kurze Zeit mit konzentrierter Salzsäure kocht (PLÖCHL, *B.* 14, 1139). $C_{21}H_{18}N_2 + HCN + 3H_2O = C_{15}H_{16}N_2O_2 + C_6H_5.CHO + NH_3$. — Die aus dem salzsauren Salze, durch NH_3 , abgeschiedene freie Säure krystallisiert aus Alkohol in warzenförmig vereinigten Nadeln. Schmelzpz.: 120°. Sie ist kaum löslich in Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol. Sie verliert, schon über Schwefelsäure, viel Wasser und geht bei 100° völlig in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_{15}H_{14}N_2O$. Das salzsaure Salz $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$ bildet seideglänzende Nadeln; es löst sich in heißem Wasser und Alkohol und verliert bei 100° HCl (PLÖCHL). Das freie Anhydrid schmilzt bei 164° und sublimiert unzersetzt.

Benzoylazotid (Hydrocyanbenzid) $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH:N.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Entsteht, neben mehreren anderen Produkten, wenn blausäurehaltiges Bittermandelöl einige Wochen mit (dem gleichen Volumen) Ammoniak stehen bleibt (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 353) oder rascher, wenn man rohes Bittermandelöl mit trockenem Ammoniakgas bei 100° sättigt und dann Aether und Alkohol zugeibt (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 488). Fällt, neben einem Harze, aus beim Einleiten von Ammoniakgas in mit Alkohol versetztes, rohes Bittermandelöl (ROBSON, *A.* 81, 127). Aus Hydrobenzamid mit Blausäure und Salzsäure. $C_{21}H_{18}N_2 + 2CNH + HCl = C_{23}H_{17}N_3 + NH_4Cl$ (BELSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 173). In dieser Reaktion wird zunächst blausaures Hydrobenzamid gebildet, das durch die Salzsäure in Bittermandelöl und Phenylaminoessigsäurenitril (s. oben) zerfällt. Diese beiden Spaltungsprodukte treten dann in Wechselwirkung. (PLÖCHL, *B.* 14, 1142) $C_7H_6O + C_6H_5.CH(NH_2).CN = C_{15}H_{12}N_2 + H_2O$. Aus Bittermandelöl und Phenylamino-

essigsäurenitril (Pröcun). — *D.* Man übergießt Hydrobenzamid mit Alkohol, giebt Blausäure hinzu und zuletzt Salzsäure (B., R.). — Kleine Krystallkörner. Unlöslich in Wasser, löslich in 300–400 Thln. kochendem Alkohol. Wässrige Säuren wirken nicht ein. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit HCl, in Bittermandelöl und Phenylaminoessigsäure.

Azobenzoyl $C_{22}H_{16}N_2$ [$C_{21}H_{15}N_2$ — LAURENT]; — $C_{24}H_{25}N_3$ — LIMPRICHT, MÜLLER]. *B.* Blausäurehaltiges Bittermandelöl, mit dem gleichen Volumen konzentrierten Ammoniaks versetzt, bleibt 1 Monat lang stehen. Das Produkt behandelt man mit kochendem Aether, welcher Hydrobenzamid, Benzhydramid und etwas Azobenzoyl aufnimmt. Zurück bleibt ein Gemenge von Benzoylazotid und Azobenzoyl, das man durch Alkohol trennt (LAURENT, *Berx. Jahresh.* 18, 350). Nach MÜLLER, LIMPRICHT (*A.* 111, 138) behandelt man das Produkt mit kaltem Aether, in welchem sich das Azobenzoyl auflöst, und fällt die Lösung mit Alkohol. $3C_7H_6O + CNH + NH_3 = C_{22}H_{16}N_2 + 3H_2O$ (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 175). — Weißes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Löslich in 100 Thln. kochendem Alkohol. Nimmt direkt trockenes Salzsäuregas (2 Mol.) auf. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, in Blausäure, Amarin, und Stilbendiamin $3C_{22}H_{16}N_2 + 6H_2O = 2CNH + C_{21}H_{18}N_2 + C_{14}H_{16}N_2 + CO_2 + 4C_7H_6O$.

Amaron $C_{16}H_{11}N$. *B.* Entsteht, neben Lophin, bei der trockenen Destillation von Benzoylazotid (LAURENT, *Berx. Jahresh.* 25, 635). Man wäscht das Produkt mit Aether, befreit es hierauf von Lophin durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt es aus Steinöl um. — Feine Nadeln. Schmelzpt.: 233°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol oder Aether. Alkoholisches Kali, wirkt bei Siedehitze, nicht ein.

Benzhydramid $C_{22}H_{18}N_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von Ammiak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl (LAURENT, *Berx. Jahresh.* 18, 352). Entsteht auch bei längerer Einwirkung von alkoholischen Cyanammonium auf reines Bittermandelöl (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 487). — *D.* Man sättigt rohes Bittermandelöl bei 100° mit Ammiakgas und versetzt das Produkt mit Aetheralkohol. Die nach einigen Tagen ausgeschiedene krystallinische Masse wird mit Alkohol ausgekocht, wobei Benzoylazotid zurückbleibt. Die alkoholische Lösung setzt, beim Erkalten, Krystalle von Benzhydramid ab, die man mit Aetheralkohol wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt (LAURENT, GERHARDT). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, weniger in Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert. Schmilzt ohne Zersetzung.

Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$. *B.* Man löst 1 Mol. Diacetnitril (1 Thl.) in (4 Thln.) Eisessig, giebt $1\frac{1}{2}$ Mol. Benzaldehyd und dann allmählich etwas über 1 Mol. rauch. HCl hinzu und lässt einige Tage stehen (MEYER, *J. pr.* [2] 52, 101). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 205–206°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol.

Benzylidenbenzoacetodinitril $C_{16}H_{17}N_2$. *B.* Aus Benzoacetodinitril, gelöst in Eisessig, mit Benzaldehyd und rauch. HCl (M., *J. pr.* [2] 52, 107). — Blättchen (aus Weingeist). Schmilzt gegen 260°. Kaum löslich in Aether, wenig in Alkohol.

Benzyliden-p-Toluacetodinitril $C_{17}H_{19}N_2$. *B.* Aus Toluacetodinitril, gelöst in Eisessig, mit Benzaldehyd und HCl (M., *J. pr.* [2] 52, 113). — Rhombische Krystalle. Schmilzt, gegen 215°, unter Zersetzung.

Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Siehe Bd. II, S. 1867.

Bittermandelöl und Aldehyd- und Acetonamin. **Benzalaminoacetal** $C_{13}H_{19}NO_2 = C_6H_5.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von 2 Thln. Aminoacetal mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Benzaldehyd (E. FISCHER, *B.* 26, 467; POMERANZ, *M.* 14, 116; 15, 300). — Oel. Siedep.: 156° (kor.) bei 12 mm (FISCHER), 220° bei 150 mm (FRIRSCH, *B.* 26, 421). Mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von Natronlauge, beim Kochen, nicht verändert. Verd. H_2SO_4 spaltet Benzaldehyd ab. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Isochinolin.

Benzylidenchloralammiak $C_9H_8Cl_3NO = C_6H_5.CH:N.CH(OH).CCl_3$. *B.* Beim Mischen äquivalenter Mengen Bittermandelöl und trockenem Chloralammiak (R. SCHIFF, *B.* 11, 2166). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzpt.: 130°. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Langsamer wirken Wasser und Alkohol bei Siedehitze ein. Eine alkoholische Lösung von Phenylsenföl erzeugt sofort Bittermandelöl, Chloral und Phenylthioharnstoff.

Nitrobenzaldiacetonamin $C_{13}H_{16}N_2O_3 = \begin{matrix} NH.C(CH_3)_2.CH_2 \\ C_6H_4(NO_2).CH . CH_2 . CO \end{matrix}$ a. o-Nitroderivat. *B.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. Diacetaminooxalat mit 5 Thln. Alkohol und 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 374). Man löst das ausgeschie-

dene Salz in verdünnter Salzsäure, übersättigt mit KHO und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in CHCl_3 und Alkohol. — $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HCl}$. Säulenförmige Prismen (aus kaltem Wasser). Zersetzt sich bei 200° . — $(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ (bei 100°). Hellrothe Krystalle. Schmilzt, bei 193° , unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (bei 100°). Kleine Krystalle. Zersetzt sich bei 190° . Schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

b. m-Nitroderivat $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. B. Wie die analoge o-Nitroverbindung (ANTRICK, A. 227, 376). — Dickflüssig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, CHCl_3 und CS_2 . — $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HCl}$ (bei 100°). Nadelchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 208° . Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ (bei 100°). Feine, spitze Nadeln (aus ganz verdünnter Salzsäure). Schmilzt bei 230° unter Zersetzung. — Das in kaltem Wasser fast unlösliche Oxalat zersetzt sich bei 200° ; löst sich wenig in siedendem Alkohol.

c. p-Nitroderivat. B. Durch 8stündiges Kochen von 10 Thln. Diacetonaminoxalat mit 40 Thln. Alkohol und 8 Thln. p-Nitrobenzaldehyd (ANTRICK, A. 227, 379). — Nadeln (aus Aether). Schmelzpt.: $142,5^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 , schwer in CS_2 , fast unlöslich in Ligroin. — $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Spitze Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei, bräunt sich bei 200° und schmilzt bei 206° unter Verkohlung. — $(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Flache Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 218° unter Zersetzung. — Das Oxalat ist in Alkohol fast unlöslich und wenig löslich in heissem Wasser.

Benzaldehyd, Aceton und Harnstoff. a. Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$ (?). B. Entsteht, neben der Verbindung $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_5$, beim Kochen eines äquivalenten Gemisches aus Benzaldehyd, Aceton und Harnstoff mit wenig absol. Alkohol (BIGINELLI, G. 23 [1] 404). — Unlösliches Pulver. Schmelzpt.: $186-187^\circ$.

b. Verbindung $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_5$. B. Findet sich im Filtrat von der Darstellung der Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$ (BIGINELLI). — Pulver. Schmilzt, bei $182-183^\circ$ unter Zersetzung.

c. Verbindung $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4$. B. Bei 2monatlichem Stehen eines äquivalenten Gemisches aus Benzaldehyd, Harnstoff und Aceton, gelöst in absol. Alkohol, mit Zusatz von 2-3 Tropfen konc. HCl (BIGINELLI). Man behandelt die ausgeschiedene Masse mit Alkohol und verdunstet die filtrirte Lösung. — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, in Nadeln. Schmilzt, bei 270° , unter Zersetzung. Beständig gegen Alkalien, wird von verd. Säuren, in der Wärme, zersetzt.

Hydrazinderivate des Benzaldehyds. Benzalazin $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$. $\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Schütteln einer verd., wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat mit Benzaldehyd (CURTIUS, JAY, J. pr. [2] 39, 44). Man trocknet den gebildeten Niederschlag an der Luft und krystallisirt ihn dann aus Alkohol (von 90%). Benzalhydrazin $\text{NH}_2\cdot\text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zerfällt, an feuchter Luft, rasch in Benzalazin und N_2H_4 (CURTIUS, PELUG, J. pr. [2] 44, 537). Beim Behandeln der Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4$ (s. Dibenzylhydrazin) mit konc. HCl (CURTIUS, QUEDENFELD, B. 28, 2347). $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4 + \text{HCl} = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 + [\text{NH}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)]_2\cdot\text{HCl}$. — Lange, hellgelbe, glänzende Prismen. Schmelzpt.: 93° . Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, CHCl_3 und Benzol. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch Kochen mit verd. Säuren in Hydrazin und Benzaldehyd zerlegt. Zerfällt, beim Sieden, glatt in Stickstoff und Stilben. Wird, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam zu s-Dibenzylhydrazin $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2$ reducirt, mit Natrium (aus Alkohol) entsteht aber Benzylamin. — $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\cdot 2\text{HBr}$. B. Beim Auflösen von Tetrabenzalazin in Aceton (C., Q.). — Krystallinischer Niederschlag.

Tetrabrombenzalazin $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{NBr}\cdot\text{NBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus Benzalazin, gelöst in CHCl_3 , und Brom (CURTIUS, QUEDENFELD, B. 28, 2347). — Orangerothe Krystallkörner. Schmelzpt.: 134° . Zerfällt, beim Auflösen in Aceton, in bromwasserstoffsäures Benzalazin und Bromaceton.

o-Nitrobenzalazin $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$. B. Aus Hydrazinsulfat und o-Nitrobenzaldehyd (CURTIUS, JAY, J. pr. [2] 39, 49). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 181° . Schwer löslich in heissem Alkohol.

Benzalaminoguanidin $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2$. B. Man versetzt die Lösung eines Aminoguanidinsalzes mit Benzaldehyd und dann mit überschüssiger konc. Kalilauge (THIELE, A. 270, 35). — Silberglänzende, dünne Blättchen (aus Benzol + absol. Alkohol). Schmelzpt.: 178° . Schwer löslich in kaltem Wasser und in (kochendem) Benzol, sehr leicht in Alkohol. — Starke Base; die Salze entstehen schon beim Schütteln von Aminoguanidinsalzen mit Benzaldehyd. — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\cdot\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Leicht löslich

in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{10}N_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 208° . — $C_8H_{10}N_4.HCl.AuCl_3$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 194° . — Nitrit $C_8H_{10}N_4.HNO_2$. Blätter (aus $CHCl_3 +$ Alkohol). Schmelzp.: 137° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{10}N_4.HNO_3$. Körner. Schmelzp.: 158° . Schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzyliden-2,4,6-Trinitro-m-Aethoxyphenylhydrazon $C_{15}H_{13}N_5O_7 = (C_6H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.N:CH.C_6H_5)$. B. Beim Aufkochen einer essigsäuren Lösung von 2,4,6-Trinitro-3-Hydrazinphenoläthyläther mit Benzaldehyd (PURGOTT, *G.* 25 [2] 503). — Goldgelbe Nadelchen. Schmelzp.: 228° . Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

Benzylidenbenzolsulfonsäurehydrazid $C_{13}H_{11}N_3SO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.N:CH.C_6H_5$. B. Man verreibt 30 cc Kaliumbenzolsulfonsäurenitramid mit 20 g Zinkstaub, übergießt das Gemisch mit 200 cc Wasser und fügt, unter Eiskühlung, allmählich 10 cc Essigsäure hinzu. Nach 2 Stunden filtrirt man, übersättigt das Filtrat mit HCl, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Benzaldehyd (HINSBERG, *B.* 27, 600). — Nadelchen. Schmelzp.: 110° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Benzalformylhydrazin $C_8H_8N_2O = CHO.NH.N:CH.C_6H_5$. B. Aus (1 Mol.) Formylhydrazid und (1 Mol.) Benzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 181). — Glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 134° .

Acetylbenzalhydrazin $C_9H_{10}N_2O = CH_3.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. B. Beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Acetylhydrazin mit (1 Mol.) Benzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 185). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 134° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Benzylidencyanessigsäurehydrazid $C_{10}H_9N_3O = CN.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $174,5^\circ$ (ROTHENBURG, *B.* 27, 687).

Benzalphenylglycinyldiazin $C_9H_9N_3O = C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176° (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 448).

Benzalaceturylhydrazin $C_{11}H_{13}N_3O_2 = CH_3.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. B. Beim Schütteln von (1 Mol.) Aceturhydrazid mit (1 Mol.) Benzaldehyd, in wässriger Lösung (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 444). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 198° .

Hippurylbenzalhydrazin $C_{16}H_{16}N_3O_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. B. Beim Schütteln von Hippurhydrazid, gelöst in Wasser, mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 246). — Silberglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 182° . Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O_3$. B. Beim Erwärmen von (1 Mol.) Hippurazid mit (etwas mehr als 1 Mol.) Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 270). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol).

Benzalbenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O = C_6H_5.CH:N.NH.C_7H_5O$. B. Beim Schütteln von (1 Mol.) Benzhydrazid, gelöst in Wasser, mit (1 Mol.) Benzaldehyd (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 301). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202° . Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Zerfällt, mit Zinkstaub und Eisessig, in Benzamid und Benzylamin.

Benzalnitrobenzoylhydrazin $C_{14}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

a. o-Derivat. B. Beim Erwärmen von o-Nitrobenzoylhydrazin, gelöst in Alkohol, mit Benzaldehyd (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] 51, 172). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° . Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in kaltem Wasser.

b. m-Derivat. B. Wie das o-Derivat (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] 51, 172). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° . Leichter löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, als das o-Nitroderivat.

c. p-Derivat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 247° (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] 51, 173).

m-Nitrobenzalbenzoylhydrazon $C_{14}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:N.NH.CO.C_6H_5$. Prismen. Schmelzp.: 192° (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 303). Sehr schwer löslich.

Benzal-m-Aminobenzoylhydrazin $C_{14}H_{13}N_3O = NH_2.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. B. Aus m-Aminobenzhydrazid, gelöst in Wasser, und Benzaldehyd (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 242). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180° .

Benzalhydrazincarbonsäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO_2.C_2H_5$. B. Beim Schütteln einer Lösung von Hydrazincarbonester mit Benzaldehyd (THIELE, LACHMANN, *A.* 288, 293). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen $135-136^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in verd. Essigsäure, sehr leicht in verd.

Kalilauge, unlöslich in kaltem Wasser. — $\text{K.C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$. Leicht löslich in Holzgeist. Wird durch Wasser zersetzt.

Dibenzalcarbohydrazid $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O} = \text{CO}(\text{NH.N:CH.C}_6\text{H}_5)_2$. *B.* Beim Schütteln der wässrigen Lösung von Carbohydrazid mit Benzaldehyd (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 471). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 198° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Benzalbishydrazicarbonyl $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CH} \begin{matrix} \left\langle \text{N.CO.NH} \\ \text{N.CO.NH} \right\rangle$. *B.* Bei eintägigem Stehen, unter Umschütteln, der mit Benzaldehyd versetzten Lösung von Bishydrazicarbonyl in Wasser (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 485). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 253° . Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser.

Benzalsemicarbazid $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:N.NH.CO.NH}_2$. *B.* Aus Semicarbazid und Benzaldehyd (THEILE, *A.* 270, 34; CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 466). — *D.* Man versetzt eine Lösung von 15 g Hydrazinsulfat und 5,5 g Soda in 100 ccm Wasser mit 8,8 g KCNO , säuert nach 12 Stunden mit verd. Schwefelsäure an und filtrirt. Das Filtrat schüttelt man mit Benzaldehyd (THEILE, STANGE, *B.* 27, 32). — Blättchen oder Nadelchen (aus Wasser). Schmilzt gegen 214° , unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in (kochendem) Wasser. Leicht löslich in Alkohol.

Benzylidenmethylthiosemicarbazid $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S} = \text{NH}(\text{CH}_3)\text{.CS.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Methylthiosemicarbazid und Benzaldehyd (PULVERMACHER, *B.* 27, 623). — Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzpunkt: 160° .

Benzylidenallylthiosemicarbazid $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S} = \text{NH}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{.CS.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$. Seideglänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: $124 - 125^\circ$ (HEMPEL, *B.* 27, 626). Unlöslich in Aether.

Benzylidenphenylthiosemicarbazid $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S} = \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.CS.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$, Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191° (PULVERMACHER, *B.* 27, 616). Unlöslich in Aether und Ligroin.

Nitrobenzalsemicarbazon $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 = \text{NH}_2\text{.CO.NH.N:CH.C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2$.

a. o-Derivat. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit einer alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd (THEILE, STANGE, *A.* 283, 25). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, bei 256° , unter Zersetzung. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. Löslich in heisser Natronlauge mit rother Farbe.

b. m-Derivat. Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 246° (THEILE, STANGE).

c. p-Derivat $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 221° (THEILE, STANGE).

m-Nitrobenzylidenallylthiosemicarbazid $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SO}_2 = \text{NH}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{.CS.NH.N:CH.C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163° (HEMPEL, *B.* 27, 626). Sehr schwer löslich.

m-Nitrobenzylidenphenylthiosemicarbazid $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SO}_2 = \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.CS.NH.N:CH.C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$. Gelbe, rhombische Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: $193 - 194^\circ$ (PULVERMACHER, *B.* 27, 617). Unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol, schwer löslich in Alkohol und CHCl_3 , leicht in siedendem Aceton.

Benzalglykolyhydrazid $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{OH.CH}_2\text{.CO.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Schütteln von Glykolyhydrazid mit Benzaldehyd (und Wasser) (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 367).

Benzalbenzylglykolyhydrazid $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.O.CH}_2\text{.CO.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzylglykolyhydrazid mit Benzaldehyd (und Wasser) (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 365). — Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 95° .

Dibenzaloxalhydrazin $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:N.NH.C}_2\text{O}_2\text{.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Schütteln von (1 Mol.) Oxalhydrazid, gelöst in Wasser, mit (2 Mol.) Benzaldehyd (SCHÖPFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 195). — Blättchen. Schmilzt nicht bei 250° . Unlöslich in Wasser, äußerst schwer löslich in Alkohol.

Benzalmalonylhydrazin $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:N.NH.CO.CH}_2\text{.CO.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von Malonylhydrazid mit Benzaldehyd (SCHÖPFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 188). — Schwer lösliche Nadelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 226° .

Dibenzalsuccinylhydrazin $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:N.NH.CO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Erwärmen auf 100° von Succinylhydrazid mit Benzaldehyd (SCHÖPFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 191). — Perlmutterglänzende Blätter.

Benzylidenweinsäurehydrazid $C_{15}H_{13}N_4O_4 = \begin{matrix} OH.CH.CO.NH.N:CH.C_6H_5 \\ OH.CH.CO.NH.N.CH.C_6H_5 \end{matrix}$ *B.*

Beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Weinsäurehydrazid mit Benzaldehyd (ROTHENBURG, *B.* 26, 2058). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 225°. Schwer löslich in Alkohol.

Benzaloxymethylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. a. o-Oxyderivat. *B.* Aus o-Oxybenzhydrazid, gelöst in Wasser, und Benzaldehyd (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 239). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 230°.

b. m-Oxyderivat. Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 205° (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 235).

c. p-Oxyderivat. Kryställchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 218° (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 237).

Benzylidenaminophtalimid $C_{15}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} C:(N.N:CH.C_6H_5) \\ CO \end{matrix} > O$. *B.* Beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Phtalhydrazid mit Benzaldehyd (ROTHENBURG, *B.* 27, 691). — Schmilzt nicht bei 250°. Unlöslich.

Benzalhydrazinessäigsäure $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Schütteln gleicher Mol. Benzaldehyd und Hydrazinessäure in schwach alkalischer Lösung (CURTIUS, *B.* 23, 3030). — Seideglänzende Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzpunkt: 156,5°. Schwer löslich in Wasser und in heissem Aether, leicht in heissem Alkohol.

Benzalhydrazinisobuttersäure $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Man übergießt 1 Thl. Carbonamidhydrozoisobutyronitril $(CH_3)_2C(CN).NH.NH.CO.NH_2$ mit 7 Thln. rauch. HCl, verdünnt, nach zweitägigem Stehen, mit $\frac{1}{3}$ Vol. Wasser, kocht auf, engt stark ein, giebt dann überschüssiges Natriumacetat hinzu und schüttelt mit (1 Mol. Benzaldehyd (THEILE, HEUSER, *A.* 290, 15). Nach 12stündigem Stehen wird mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung mit NH_3 geschüttelt und der ammoniakalische Auszug durch Essigsäure gefällt. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 144–145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, durch Wasserdampf, in Benzaldehyd und Hydrazinisobuttersäure zerlegt. — Ag.Ä. Niederschlag.

Benzylidenhydrazinbenzoësäure $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_4.CO_2H$ siehe Bd. II, S. 1289.

Hydroxylaminderivate des Benzaldehyds. Benzaldoxim $C_7H_7NO = C_6H_5$

$CH:N.OH$. α -anti-Derivat $\begin{matrix} H.C_6H_5 \\ N.OH \end{matrix}$. *B.* Man versetzt Benzaldehyd mit überschüs-

siger Natronlauge (von 20–25%) und trägt allmählichsalzsaures Hydroxylamin ein. Ist alles Oel verschwunden, so lässt man erkalten, löst einen etwa gebildeten Niederschlag in Wasser, schüttelt mit Aether aus und fällt die wässrige Lösung durch CO_2 (PETRACZEK, *B.* 15, 2785; 16, 824; BECKMANN, *B.* 20, 2766; *B.* 23, 1684). Entsteht auch aus Thio-benzaldehyd und Hydroxylamin (LACH, *B.* 16, 1786). Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Erwärmen von Bis-Nitrosylbenzyl $(C_6H_5.CH_2)_2(NO)_2$ mit verd. Natron (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 356). Beim Zusammenreiben von trockenem Hydrobenzamid mit salzsaurem Hydroxylamin (LACHOWICZ, *B.* 22, 2888). Eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat fällt sofort ein Natriumsalz (Unterschied und Trennung von β -Benzaldoxim). — Schmelzpt.: 35°; Siedep.: 117,5° (i. D.) bei 14 mm (BOURGEOIS, DAMBMANN, *B.* 26, 2858). Siedep.: 118 bis 119° bei 10 mm; 123–124° bei 14 mm; 138–139° bei 21 mm; 152–153° bei 53 mm (LUXMOORE, *Soc.* 69, 178). Siedep.: 118° bei 5 mm; spec. Gew. = 1,111 bei 20°/4°; Brechungsquotient $n_D = 1,5908$ (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1432; BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218). Zerfällt, bei der Destillation, unter Bildung von Benzamid und Benzoësäure. Wenig löslich in Wasser, leicht in Kalilauge, Alkohol und Aether. N_2H_4 erzeugt Benzylidenhydrazin $C_7H_8N_2$. Wird von Natriumamalgam, in essigsaurer Lösung, zu Benzylamin reducirt. Beim Erwärmen mit verd. HCl entstehen Benzaldehyd und Benzonitril (HANTZSCH, LUCAS, *B.* 28, 746). Wird durch Salzsäuregas oder Pyroschwefelsäure in β -Benzaldoxim umgewandelt. Essigsäureanhydrid liefert, in der Kälte, ein Acetylderivat, beim Erwärmen entsteht Benzonitril (LACH, *B.* 17, 1570). Beim Einleiten von trockenem Chlor in die ätherische Lösung entsteht Benzhydroximsäurechlorid $C_7H_6Cl.NO$. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht Benzylidenphenylhydrazon $C_6H_5.CH:N_2H.C_6H_5$ (MINUNNI, CABERTI, *G.* 21, 142). Beim Behandeln des Natriumsalzes des Diisonitrambenzylecyanids mit Säure (TRAUBE, *B.* 28, 1797). Beim Eintragen von PCl_5 in eine ätherische Lösung von α -Benzaldoxim bei -15° und nachherige Destillation mit Wasser entstehen Benzoësäure, Benzaldehyd, NH_3 , NH_3O , Anilin und wenig Ameisensäure. Es ist also zunächst einerseits eine Spaltung in Benzonitril und Wasser erfolgt, andererseits aber Umwandlung (zu einem kleinen Theile) in Formanilid. Mit PCl_3 entsteht ebenso der Körper C_7H_7NCl . — $Na.C_6H_5NO + H_2O$. Wird durch Fällen von Benzaldoxim mit einer Lösung von Natrium-

(in absolutem Alkohol) in glänzenden Blättchen erhalten (P., B. 16, 825; GOLDSCHMIDT, RÖDER, B. 28, 2013). Leicht löslich in Wasser. Gibt mit den Salzen schwerer Metalle Niederschläge. Liefert mit Natriumdisulfid das Salz $C_7H_7NS_2O_6Na_2$ (s. S. 20). — Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas, unterhalb 0° in eine ätherische Lösung fällt das bei $103-105^\circ$ schmelzende Hydrochlorid aus (LUXMOORE). Dasselbe geht, beim Umkrystallisieren, in das β -Hydrochlorid über. Mit HFl, HBr oder H_2SO_4 entstehen aber, selbst unter 0° , nur Salze des β -Benzaldoxims.

Methyläther C_8H_9NO . a. O-Derivat $C_6H_5.CH:N.OCH_3$. D. Man kocht einige Stützen lang 8 g α -Benzaldoxim mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in Alkohol und 10 g Methyljodid, destilliert dann den Alkohol ab und füllt den Rückstand mit Wasser. (PETRACZEK, B. 16, 827). — Fruchtartig riechendes Oel. Siedep.: $190-192^\circ$. Leichter als Wasser und darin sehr wenig löslich. Zerfällt, bei mehrtägigem Stehen mit mäfsig konzentrierter Salzsäure, in Bittermandelöl und salzsaures Methylhydroxylamin.

b. N-Derivat $C_6H_5.CH:N.CH_3$. Das Hydrobromid entsteht bei 2stündigem Erhitzen auf 85° im Rohr, von α -Benzaldoxim mit CH_3Br und Methylalkohol (LUXMOORE). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: $45-49^\circ$. Wandelt sich, beim Liegen, in das isomere Syn-Derivat um. Wird schon durch Wasser zerlegt. HJ erzeugt Methylamin. — $C_7H_6NO.HBr$. Schmelzp.: $67-67,5^\circ$. Sehr leicht löslich in Holzgeist. Wird theilweise schon durch Wasser, vollständiger durch Kochen mit verd. HCl, zerlegt in Benzaldehyd und β -Methylhydroxylamin.

Aethyläther $C_8H_{11}NO = C_6H_5.CH:N.OC_2H_5$. Aetherisch riechendes Oel. Siedep.: $207,5-209^\circ$ (PETRACZEK). Brechungsvermögen: BRÜHL, Ph. Ch. 16, 218. Wird von HCl in Bittermandelöl, NH_3 und Hydroxylamin zerlegt.

Propyläther $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.CH:N.OC_3H_7$. Flüssig. Siedep.: $225-226^\circ$ (PETRACZEK).

Isobutyläther $C_{11}H_{15}NO = C_7H_6.N.OCH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei $237-239^\circ$ (PETRACZEK).

Allyläther $C_{10}H_{11}NO = C_7H_6.N.OC_3H_5$. Höchst unangenehm riechendes Oel. Destilliert unzersetzt (PETRACZEK).

α -Benzaldoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{13}H_9N_2O_5 = C_6H_5.CH:N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. B. Beim Eintragen von (1 Mol.) Chlor-2,4-Dinitrobenzol in (1 Mol.) Antibenaldoxim + (1 Mol.) Natriumäthylat (WERNER, B. 27, 1655). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $139-140^\circ$. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Benzyläther $C_{14}H_{13}NO = C_7H_6.N.OCH_2.C_6H_5$. a-Modifikation. B. Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von α -Benzaldoximnatrium mit Benzylchlorid (BECKMANN, B. 22, 435). — Oel. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in konzentrierter Salzsäure. Mit konc. HCl entstehen salzsaures α -Benzylhydroxylamin und die β -Modifikation des Benzyläthers. Liefert, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 140° , Benzylchlorid, Benzoesäure und Salmiak. Beim Erhitzen mit konc. HJ entstehen NH_4J und Benzyljodid (B., B. 22, 1534).

b-Modifikation. B. Entsteht, neben salzsaurem Benzylhydroxylamin, beim Stehen von (10 g) der a-Modifikation mit (5 Thln.) konc. HCl und mit HCl-Gas gesättigtem Alkohol (WERNER, BUSS, B. 28, 1278). Man verdunstet die vom ausgeschiedenen, salzsauren Benzylhydroxylamin abfiltrirte, alkoholische Lösung. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 29° .

Acetat $C_9H_9NO_2 = C_7H_6.N.O.C_2H_3O$. B. Aus α -Benzaldoxim und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (HANTZSCH, B. 24, 37). Siehe β -Benzaldoximacetat. — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei $14-16^\circ$ (LUXMOORE). Liefert mit Alkalien α -Benzaldoxim. Salzsäuregas spaltet in Essigsäure und Benzonitril (MINUNNI, G. 22 [2] 178).

Carbanilidobenzaldoxim $C_{14}H_{11}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. B. Beim Erwärmen einer Lösung von (1 Mol.) α -Benzaldoxim in Benzol mit (1 Mol.) Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, B. 22, 3101). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135 bis 136° . Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 , Diphenylharnstoff und Benzonitril. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entstehen Benzaldoxim und Phenylcarbamidsäureäthylester. Beim Kochen mit wässerigem Kali entstehen Benzaldoxim und Anilin.

Carbo-p-Toluidobenzaldoxim $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 121° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, B. 25, 2586).

Benzaldoximessigsäure $C_9H_9NO_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot \ddot{N} \end{matrix}$. *B.* Bei 7stündigem Erwärmen einer wässrigen Lösung von anti-Benzaldoximkalium mit (1 Mol.) chloressigsaurem Kalium (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 305). — Lange Nadeln. Schmelzpt.: 98°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird, durch Aufkochen, mit HCl nicht verändert. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien, in Glykolsäure und Benzonitril. Beim Erhitzen mit HJ auf 100° entstehen Benzaldehyd und NH_3 . — $K\ddot{A} + H_2O$. Lange, seideglänzende Prismen. Unlöslich in Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_6H_5NO_2 \cdot C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzpt.: 59° (H., W.).

Benzoat $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot O \cdot C_7H_5O$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 101–102° (MINUNNI, CORSELLI, *G.* 22 [2] 167). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entstehen Benzaldehydphenylhydrazon und Benzoylphenylhydrazin. Wird von Salzsäuregas, selbst in der Kälte, in Benzoësäure und Benzonitril zerlegt (M., *G.* 22 [2] 174).

Syn- β -Benzaldoxim, Isobenzaldoxim $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \ddot{N} \end{matrix} = C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \ddot{N} \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus α -Benzaldoxim und krystallisirter Pyroschwefelsäure (BECKMANN, *B.* 20, 2766). Entsteht, neben dem α Derivat, beim Erwärmen von Bis-Nitroxylbenzyl mit verd. Natron (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 356). — *D.* Man leitet Salzsäuregas, ohne abzukühlen, in die ätherische Lösung des α -Benzaldoxims und zersetzt das gebildete Hydrochlorid durch Sodalösung und Aether (BECKMANN, *B.* 22, 432; 23, 1685). — Dünne, glänzende, trimetrische (FOCK, *B.* 23, 1686) Tafeln oder Nadeln (aus Aether). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 128 bis 130°. Schwer löslich in Benzol (Unterschied von α -Benzaldoxim). Geht, bei längerem Erhitzen, wieder in α -Benzaldoxim über. Ebenso, und viel rascher, durch Vermischen mit verd. H_2SO_4 . Verhält sich gegen N_2O_4 , PCl_5 und gegen Phenylhydrazin wie α -Benzaldoxim, mit PCl_5 erfolgt aber glatt Bildung von Benzonitril. Beim Einleiten von trockenem Chlor in die ätherische Lösung entsteht Benzhydroximsäurechlorid C_6H_5ClNO . Liefert, beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid, das mit Salzsäuregas gesättigt ist, Benzonitril und wenig Benzaldehyd. — $Na \cdot C_7H_5NO$. *B.* Beim Eintragen von β -Benzaldoxim in eine gesättigte Lösung von Natrium in Alkohol (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Krystallisirt mit $4H_2O$ (GOLDSCHMIDT, RÖDER, *B.* 28, 2015). — $C_6H_5NO \cdot 2HF$. Schmelzpt.: 50–60° (LUXMOORE). — $C_7H_7NO \cdot HCl$. Wird durch Einleiten von HCl in eine Lösung von α -Benzaldoxim in wasserfreiem Aether in fettglänzenden Schüppchen gefällt. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 66–67°. — $C_7H_7NO \cdot HBr$. *B.* Aus α -Benzaldoxim, gelöst in $CHCl_3$, und 2 Atomen Brom (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 625). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzpt.: 80°. — $C_7H_7NO \cdot HJ$. Sehr unbeständig (LUXMOORE). — $C_7H_7NO \cdot H_2SO_4$. Acuferset zerfällt (L.).

N-Methyläther $C_8H_9NO = C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \ddot{N} \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben dem O-Methyläther, aus β -Benzaldoxim, CH_3J und Natriummethylat (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2812). Zur Reinigung stellt man die NaJ-Verbindung dar. Beim Liegen des isomeren Anti-Derivates (LUXMOORE, *Soc.* 69, 185). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpt.: 82°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether, schwer in Ligroïn. Verd. Salzsäure spaltet in der Wärme in Benzaldehyd und β -Methylhydroxylamin. — $C_8H_9NO \cdot NaJ$. Krystallmasse. Schmelzpt.: 69 bis 72°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 66–67° (LUXMOORE).

Verbindung mit Phenylcarbonimid $C_8H_9NO + C_6H_5 \cdot N \cdot CO$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 119° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 28, 2815).

N-Aethyläther $C_8H_{11}NO = C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \ddot{N} \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus β -Benzaldoximnatrium und Aethyljodid bei 50–60° (BECKMANN, *B.* 22, 1536). — Hellgelbes Oel. Die reine Verbindung liefert, bei der Spaltung durch HJ, bei 200°, nur Aethylamin, aber kein NH_3 . — Die NaJ-Verbindung schmilzt bei 67–70° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2813).

Verbindung mit Phenylcarbonimid $C_8H_{11}NO + C_6H_5 \cdot N \cdot CO$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 116–117° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2815). Schwer löslich in kaltem Aether, Ligroïn und Benzol.

N-Benzyläther $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \ddot{N} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Benzylchlorid und β Benzaldoximnatrium, in alkoholischer Lösung (BECKMANN, *B.* 22, 435). Beim Schütteln von β -Dibenzylhydroxylamin mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (BEHREND, LEUCUS, *A.* 257, 223). $(C_7H_7)_2 \cdot N \cdot OH + O = C_{14}H_{13}NO + H_2O$. Aus (10 g) Dibenzylhydroxylamin, gelöst in wenig kaltem Eisessig, und (4,6 g) $K_2Cr_2O_7$, gelöst in

heißer Essigsäure (von 25%) (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 191). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 81—82°. Mäßig löslich in Aether. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure entstehen Benzaldehyd und β -Benzylhydroxylamin. Beim Erhitzen mit konc. HJ entsteht Benzylamin (BEHREND, *B.* 22, 1534). Liefert, bei der Reduktion, Tetrabenzylhydrazin $C_{28}H_{28}N_4$. Verbindet sich, in der Kälte, direkt mit Phenylcarbonimid; in der Wärme entsteht Phenylbenzylharnstoff. Wird durch freie Säuren nicht verändert, während Säureanhydride, Säurechloride, PCl_5 , $POCl_3$ u. s. w., bei Ausschluss von Feuchtigkeit, Umlagerung in Benzylbenzamid, resp. dessen Derivate bewirken (BECKMANN, *B.* 26, 2272). Beim Behandeln mit Acetylchlorid und Aether und Einwirkung der Luftfeuchtigkeit entsteht α -Acetyl- β -Benzylhydroxylamin; Benzoylchlorid wirkt ebenso. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Schmelzp.: 146—148°.

Verbindung mit Phenylcarbonimid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5.CH.NH.CH.C_6H_5.$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ *B.*

Aus β -Benzaldoxim-n-Benzyläther und Phenylcarbonimid, gelöst in kaltem Benzol (GOLD) SCHMIDT, *B.* 23, 2748). — Nadelchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird, beim Kochen mit Natronlauge oder verd. Salzsäure, nicht verändert. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure, im Rohr, entstehen Anilin, Benzaldehyd und CO_2 . Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entsteht Benzylidenanilin. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natriumäthylat in CO_2 und Phenylbenzylbenzylaminid.

N-Nitrobenzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_3$. a. m-Nitroderivat $C_6H_5.CH.N(CH_2.C_6H_4(NO_2)).$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ *B.* Beim Stehen von Nitro- β -Benzaldoximbenzyläther mit Natriumäthylat (BECKMANN, *A.* 265, 244). — Hellgelbe, seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzp.: 114—115°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Aether.

b. p-Derivat. *B.* Aus β -p-Nitrobenzylhydroxylaminhydrochlorid, gelöst in Alkohol, Benzaldehyd und $NaHCO_3$ (BEHREND, KÖNIG, *B.* 23, 2751; *A.* 263, 199). Entsteht, neben β -p-Nitrobenzaldoximbenzyläther, bei der Oxydation von β -Benzyl-p-Nitrobenzylhydroxylamin mit rothem Blutlaugensalz und Alkali (BEHREND, KÖNIG). Beim Stehen von p-Nitro- β -Benzaldoximbenzyläther mit Natriumäthylat (BEHREND, *A.* 265, 239). — Krystallisiert, aus der Lösung in möglichst wenig heissem absol. Alkohol, in Nadeln, die bei 113,5—114,5° schmelzen, aus kalter alkoholischer Lösung in Blättchen vom Schmelzp.: 105—107°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aether und Ligroin. Bei der Oxydation durch rothes Blutlaugensalz + Natron entstehen Benzyliso-p-Nitrobenzaldoxim und p-Nitrobenzylisobenzaldoxim.

Isobenzaldoximessigsäure $C_9H_9NO_3 = C_6H_5.CH.N(CH_2.CO_2H).$ *B.* Aus syn-Benzaldoximkalium mit chloressigsaurem Kali (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 307). — Lange Nadeln. Schmilzt, bei 183°, unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Zerfällt, beim Aufkochen mit HCl , in Benzaldehyd und Amidoxyl-essigsäure. HJ spaltet in Benzaldehyd und Glycin.

Acetat $C_9H_9NO_3 = C_6H_5.NO.C_2H_3O.$ *B.* Aus β -Benzaldoxim und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (HANTZSCH, *B.* 24, 38). — Sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer in Aether. Beim Erwärmen mit NH_3 entsteht β -Benzaldoxim. Mit Na_2CO_3 entsteht Benzonitril. Wird durch gasförmige HCl , durch Acetylchlorid oder Brom sofort in α -Benzaldoximacetat umgewandelt.

Carbanilidobenzaldoxim $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CH.N.O.CO.NH.C_6H_5$ (?). a-Derivat. *B.* Man versetzt eine auf +5° gekühlte Lösung von (1 Mol.) β -Benzaldoxim in (12—14 Thln.) Aether mit (1 Mol.) Phenylcarbonimid, gelöst in wenig Aether (BECKMANN, *B.* 23, 3321). — Mikroskopische Täfelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 74—75°. Schwer löslich in Aether, Ligroin und Benzol. Verd. Natronlauge spaltet in β -Benzaldoxim, Anilin, wenig Diphenylharnstoff und CO_2 , dabei entsteht kein Benzonitril. Geht, beim Erwärmen mit Benzol, in das b-Derivat über. Wird von Salzsäuregas in das isomere Derivat des α -Benzaldoxims (Schmelzp.: 135°) umgewandelt.

b-Derivat. *B.* Aus β -Benzaldoxim, gelöst in Aether und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3112). Beim Erwärmen des a-Derivats mit Benzol (BECKMANN, *B.* 23, 3323). — Täfelchen (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 94°. Geht, in Benzollösung, durch HCl -Gas in α -Carbanilidobenzaldoxim (Schmelzp.: 135°) über. Wird durch verd. Natronlauge rasch zerlegt in wenig β -Benzaldoxim, Anilin, Carbanilid und Benzonitril.

Carbo-p-Toluidobenzaldoxim $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CH.N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3.$ Kleine Krystalle. Schmilzt, unter Schäumen, bei 74—76° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25,

2586). Geht, beim Umkrystallisiren aus Aether, in einen bei 88—89° schmelzenden Körper über.

Azobenzylperoxyd, Diphenylglyoximperoxyd $C_{14}H_{12}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$.
 $\begin{matrix} CH:N\dot{O} \\ CH:N\dot{O} \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von α - oder β -Benzaldoxim durch rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung oder durch N_2O_4 (BECKMANN, *B.* 52, 1589). — *D.* Man leitet in eine ätherische Lösung von α - oder β -Benzaldoxim N_2O_4 ein, bis sich der entstandene Niederschlag nicht weiter vermehrt (*B.*). — Mikroskopische Rechtecke (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in Alkalien, schwer löslich in Eisessig, Benzol, Phenol u. s. w., leichter in $CHCl_3$. Geht, in warmem $CHCl_3$ oder Benzol gelöst, rasch in Dibenzylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$ über. Schwefelammonium erzeugt, in der Wärme, α -Benzaldoxim. Wird von N_2O_4 zu der Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (s. Benzaldioxim) oxydirt.

Bis-Nitrosylbenzyl, Di-Nitrosotoluol $C_{14}H_{14}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N\dot{O} \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben α -Benzaldoxim und einem Körper $C_{14}H_{13}N_2O$, beim Schütteln einer, mit Aether überschichteten, wässrigen Lösung von (10 g) β -Benzylhydroxylaminhydrochlorid, der 10 g kryst. Soda und (17—18 g) Eisessig zugesetzt sind, mit einer wässrigen Lösung von (6,2 g) $K_2Cr_2O_7$ (BEHREND, KÖNIG, *B.* 23, 1774; *A.* 263, 210). Man filtrirt die ätherische Schicht und wäscht den Filtrückstand mit wenig Aether. Entsteht auch beim Erwärmen von β -Nitrobenzylhydroxylamin mit Eisessig (*B.*, *K.*). — Monokline (Fock, *A.* 263, 212) Prismen oder Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 128—130°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, leicht in $CHCl_3$. Unlöslich in Alkalien. Geht, beim Aufbewahren, beim Lösen in verd. Natronlauge oder beim Kochen mit Alkohol, in α - und β -Benzaldoxim über. Mit Natriumäthylat und Benzylchlorid entsteht β -Benzaldoximbenzyläther. Wird beim Kochen mit verd. Säuren nicht verändert. Zeigt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion.

Benzylidenphenylazoxim $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd (BAMBERGER, *B.* 27, 1556). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108,5—109°.

Chlorbenzaldoxim $C_7H_6ClNO = C_6H_4Cl \cdot CH \cdot N \cdot OH$. 1. *o*-Chlorderivat. a. Syn- α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem Anti-Derivat, beim Stehen von Bisnitrosyl-*o*-Chlorbenzyl $C_{14}H_{13}Cl_2N_2O$ mit überschüssiger Natronlauge (von 10%) (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 400). Man verdünnt die filtrirte Lösung mit Wasser, so dass auf 1 Thl. (des gelösten) Oxims 200 Thle. H_2O kommen, und leitet CO_2 ein, wodurch das Syn-Derivat gefällt wird. — Feine Nadelchen. Schmilzt bei 98—102°, dabei in das Anti-Derivat übergehend. In Wasser schwerer löslich als das Anti-Derivat. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Geht, beim Lösen in säurehaltigem Wasser, in das Anti-Derivat über. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein unbeständiges Acetylderivat, aus dem Alkalien *o*-Chlorbenzonnitril abspalten.

b. Anti- β -Derivat. Dicke, monokline (MILCH, *A.* 260, 56) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75—76° (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 56). Löslich in 1000 Thln. kalten Wassers (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 400).

Acetat $C_9H_8ClNO_2 = C_7H_5ClNO \cdot C_2H_3O$. Spießse (aus Wasser). Schmelzp.: 80—85° (DOLLFUS, *B.* 25, 1923).

***o*-Chlorbenzyl-iso-*o*-Chlorbenzaldoxim** $C_{14}H_{11}Cl_2NO = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N \cdot \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ CH \cdot C_6H_4Cl \end{matrix}$.
B. Durch Behandeln von *o*-Dichlorbenzylhydroxylamin ($C_6H_4Cl \cdot CH_2$) $_2 \cdot N \cdot OH$ mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 396). — Lange Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 98—99°. Wird durch Kochen mit conc. HCl zerlegt in *o*-Chlorbenzaldehyd und *o*-Chlorbenzylhydroxylamin.

Bisnitrosyl-*o*-Chlorbenzyl $C_{14}H_{11}Cl_2N_2O_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NO)_2$. *B.* Man versetzt eine ätherische Lösung von β -*o*-Chlorbenzylhydroxylamin mit etwas Eisessig und dann mit einer Spur rother, rauch. HNO_3 (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 398). — Nadeln. Schmelzpunkt: 115,5—117°. Sehr schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Löst sich allmählich in Natronlauge unter Bildung zweier isomerer *o*-Chlorbenzaldoxime.

2. *m*-Chlorderivat. a. α -Derivat. *B.* Aus *m*-Chlorbenzaldehyd und NH_3O (ERDMANN, SCHWECHTEN). — Große Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°.

b. β -Derivat. *B.* Das Hydrochlorid fällt aus beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des α -Oxims (E., Schw.). — Lange, glänzende Prismen (aus verd.

Alkohol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 115—116°, dabei in das α -Oxim übergehend.

3. *p-Derivat*. a. α -Derivat. *B.* Aus *p*-Chlorbenzaldehyd und NH_3 (ERDMANN, SCHWECHTEN, A. 260, 63). — Schmelzp.: 106—107°. Sehr leicht löslich in Aether.

b. β -Derivat. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des α -Derivates (E., SCHW.). — Breite, flache Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 140°, dabei in das α -Oxim übergehend.

Benzhydroximsäurechlorid $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{Cl} \begin{matrix} \text{N.OH} \\ \text{N.OH} \end{matrix}$. *B.* Durch Einleiten von trockenem Chlor in eine gekühlte Lösung von Anti- oder Syn-Benzaldoxim in CHCl_3 , bis die grüne Farbe in Gelb übergegangen ist (WERNER, BUSS, B. 27, 2197). — Prismen. Schmelzp.: 48°. Trocknes Ammoniak erzeugt Benzenylamidoxim. Liefert, in ätherischer Lösung, mit Dipropylamin Dipropylaminoxim, mit Silberbenzoat, Dibenzhydroximsäure, mit Soda oder AgNO_3 : Benzylidioximhyperoxyd.

Dichlorbenzaldoxim $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{CH:N.OH}$. 1. *2,4-Dichlorderivat*. Lange Nadeln. Schmelzp.: 136—137° (E., SCHW.). Wird durch Salzsäuregas nicht in ein β -Derivat umgewandelt.

2. *2,5-Derivat*. Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 124—125° (E., SCHW.). Das Hydrochlorid ist in Aether sehr leicht löslich. Wird durch HCl nicht isomerisirt.

3. *3,4-Dichlorderivat*. Das α -Oxim bildet mikroskopische Prismen, die bei 114—115° schmelzen. Salzsäuregas, in seine ätherische Lösung geleitet, fällt salzsaures β -Oxim. Das freie β -Oxim, rasch erhitzt, schmilzt oberhalb 120°, dabei in das α -Oxim übergehend.

Brombenzaldoxim $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrNO} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br.CH:N.OH}$. 1. *o-Bromderivat*. Nadeln. Schmelzp.: 102° (V. MEYER, B. 25, 2188).

2. *m-Bromderivat*. Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 71,5° (EINHORN, GERNSHEIM, A. 284, 143).

3. *p-Bromderivat*. a. Anti-Derivat. Blättchen. Schmelzp.: 110—111° (HANTZSCH, Ph. Ch. 13, 520).

b. Syn-Derivat. Schmelzp.: 128°. — Das Acetat schmilzt bei 91—92° (H.).

α -*p*-Jodbenzaldoxim $\text{C}_7\text{H}_5\text{J.NO} = \text{C}_6\text{H}_4\text{J.CH:N.OH}$. Schmelzp.: 122° (H.).

Nitrobenzaldoxim $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{NO}).\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{CH:N.OH}$.

1. *o-Nitrobenzaldoxim*. a. α -, Anti-Derivat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{CH} \begin{matrix} \text{HO.N} \\ \text{HO.N} \end{matrix}$. *B.* Das Diazochlorid $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_4\text{O}_3$ entsteht beim Behandeln von *o*-Nitro-*p*-Aminophenyllessigsäure mit salpêtriger Säure und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, B. 14, 826). $\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} + 2\text{HNO}_2 + \text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_4\text{O}_3 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Dieses Diazochlorid liefert, beim Kochen mit absolutem Alkohol, Nitrobenzaldoxim. Man übergießt *o*-Nitrobenzaldehyd mit (etwas mehr als 2 Mol.) Natronlauge, fügt (1 Mol.) salzsaures Hydroxylamin hinzu, löst das etwa ausgefällte Natriumsalz in Wasser und fällt mit HCl (GABRIEL, B. 15, 3060; 16, 520). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, weniger in heißem Ligroin und CS_2 . Löslich in Alkalien. Schmeckt süß, stechend. Zerfällt, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 160°, in NH_3 und Nitrobenzoesäure. $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{O}_2$. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, *o*-Nitrobenzaldehyd; ebenso wirkt KMnO_4 . Beim Kochen mit Eisenoxydsulfatlösung verläuft die Oxydation nach der Gleichung: $2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 2\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ (G., M., B. 14, 2336). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht *o*-Nitrobenzonitril. Wird von Schwefelammonium zu *o*-Aminobenzaldoxim reducirt.

Methyläther $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{CH:N.OCH}_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Thln. *o*-Nitrobenzaldoxim mit 1,2 Thln. KOH , 2,5 Thln. Holzgeist und 8 Thln. Methyljodid auf 100° (GABRIEL, MEYER, B. 14, 2337). Beim Behandeln einer absol. ätherischen Lösung des entsprechenden Syn-Derivats mit trockenem HCl -Gas (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, B. 26, 2103). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 58°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwierig löslich in heißem Wasser. Unlöslich in Alkalien. Wird von Eisenchlorid nicht oxydirt; mit KMnO_4 entsteht *o*-Nitrobenzoesäure (GABRIEL, B. 15, 3058). Wird von rauchender Salzsäure bei 150° zerlegt in CH_3Cl , NH_3 und *o*-Nitrobenzoesäure.

Phenylcarbonimidoderivat $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CO.O.N} \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CO.O.N} \end{matrix}$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 88° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, B. 26, 2100).

p-Tolylcarbonimidoderivat $C_{15}H_{13}N_3O_4 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ CH_3.C_6H_4.NH.CO.O.N \end{matrix}$. Nadelchen.
Schmelzp.: 139° (G., R.).

b. β -, Syn-Derivat $C_6H_4(NO_2).CH \begin{matrix} \diagup \\ N.OH \end{matrix}$. B. Das Hydrochlorid scheidet sich aus beim Einleiten von HCl-Gas in die absol. ätherische Lösung Antiderivates (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, B. 26, 2101). Man zerlegt den Niederschlag durch Eintragen in Sodalösung und krystallisirt das Gemenge der beiden gefällten Aldoxime wiederholt aus warmem Benzol um. Zuerst scheidet sich das Syn-Derivat aus. — Säulen. Schmelzp.: 136°. Geht, beim Kochen mit Benzol, in das Antialdoxim über.

Methyläther $C_8H_8N_2O_8$. a. O-Methyläther $C_6H_4(NO_2).CH \begin{matrix} \diagup \\ N.OCH_3 \end{matrix}$. B. Aus dem Silbersalz des Nitrobenzsynaldoxims, beim Kochen mit CH_3J (und Aether) (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). — Oel. Geht, beim Behandeln der ätherischen Lösung mit HCl-Gas, in den O-Methyläther des Nitrobenzantialdoxims über.

b. N-Methyläther $C_6H_4(NO_2).CH \begin{matrix} \diagup \\ N.CH_3 \end{matrix}$. B. Aus o-Nitrobenzsynaldoxim mit Natriummethylat und Holzgeist, in der Kälte (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). — Gelbe Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Phenylcarbonimidoderivat $C_{14}H_{11}N_3O_4 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ N.O.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. Gelbe Prismen. Schmilzt, unter heftiger Zersetzung, bei 91° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). Sehr schwer löslich in Aether.

p-Tolylcarbonimidoderivat $C_{15}H_{13}N_3O_4 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. Gelbe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 93° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN).

Nitrobenzhydroximsäurechlorid $C_7H_5ClN_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CCl:N.OH$. a. o-Nitroderivat. B. Beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung von o-Nitrobenzaldoxim (WERNER, B. 27, 2847). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 92—94°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin. Mit alkoholischem NH_3 entsteht o-Nitrobenzylamidoxim.

b. m-Nitroderivat. B. Aus m-Nitrobenzaldoxim und Chlor, wie das o-Derivat (WERNER, B. 27, 2847). — Große Krystalle. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkoöl und Aether.

2. m-Nitrobenzaldoxim. a. α -Antiderivat. B. Beim Erwärmen des m-Nitrodiazoderivates $Cl.N_2.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$ mit 40 Thln. Alkohol (GABRIEL, B. 15, 838). Aus m-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, B. 15, 3060). Beim Erwärmen von 3,1²-Dinitrostyrol mit H_2SO_4 (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, A. 229, 234). — Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und Alkalien, schwach in CS_2 . Liefert mit Chromsäuregemisch m-Nitrobenzaldehyd. — $Na.C_7H_5N_2O_3 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag (GOLDSCHMIDT, RÖDER, B. 28, 2015).

Methyläther $C_8H_8N_2O_3 = C_7H_5N_2O_3.CH_3$. D. Man digerirt ein Gemisch aus 1 g m-Nitrobenzaldoxim, 0,8 g KOH, 1 g CH_3J und 4 g Holzgeist 1 Stunde lang im Rohr bei 100° (GABRIEL, B. 15, 3061). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 63—63,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., etwas weniger leicht in Ligroin. Wird von koe. Salzsäure bei 130—140° nicht angegriffen, aber bei 160—170° in CH_3Cl , NH_3 und m-Nitrobenzoesäure zerlegt.

2,4-Dinitrophenyläther $C_{13}H_8N_4O_7 = C_6H_4(NO_2).CH:N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus m-Nitrobenzaldoxim, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (WERNER, B. 27, 1656). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Aether und Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol.

Carbanilido-m-Nitrobenzantialdoxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. a. α -Derivat. B. Aus m-Nitrobenzaldoxim, gelöst in Aether, und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, B. 23, 2171). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Kochen mit Alkohol oder Benzol oder beim Behandeln mit trockenem HCl-Gas, in das β -Derivat über.

b. β -Derivat. B. Aus dem α -Derivat, beim Kochen mit Alkohol oder Benzol, oder beim Behandeln der ätherischen Lösung mit HCl-Gas (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, B. 26, 2097). Bei kurzem Kochen von m-Nitrobenzaldoxim, gelöst in Benzol, mit Phenylcarbonimid (G., R.). — Gelbe Nadelchen. Schmelzp.: 139°.

Tolylcarbonimido-m-Nitrobenzaloxim $C_{15}H_{13}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$, a. o-Tolylderivat. Gelbliche Krystalle. Schmilzt, bei 133°, unter Zersetzung (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN).

b. p-Tolylderivat. α -Derivat. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von m-Nitrobenzaloxim mit p-Tolylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). — Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem $CHCl_3 +$ Ligroin). Schmilzt gegen 96°, erstarrt bei höherer Temperatur und schmilzt dann wieder bei ca. 185°.

β -Derivat. *B.* Aus dem α -Derivat, beim Kochen mit Alkohol oder Benzol, oder beim Behandeln der ätherischen Lösung mit HCl-Gas (G., R.). — Gelbe Prismen. Schmelztp.: 132°.

Benzoat $C_{14}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:N.O.C_7H_5O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 161° (MINUNNI, CORSELLI, *G.* 22 [2] 171).

b. β , Syn-Derivat $C_6H_4(NO_2).CH \begin{matrix} \diagup \\ \dot{N}.OH \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung von α -m-Nitrobenzaloxim (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2170). — Nadeln (aus Aether). Schmelztp.: 116—118°. — $Na.C_7H_5N_2O_3 + 2H_2O$. Hellgelber Niederschlag (GOLDSCHMIDT, RÖDER, *B.* 28, 2016).

Methyläther $C_8H_8N_2O_3$, a. O-Derivat $C_6H_4(NO_2).CH \begin{matrix} \diagup \\ \dot{N}.OCH_3 \end{matrix}$. *B.* Man lässt β -m-Nitrobenzaloximsilber einige Stunden mit Aether und CH_3J stehen (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2172). — Monokline (?) Nadeln (aus Aether). Schmelztp.: 72° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2809).

b. N-Derivat $C_6H_4(NO_2).CH \begin{matrix} \diagup \\ \dot{N}.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man lässt eine Lösung von β -m-Nitrobenzaloxim in Holzgeist 24 Stunden mit Natriummethylat und CH_3J stehen und destilliert hierauf im Dampfstrom. Den Rückstand macht man alkalisch und schüttelt ihn dann mit Aether aus (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2171). — Kleine, gelbe Prismen (aus Benzol). Schmelztp.: 117°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_8N_2O_3 + NaJ$. Große, gelbe Tafeln. Schmelztp.: 180—185° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2809). Leicht löslich in Alkohol. Wird durch heisses Wasser, durch Aether und Benzol zersetzt.

Die Verbindung mit Phenylcarbonimid schmilzt bei 139° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2816).

N-Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH \begin{matrix} \diagup \\ \dot{N}.C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus β -m-Nitrobenzaloxim, C_2H_5J und $C_2H_5.ONa$ (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2810). — Lange Nadeln. Schmelztp.: 97°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 90 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, schwerer in Aether und Ligroin. Beim Kochen mit konc. HCl wird β -Aethylhydroxylamin $C_2H_5.NH.OH$ abgespalten.

Verbindung mit Phenylcarbonimid $C_{16}H_{15}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH \begin{matrix} \diagup \\ \dot{N}.C_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5.N.CO$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelztp.: 148° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2816). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

N-Benzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH \begin{matrix} \diagup \\ \dot{N}.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$. Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 148° (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2174). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Das Acetat schmilzt bei 75° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 525).

Verbindung mit Phenylcarbonimid $C_{21}H_{17}N_3O_4 = C_{14}H_{12}N_2O_3 + C_6H_5.N.CO$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 158—159° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2816). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol.

Carbanilido-m-Nitrobenzaloxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH \begin{matrix} \diagup \\ \dot{N}.O.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus β -m-Nitrobenzaloxim, gelöst in Aether, und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2171). — Mikroskopische Nadelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 75°. Schwer löslich in Aether. Unbeständig.

p-Tolylcarbonimino-m-Nitrobenzsynaloxim $C_{15}H_{13}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH \begin{matrix} \diagup \\ \dot{N}.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. Gelbe Nadelchen. Schmilzt, bei 181°, unter Zersetzung (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2099).

3. **p-Nitroderivat**. α -Derivat. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2000). Beim Erwärmen von p-Nitrophenyl- α -Nitroakrylsäure-

ester $C_8H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2.C_2H_5$ oder 4,1²-Dinitrostyrol mit Vitriolöl auf 110° und Eingießen der Lösung in Wasser (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, A. 229, 213). Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Erwärmen von feingepulvertem Bis-Nitrosylp-Nitrobenzyl [$C_6H_4(NO)_2.CH_2.NO-$]₂ mit verd. Natron oder beim Kochen desselben Körpers mit Alkohol (BEHREND, KÖNIG, A. 263, 348). — Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 128,5—129°. Wenig löslich in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether. Wird von Schwefelammonium zu Aminobenzaldoxim reducirt.

Methyläther $C_8H_8N_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.OCH_3$. B. Aus α -p-Nitrobenzaldoxim mit CH_3J , Natriummethylat und Holzgeist (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2548). Aus β -p-Nitrobenzaldoxim-O-Methyläther, beim Erwärmen mit einer Lösung von Jod in CS_2 . — Nadelchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 101°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol, sehr leicht in Aether.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.O.C_2H_5$. Tetragonale Tafeln. Schmelzp.: 107—108° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 200° entsteht p-Nitrobenzamid.

Benzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:N.O.CH_2.C_6H_5$. B. Aus α -p-Nitrobenzaldoxim mit Natriumäthylat und Benzylchlorid in kalter alkoholischer Lösung oder aus p-Nitrobenzaldehyd und α -Benzylhydroxylamin (BEHREND, KÖNIG, A. 263, 353). — Breite glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117,5—118,5°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure nicht verändert.

Carbanilido- α -p-Nitrobenzaldoxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = NO_2.C_6H_4.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. B. Beim Stehen einer Lösung von (1 Mol.) α -p-Nitrobenzaldoxim und (1 Mol.) Phenylcarbonimid in Benzol (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2548). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether.

Tolylcarbonimido-p-Nitrobenzaldoxim $C_{15}H_{13}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH$
 $CH_3.C_6H_4.NH.CO.O.N$. a. o-Tolylderivat. Gelbliche Nadelchen. Schmilzt gegen 183° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, B. 26, 2096). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. p-Tolylderivat. Gelbliche Nadelchen. Schmelzp.: 154° (G., R.).

c. β -Derivat $C_6H_4(NO_2).CH$
 $N.OH$. B. Aus Bis-Nitrosylnitrobenzyl; siehe das α -Derivat (BEHREND, KÖNIG, A. 263, 349). Das Hydrochlorid fällt aus beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung von α -p-Nitrobenzaldoxim (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2550). — Kleine, glänzende Tafeln (aus Essigäther). Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 173—175°, dabei fast vollständig in das α -Derivat übergehend. In Aether und in heißem Wasser schwerer löslich als das α -Derivat. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und in heißem Alkohol. Salzsäuregas, in die ätherische Lösung geleitet, liefert das Hydrochlorid des α -Derivats. Beim Kochen des Acetylderivats mit Soda entsteht p-Nitrobenzoesäure. Beim Behandeln mit Benzylchlorid (+ Natriumäthylat) entstehen Iso-p-Nitrobenzaldoxim-p-Nitrobenzyläther und Benzylisonitrobenzaldoxim. — $C_7H_6N_2O_3.HCl$. Kleine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 116° (G., K.).

Methyläther $C_8H_8N_2O_3$. a. O-Methyläther $NO_2.C_6H_4.CH:N.OCH_3$. B. Bei mehrstündiger Einwirkung von CH_3J (und Aether) auf frisch gefälltes β -p-Nitrobenzaldoximsilber (GOLDSCHMIDT, KJELLIN). — Lanzettförmige Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 67—68°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Geht, beim Erhitzen mit etwas Jod (und CS_2), in α -p-Nitrobenzaldoximmethyläther über.

b. N-Methyläther $NO_2.C_6H_4.CH.N.CH_3$. B. Entsteht, neben wenig O-Methyläther, aus β -p-Nitrobenzaldoxim, CH_3J , Natriummethylat und Holzgeist (GOLDSCHMIDT, KJELLIN). — Kleine citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether, Ligroin und Benzol. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen p-Nitrobenzaldehyd und $CH_3.NH(OH)$. HJ erzeugt bei 120° Methylamin.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_3$. a. O-Aethyläther $NO_2.C_6H_4.CH:N.O.C_2H_5$. B. Aus β -p-Nitrobenzaldoximsilber und C_2H_5J (GOLDSCHMIDT, KJELLIN). — Nadelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verhält sich gegen Jod wie der entsprechende Methyläther.

b. N-Aethyläther $NO_2.C_6H_4.CH.N.C_2H_5$. B. Aus β -p-Nitrobenzaldoxim mit C_2H_5J , Alkohol und Natriumäthylat (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2553). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° (G., K.); 122—123° (BEHREND, LEUCHS, A.

257, 239). Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, fast gar nicht in Ligroin.

n-Benzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH \left\langle \underset{O}{N}CH_2.C_6H_5 \right.$. B. Entsteht, neben

β -Benzaldoxim-p-Nitrobenzyläther, bei der Oxydation von β -Benzyl-p-Nitrobenzylhydroxylamin mit rothem Blutlaugensalz und Alkali oder aus p-Nitrobenzaldehyd und β -Benzylhydroxylamin (BEHREND, KÖNIG, B. 23, 2750; A. 263, 197). — Breite, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Wandelt sich, beim Stehen mit Natriumäthylat, theilweise in Iso β -Benzaldoxim-p-Nitrobenzyläther um (B., A. 265, 239). Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, leicht in p-Nitrobenzaldehyd und β -Benzylhydroxylamin.

Verbindung von p-Nitro-Benzaldoximbenzyläther mit β -Benzaldoxim-p-Nitrobenzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_3 + C_{14}H_{12}N_2O_3$. Blättchen. Schmelzp.: 93–94° (BEHREND, KÖNIG, A. 263, 203). 36 ccm Alkohol (von 90°) lösen bei 0° 0,58 g (B., K., A. 271, 93).

n-p-Nitrobenzyläther $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).CH \left\langle \underset{O}{N}.CH_2.C_6H_4.NO_2 \right.$. B. Aus

(20 g) Di-p-Nitrodibenzylhydroxylamin, gelöst in (150 ccm) heifsem Eisessig und (6,5 g) $K_2Cr_2O_7$, gelöst in (65 g) heifser Essigsäure (von 25 %) (BEHREND, KÖNIG, A. 263, 191). Aus β -p-Nitrobenzaloxim mit Benzylechlorid und Natriumäthylat (BEHREND, KÖNIG, A. 263, 354). — Hellgelbe, mikroskopische Nadelchen (aus verd. Essigsäure). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Zersetzung, bei 227–228°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure (von 20 %), in β -p-Nitrobenzylhydroxylamin und p-Nitrobenzaldehyd.

p-Nitrobenzaldoximacetat schmilzt bei 75–76° (HANTZSCH, Ph. Ch. 13, 523).

Carbanilido- β -p-Nitrobenzaldoxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = NO_2.C_6H_4.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. B. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von β -p-Nitrobenzaldoxim mit Phenylcarboimid (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, B. 24, 2551). — Citronengelbe Nadelchen (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 94°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Wird von warmem Alkohol zersetzt.

Tolylcarbonimino-p-Nitrobenzsynaldoxim $C_{15}H_{13}N_3O_4$

$= C_6H_4(NO_2).CH \left\langle \underset{O}{N}.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \right.$. a. o-Tolylderivat. Gelbe, rhombische Tafeln. Schmilzt, gegen 185°, unter Schäumen (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, B. 26, 2096). Sehr schwer löslich in Aether.

b. p-Tolylderivat. Hellgelbe Blättchen. Schmilzt gegen 176°, unter Schäumen (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). Sehr schwer löslich in Aether.

Bis-Nitrosyl-p-Nitrobenzyl $C_{14}H_{12}N_4O_6 = [C_6H_4(NO_2).CH_2](NO)_2$. B. Man trägt in (10 ccm) gekühltem Eisessig eine kleine Menge Nitroso-p-Nitrobenzylhydroxylamin $C_6H_4(NO_2).CH_2.N(NO).OH$ ein und fügt eine Spur rother, rauchender Salpetersäure hinzu. Sobald die Reaktion beginnt, trägt man, unter Kühlung, allmählich noch (3 g) Nitrosobenzylhydroxylamin ein, gießt darauf in viel Wasser, filtrirt und wäscht den Filterrückstand mit etwas Alkohol und dann mit Aether aus (BEHREND, KÖNIG, A. 263, 347). Entsteht auch bei der freiwilligen Zersetzung von Nitroso- β -p-Nitrobenzylhydroxylamin (B., K.). — Mikroskopische Prismen (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: 135–140°. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Erwärmen mit verd. Natron oder bei anhaltendem Kochen mit Alkohol entstehen α - und β -p-Nitrobenzaldoxim.

Chlornitrobenzaldoxim $C_7H_5ClN_2O_3 = C_6H_3Cl(NO_2).CH:N.OH$. a. 5-Chlor-2-Nitroderivat. Prismatische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112° (EICHENGRÜN, EINHORN, A. 262, 139). Leicht löslich.

b. 2-Chlor-5-Nitroderivat. Schmilzt bei 147–148° (ERDMANN, B. 272, 154). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 5-Nitrosalicylsäure und, beim Kochen mit Soda, das Nitril dieser Säure (V. MEYER, B. 26, 1253).

Bromnitrobenzaldoxim $C_7H_5BrN_2O_3 = C_6H_3Br(NO_2).CH:N.OH$. a. 4-Brom-2-Nitroderivat. B. Beim Eintragen des Diazochlorids $Cl.N_2.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$ (siehe S. 51) in (10 Thle.) erhitzter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (GABRIEL, MEYER, B. 14, 827). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 151–153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in heifsem Benzol.

b. 4-Brom-3-Nitroderivat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145–146° (SCHÖPPF, B. 24, 3775). Leicht löslich in Alkohol.

c. 5-Brom-2-Nitroderivat. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113° (EINHORN, GERNSHEIM, B. 234, 145).

p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid $C_7H_5ClN_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CCl:N.OH$. *B.* Aus p-Nitrobenzaloxim und Chlor, wie das o-Derivat (WERNER, *B.* 27, 2847). — Krystallpulver. Schmelzpt.: 115—117°. Leicht löslich in Aether, CH_3 und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht m-Nitrobenzaldioximsuperoxyd.

Cyanbenzaloxim $C_8H_6N_2O = CN.C_6H_4.CH:N.OH$. a. *m-Cyanbenzaloxim*. Krystallpulver (aus heißem Wasser). Schmelzpt.: 99—101° (REINGLASS, *B.* 24, 2422). Geht, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid, in m-Phthalonitril über.

b. *p-Cyanbenzaloxim*. α -Derivat. Schmelzpt.: 180° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 522). β -Derivat. Schmelzpt.: 143—145° (HANTZSCH). — Das Acetat schmilzt bei 122 bis 124° (H.).

Aminobenzaloxim $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CH:N.OH$. a. *o-Aminobenzaloxim*. *B.* Beim Erwärmen von o-Nitrobenzaloxim mit starkem Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2339). — Fläche, glänzende Nadeln. Schmelzpt.: 132—133°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Sublimirt langsam, schon auf dem Wasserbade, in glänzenden Nadeln. Liefert, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, o-Aminobenzaldehyd.

Methyläther $C_8H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_4.CH:N.O.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 0,8 Thln. o-Aminobenzaloxim mit 1 Thl. KHO, 5 Thln. Holzgeist und 2 Thln. Methyljodid auf 100° (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2339). — Gelbliches Oel. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Kurz, schiefe abgestumpfte Prismen oder rhomboöderartige Krystalle. Schwer löslich in concentrirter Salzsäure.

Acetylderivat $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_5O).C_6H_4.CH.NO.CH_3$. *D.* Durch Erhitzen des Methyläthers mit Essigsäureanhydrid (G., M.). — Fläche, rektanguläre Säulen (aus Wasser). Schmelzpt.: 109°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Säuren und Alkalien.

o-Acetaminobenzaloxim $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_5O).C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 14 g o-Acetaminobenzaldehyd von 200 ccm Alkohol mit einer wässrigen Lösung von 10 g $NH_3O.HCl$ und 7 g NaOH (BISCHLER, *B.* 26, 1891). — Tafeln (aus Alkohol); seidglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 194°. Schwer löslich in kaltem Aether und Benzol, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Diacetylderivat $C_{11}H_{12}N_2O_3 = NH(C_2H_5O).C_6H_4.CH:N.O.C_2H_5O$. *B.* Beim Erwärmen von o-Aminobenzaloxim mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2340). — Breite, schiefe abgestumpfte Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 127,5—128,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin, kaltem Wasser, Säuren und Alkalien.

b. *m-Aminobenzaloxim*. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1 Thl. m-Nitrobenzaloxim und Natronlauge in eine heiße, mit NH_3 übersättigte, Lösung von 11 Thln. Eisenvitriol (GABRIEL, *B.* 16, 1998). Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Lösung wird mit HCl schwach angesäuert, dann mit NH_3 ammoniakalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroin, schwach in kaltem, leicht in heißem Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, die Verbindung $C_{28}H_{17}N_3O$ (s. S. 17). — $(C_7H_5N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orange gelbe Tafeln.

c. *p-Aminobenzaloxim*. *B.* Beim Kochen von p-Nitrobenzaloxim mit Schwefelammonium (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2001). — Gelbe, platte Krystalle. Schmelzpt.: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Natronlauge. Löst sich in Säuren; nach einiger Zeit verwandelt sich die Lösung in eine blutrothe Gallerte, oder es scheiden sich dunkelrothe Nadeln ab, und in der Lösung ist Hydroxylamin vorhanden.

Acetylderivat $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_5O).C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Aus p-Acetaminobenzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, HERZBERG). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 205—206°.

Nitrosomethyl-o-Nitro-p-Diazobenzolchlorid $C_7H_5ClN_4O_3 = ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$. *D.* Zu der Lösung von 1 Thl. Nitroaminophenyllessigsäure in 12 Thln. konc., kalter (*B.* 14, 2334) Salzsäure setzt man Isoamylnitrit, schüttelt um, gießt 18 Thle. eines Gemisches von (5 Thln.) Alkohol und (1 Thl.) Salzsäure hinzu und dann (25 Thle.) mit Salzsäure geschüttelten Aethers, bis die anfangs gebildeten 2 Schichten wieder verschwinden. Es setzen sich bald rothe Nadeln des Diazochlorides ab, die man mit Aetheralkohol wäscht (GABRIEL, Rud. MEYER, *B.* 14, 826). — Lange, glänzende, blassrothe Nadeln. Verändert sich nicht bei 60—80°. Explodirt bei stärkerem Erhitzen.

m-Benzaloximsulfonsäure $C_7H_7NSO_4 = CH(N.OH).C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus (1 Mol.) m-benzaldehydsulfonsaurem Natrium, ($1\frac{1}{2}$ Mol.) $NH_3O.HCl$ und Soda (KAFKA, *B.* 24, 791). — $Na.C_7H_6NSO_4$. Glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2. Aldehyde C_8H_8O .

1. *Phenäthylal, α -Toluylsäurealdehyd, Phenylacetaldehyd* $C_6H_5.CH_2.CHO$.
B. Beim Glühen von α -toluylsaurem Calcium mit ameisen-saurem Calcium (CANNIZZARO, A. 119, 254). Beim Behandeln der Aethylbenzolverbindung $C_2H_5.C_6H_5.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ETARD, A. ch. [5] 22, 248). Bei der Destillation von Phenyl-oxyakrylsäure mit verdünnter Schwefelsäure (BAEYER, B. 13, 304; vgl. GLASER, A. 147, 100). $C_9H_8O_3 = CO_2 + C_8H_8O$. Beim Erhitzen von α -Phenylmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° (ERLENMEYER, B. 13, 304). $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H = C_8H_8O + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Kochen von Styrolenalkohol mit Schwefelsäure von 20° (ZINCKE, A. 216, 301). $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH) = C_8H_8O + H_2O$. Man versetzt 1 Thl. Phenylchlor-milchsäure $C_6H_5.CHCl.CH(OH).CO_2H$ mit 10 Thln. einer wässrigen Kochsalzlösung und $\frac{1}{2}$ Thl. Soda und destillirt im Dampfströme, unter allmählichem Zusatz von $\frac{1}{4}$ Thl. Soda (FORRER, B. 17, 982). — *D.* Man übergießt (1 Mol.) Phenylchlor- β -Milchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit dem 5fachen Gewicht Wasser und giebt (2 Mol.) NaOH, gelöst in dem 3fachen Gewicht Wasser, hinzu. Das Gemisch wird zum Kochen erhitzt und dann ($\frac{3}{4}$ Mol.) H_2SO_4 , verdünnt mit dem 3fachen Gewicht Wasser, hineingegossen. Der gebildete Aldehyd wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und die im Destillat befindliche wässrige Schicht für sich destillirt, um den darin gelösten Aldehyd zu gewinnen. Im nicht flüchtigen Retortenrückstand bleibt Phenylglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$ gelöst (ERLENMEYER, LIPP, A. 219, 182). — Bleibt bei -10° flüssig. Siedep.: $193-194^\circ$. Spec. Gew. = 1,085 (RADZISZEWSKI, B. 9, 372). Mit alkoholischem Kali entsteht Benzoesäure. Liefert beim Schütteln mit Schwefelsäure (von 50%) den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,47—1,50), bei -10° bis -15° entstehen o- und p-Nitrophenylacetaldehyd (FORRER). — $C_8H_8O.NaHSO_3$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol) (RADZISZEWSKI).

Oxim $C_8H_9NO = C_6H_5.CH_2.CH \begin{matrix} \diagup \\ \text{N.OH} \end{matrix}$. Spieß (aus Aether). Schmelzp.: $97-99^\circ$ (DOLLFUS, B. 25, 1917). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylhydrazoximphenyläthyliden $C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_5.C \begin{matrix} \diagup \text{N.O} \\ \diagdown \text{NH} \end{matrix} CH.CH_2.C_6H_5$.
B. Bei 6stündigem Erhitzen am Kühler einer verdünnten alkoholischen Lösung von (17 g) Benzenylamidoxim und (15 g) Phenylacetaldehyd (ZIMMER, B. 22, 3141). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 136° . Unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. $KMnO_4$ erzeugt Benzenylazoximphenyläthyliden. — $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$. Krystallinisch. Wird durch Wasser zersetzt.

Benzenylazoximphenyläthenyl $C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_5.C \begin{matrix} \diagup \text{N.O} \\ \diagdown \text{N} \end{matrix} C.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation einer verd. heissen, essigsäuren Lösung von (23,8 g) Benzenylhydrazoximphenyläthyliden mit (10,6) $KMnO_4$ (ZIMMER, B. 22, 3142). — Schmelzp.: 118° . Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether und Benzol.

Verbindung $C_{24}H_{20}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von α -Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° (ERLENMEYER, B. 13, 304). — Blättchen. Schmelzp.: 102° .

Phenyldichloracetaldehyd $C_8H_6Cl_2O = C_6H_5.CCl_2.CHO$. *B.* Das Hydrochlorid dieses Aldehyds entsteht beim allmählichen Eintragen von 4 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 Thln. Chloral und 100 Thln. Benzol (COMBES, Bl. 41, 382). Man giebt zum Produkte Wasser, destillirt die abgehobene Benzolschicht erst aus dem Wasserbade und dann im Vakuum. — Das Hydrochlorid $C_8H_6Cl_2O.HCl$ siedet im Vakuum unzersetzt bei 175 bis 185° . Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bei der Oxydation entsteht Phenyldichloroessigsäure. Kalte Kalilauge entzieht HCl und hinterlässt den Aldehyd $C_8H_6Cl_2O$; beim Erwärmen mit Kali wird aber Benzaldehyd gebildet.

p-Nitrophenylacetaldehyd $C_8H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CHO$. *B.* Beim Kochen des Baryumsalzes der p-Nitrophenylchlor-milchsäure mit Wasser (LIPP, B. 19, 2647). $C_8H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H = C_8H_7NO_3 + CO_2 + HCl$. — Nadeln. Schmelzp.: 85 bis 86° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser.

2. *Methylphenethylal(2), o-Toluylsäurealdehyd* $CH_3.C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Kochen von 1'-Chlor-o-Xylol mit Bleinitratlösung (RAYMAN, Bl. 27, 498). Bei der Oxydation von o-Xylol durch CrO_2Cl_2 (BORNEMANN, B. 17, 1467). — Flüssig. Siedep.: 206° .

Oxim $C_8H_9NO = CH_3.C_6H_4.CH \begin{matrix} \diagup \\ \text{HO.N} \end{matrix}$. Krystallmasse (aus Aether). Schmelzp.: $48-49^\circ$

(DOLLFUS, *B.* 25, 1922). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Acetat des Oxims $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N.O.CO.CH_3$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 55—56° (DOLLFUS).

3. **Methylphenmethylal(3), m-Toluylsäurealdehyd** $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 1¹-Chlor-m-Xylol mit Bleinitratlösung (GUNDELACH, *Bl.* 26, 44; vgl. GRIMAUD, LAUTH, *Bl.* 7, 233). Durch Behandeln von m-Xylol mit CrO_2Cl_2 (ETARD, *B.* 14, 848; BORNEMANN, *B.* 17, 1464). — Flüssig. Siedep.: 199°. Spec. Gew. = 1,037 bei 0°; = 1,024 bei 22°. Riecht nach Bittermandelöl.

Xylidenanilin $C_{14}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NC_6H_5$. *B.* Aus m-Toluylaldehyd und Anilin (BORNEMANN, *B.* 17, 1468). — Flüssig. Siedep.: 313—314°. Wird von kalten, verdünnten Mineralsäuren (aber nicht von verdünnten organischen Säuren) in Anilin und Toluylaldehyd zerlegt.

Nitrotoluylaldehyd $C_8H_7NO_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Durch Eintropfen von (1 Mol.) m-Toluylaldehyd in eine abgekühlte Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.) KNO_3 in Vitriolöl (BORNEMANN, *B.* 17, 1473). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Behandeln mit Aceton und verdünnter Natronlauge, m-Methylindigo.

Dinitrotoluylaldehyd $C_8H_6N_2O_5 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) m-Toluylaldehyd in eine abgekühlte Lösung von (2 Mol.) KNO_3 in Vitriolöl und Erwärmen des Gemisches auf 80—90° (BORNEMANN, *B.* 17, 1473). — Lange, seidglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110—112°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und warmem Alkohol.

1¹-Amino-m-Toluylaldehyd $C_8H_9NO = NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Entsteht, neben anderen Verbindungen, aus (10 g) Thionylchlorid und (10 g) m-Xylylendiamin (gelöst in 300 g Aether) (DÜRING, *B.* 28, 602). — Amorphes Pulver. Löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkohol u. s. w. Nicht schmelzbar.

Trithio-m-Toluylaldehyd $C_9H_4S_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHS)_3$, a. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Einleiten, unter Kühlung, von H_2S in die, mit (1 Vol.) alkoholischer HCl versetzte 5 procentige, Lösung von m-Toluylaldehyd in Alkohol (WÖRNER, *B.* 29, 151). Man krystallisiert das ausgeschiedene Produkt aus Benzol um; beim Erkalten scheidet sich nur das β -Derivat aus. — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Alkohol und Aether.

b. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (WÖRNER). Aus dem α -Derivat mit wenig Jod (W.). — Glänzende Nadeln (aus Benzol + Aceton). Krystallisiert, aus Benzol, mit 3 Mol. C_6H_6 . Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol.

4. **Methylphenmethylal(4), p-Toluylsäurealdehyd** $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Glühen von p-toluylsaurem Calcium mit Ameisensäurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* 124, 254). Bei der Oxydation von p-Xylol durch CrO_2Cl_2 (BORNEMANN, *B.* 17, 1467). — Flüssig. Siedep.: 204°. Riecht pfefferartig.

Oxim $C_8H_9NO = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N.OH$. a. Anti-Derivat. Schmelzp.: 79—80° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 523).

b. Syn-Derivat. Schmelzp.: 108—100°. — Das Acetat schmilzt bei 85° (H.).

1¹-Amino-p-Toluylaldehyd $C_8H_9NO = NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen von (10 g) Thionylanilin, verdünnt mit Aether, in die Lösung von (10 g) p-Xylylendiamin in 250 ccm Aether (DÜRING, *B.* 28, 604). — Flocken. Unlöslich in Wasser.

Trithio-p-Toluylaldehyd $C_9H_4S_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHS)_3$, a. α -Derivat. Wie bei dem m-Tolylderivat (WÖRNER, *B.* 29, 152). — Nadeln (aus verd. Aceton). Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

b. β -Derivat. *B.* Wie bei β -Trithiobenzaldehyd (WÖRNER). — Glänzende Nadeln (aus heißem Aceton). Schmelzp.: 180°. Krystallisiert, aus Benzol, mit 3 Mol. C_6H_6 . Leicht löslich in Benzol, Aceton und $CHCl_3$, unlöslich in Alkohol.

3. Aldehyde $C_9H_{10}O$.

1. **Phenpropylal, Hydrozimmtsäurealdehyd** $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Zerlegen der Propylbenzolverbindung $C_9H_7 \cdot C_6H_5 \cdot 2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 254). — Flüssig. Siedep.: 208°. Giebt mit $NaHSO_5$ eine krystallisierte Verbindung.

Oxim $C_9H_{11}NO = \frac{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH}{\dot{N}.OH}$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:

93—94,5° (DOLLFUS, *B.* 26, 1971). Essigsäureanhydrid erzeugt Hydrozimmtsäurenitril.

m-Chlorhydrozimmtaldehyd $C_9H_9ClO = C_6H_4Cl.CH_2.CH_2.CHO$. *B.* Bei der Destillation von m-chlorhydrozimmtsaurem Calcium mit überschüssigem Ameisensäure Calcium (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1082). — Oel. Siedet gegen 240° .

Phenyl- α - β -Dichlorpropionaldehyd $C_9H_8Cl_2O = C_6H_5.CHCl.CHCl.CHO$. *B.* Man sättigt eine Lösung von (1 Thl.) Zimmtaldehyd in (3 Thln.) $CHCl_3$ mit Chlor (NAAR, *B.* 24, 247). — Krystallmasse. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt sehr leicht in α -Chlorzimmtaldehyd und HCl.

Phenylidibrompropionaldehyd $C_9H_8Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.COH$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von Zimmtaldehyd in CS_2 oder $CHCl_3$ (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1814). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 100° , unter Abgabe von HBr. Zerfällt, beim Aufbewahren oder schneller beim Kochen mit Kaliumacetat, in HBr und Phenylbromakrolein $C_6H_5.C_3HBr.CHO$.

Anilinderivat $C_7H_9Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamylidenanilin $C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_5$ und Brom (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 175° .

Pseudocuminidinderivat $C_{18}H_{19}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:N.C_9H_{11}$. *B.* Aus Cinnamylidenpseudocuminidin und Brom (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220° .

Naphtylaminderivate $C_{19}H_{15}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:N.C_{10}H_7$. a. α -Derivat. *B.* Aus α -Cinnamylidennaphtylamin und Brom (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 154° .

b. β -Derivat. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 191° (SCHIFF).

Benzhydrylaminderivat $C_{22}H_{19}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:N.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Cinnamylidenbenzhydrylamin, gelöst in Eisessig, und Brom (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2170). Nadeln. Zersetzt sich bei 170 – 180° . Schwer löslich in Eisessig.

p-Aminophenolderivat $C_{15}H_{13}Br_2NO = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:N.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Cinnamyliden-p-Aminophenol, gelöst in Eisessig, und Brom (HÄGELE, *B.* 25, 2754). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzpt.: 287° . Schwer löslich in Alkohol.

2. **Phenmethoäthylal, Hydratopaaldehyd** $C_8H_9.CH(CH_3).CHO$. *B.* Entsteht, neben Acetophenon, bei der Oxydation von Isopropylbenzol mit CrO_2Cl_2 (MILLER, ROHDE, *B.* 24, 1359). — Oel. Siedep.: 203 – 204° (i. D.) bei 716 mm.

3. **1,3-Dimethylbenzaldehyd(4)** $(CH_3)_2.C_6H_3.CHO$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Alkohols (HINRICHSSEN, *B.* 21, 3085). — Erstarrt bei -40° und schmilzt dann bei -9 bis -8° ; Siedep.: 215 – 216° (H., *B.* 22, 121). Wird von HNO_3 zu Xylsäure oxydirt.

4. **1,3-Dimethylphenmethylal(5)** $(CH_3)_2.C_6H_3.CHO$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Mesitylen in CS_2 mit CrO_2Cl_2 (ETARD, *Bt.* 42, 287). — Flüssig. Siedep.: 220 – 222° .

4. Aldehyde $C_{10}H_{12}O$.

1. **Phen-1²-Methopropylal, α -Methylhydrozimmtaldehyd** $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CHO$. *B.* Bei der Destillation von α -methylhydrozimmtsaurem Calcium mit überschüssigem Ameisensäure Calcium (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1080; ERRERA, *G.* 21, 78). — Oel. Siedepunkt: 226 – 227° .

2. **4-Aethylphenmethylal** $C_8H_9.C_6H_4.CH_2.CHO$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung des Diäthylbenzols $C_2H_5(C_6H_5)_2$ mit CrO_2Cl_2 mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 255). — Flüssig. Riecht nach Cuminaldehyd. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich beim Erhitzen für sich auf 220° . Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

3. **Methylphen-4¹-Methoäthylal, p-Methylhydratopasäurealdehyd** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).CHO$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{10}H_{14}$ mit CrO_2Cl_2 (aus Campher-cymol) mit Wasser (RICHTER, SCHÜCHNER, *B.* 17, 1932; ERRERA, *G.* 19, 531; MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1075). — Flüssig. Siedep.: 222 – 223° ; spec. Gew. = $0,9941$ bei 13° . Riecht pfefferminzartig. — $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3$. Perlmutterglänzende Blättchen.

4. **4-Methoäthylphenmethylal, p-Cuminaldehyd, Cuminol** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CHO$. *V.* Neben Cymol, im Römischkümmelöle (durch Destillation der Samen von Cuminum Cyminum bereitet) (GEBHARDT, CAHOURS, *B.* 38, 70). Neben Cymol, im flüchtigen Oele des Wasserschieflings (*Cicuta virosa*) (TRAPP, *A.* 108, 386). — *B.* Beim Kochen von p-Cumylchlorid $C_2H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Bleinitrat und Wasser (ERRERA, *G.* 14, 278). — *D.* Man destillirt Römischkümmelöl, bis der Siedepunkt auf 190° gestiegen ist, und schüttelt dann

den Rückstand mit konzentrierter Natriumdisulfidlösung. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, presst ihn aus und zerlegt ihn durch Destillation mit Sodälösung oder verdünnter Schwefelsäure (KRAUT, A. 92, 67). — Flüssig. Riecht nach Kümmelöl. Siedep.: 237° . Spec. Gew. = 0,9832 bei 0° ; = 0,9727 bei $13,4^\circ$ (KOPF, A. 94, 317). Siedep.: $103,5^\circ$ bei 10 mm; $110,2^\circ$ bei 13,68 mm; 126° bei 19,24 mm; $134,4^\circ$ bei 42,22 mm; $141,4^\circ$ bei 57,1 mm; 232° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemperatur und Druck*, 86). Wird von verdünnter Salpetersäure zu Cuminsäure, von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt. Geht, auf geschmolzenes Aetzkali getropft, unter Wasserstoffentwicklung in Cuminsäure über. Wird durch KCN in polymeres Cuminoïn umgewandelt. Beim Einleiten von trockenem Chlor in Cuminol scheint Chlorcuminol $C_9H_8Cl(C_8H_7)$.CHO zu entstehen (GERHARDT, CAHOUS). P_2O_5 wirkt heftig auf Cuminol ein und verharzt es; bei wiederholtem Destilliren über Chlorzink geht Cuminol in Cymol über (LÜNNIN, Z. 1867, 351). Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entsteht Hydrocuminoïn $C_{20}H_{26}O_2$ und mit Sn und HCl Desoxycuminoïn. Mit H_2S und alkoholischer HCl entsteht, bei -15° , nur α -Trithiocuminaldehyd. Beim Erhitzen mit α -Toluylsäure und Natriumacetat auf 250° wird Isobutylstilben $C_{17}H_{18}$ gebildet.

Cuminol und Natrium. Trägt man Natrium in eine Lösung von Cuminol in Toluol ein, so bildet sich ein Gemisch von Cuminolnatrium und Natriumcuminalkoholat, neben einem Oele (Bicuminyll $C_{20}H_{22}O_2$?). $2C_{10}H_{12}O + 2Na = C_{10}H_{11}O.Na + C_{10}H_{13}ONa$. Behandelt man das Produkt mit Wasser, so resultiren Cuminol, Cuminalkohol und Natron (CHURCH, A. 128, 300). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Cuminollösung bildet sich ein indifferenten Körper $C_{16}H_{18}O_2$, der aus Alkohol in großen Nadeln krystallisirt. Beim Befeuchten mit reiner Schwefelsäure giebt er eine violettblaue Farbenreaktion (CLAUS, A. 137, 104).

Cuminolkalium $C_{11}H_{11}O.K$. B. Beim Behandeln von Cuminol mit festem Aetzkali; beim Erwärmen von Cuminol mit Kalium, wobei eine heftige Reaktion eintritt (GERHARDT, CAHOUS). — Gelatinöse Masse. Zerfällt mit Wasser sofort in Cuminol und Aetzkali. — Bei der Einwirkung von Cumylchlorid $C_{14}H_{11}O.Cl$ auf Cuminolkalium entsteht ein schweres Oel, Bicuminyll ($C_{10}H_{11}O_2$), das oberhalb 300° unter Zersetzung siedet. Bei gelindem Erwärmen mit wenig Kali zerfällt es in Cuminsäure und Cuminol. $(C_{10}H_9O)_2 + KHO = C_{16}H_{11}O_2K + C_{10}H_9O$. — Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf Cuminolkalium entsteht wesentlich Bicuminyll (CHIOZZA, A. 84, 102).

Cuminol und Alkalidisulfide (BERTAGNINI, A. 85, 275). $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3 + H_2O$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Alkalisulfidlösungen. Löst sich in Wasser, die Lösung ist sehr unbeständig.

Cuminolglykose $C_{10}H_{12}O.C_6H_{12}O_6$. Darstellung und Verhalten wie bei Benzaldehydglykose (S. 7) (SCHIFF, A. 244, 22).

Cumylenthymoläther $C_{30}H_{38}O_2 = C_9H_{11}.CH(O.C_{10}H_{13})_2$. B. Aus Cumylchlorid $C_{10}H_{12}Cl_2$ (aus Cuminol und PCl_5), Thymol und Aetzkali (ENGELHARDT, LATCHINOW, Z. 1869, 43). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 157° .

Cumylendiacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_9H_{11}.CH(C_2H_5O_2)_2$. B. Aus Cumylchlorid $C_8H_7.C_5H_4.CHCl_2$ und Silberacetat (SIEVEKING, A. 106, 255). — Krystalle.

Cumylendibenzoat $C_{24}H_{22}O_4 = C_9H_{11}.CH(C_7H_5O_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 88° (TÜRSCHEW, A. 109, 368). Nicht unzersetzt flüchtig.

Nitrocuminol $C_{10}H_{11}NO_3 = C_8H_7.C_6H_5(NO_2).CHO$. a. o-Derivat. B. Beim Behandeln von o-Nitrocumenylakrylsäure $C_8H_7.C_6H_5(NO_2).CH:CH.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (EINHORN, HESS, B. 17, 2019). — Liefert mit Natronlauge einen blauen Farbstoff.

b. m-Derivat. B. Beim Eintropfen von Cuminol in eine stark gekühlte Mischung von 1 Thl. Salpetersäure und 2 Thln. Schwefelsäure (LIPPMANN, STRECKER, B. 12, 76). Man gießt die Lösung in Schnee, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit warmer Sodälösung und krystallisirt ihn aus Alkohol um (WIDMAN, B. 15, 167). Beim Behandeln von Aethylcumyläther $C_8H_7.C_6H_4.OC_2H_5$ mit rauchender Salpetersäure (ERRERA, G. 14, 285). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 54° . Mit H_2S und HCl-Gas (+ Alkohol) entsteht nur β -Trithio-m-Nitrocuminaldehyd.

Trithiocuminaldehyd $C_{30}H_{36}S_3 = (C_8H_7.C_6H_4.CHS)_3$. a. α -Derivat. B. Beim Sättigen, bei -15° , der mit 30 cem, auf -15° abgekühlter, alkoholischer HCl versetzten gekühlten Lösung von 5 g Cuminaldehyd in 20 cem Alkohol (WÖRNER, B. 29, 150). — Lange Nadeln (aus 1 Vol. $CHCl_3$ + 1 Vol. Alkohol). Schmelzp.: 165° . Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

b. β -Derivat. B. Beim Versetzen der conc. Lösung des α -Derivates in Benzol mit wenig Jod (WÖRNER). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Krystallisirt, aus heißem

Benzol, mit 3 Mol. C_6H_6 . Schmelzp.: 205° . Schwerer löslich in Alkohol u. s. w., als das α -Derivat.

β -Trithio-m-Nitrocuminaldehyd $C_{30}H_{38}N_3S_3O_6 = [C_8H_7 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHS]_3$. *B.* Bei gleichzeitigem Einleiten von H_2S und HCl -Gas in die Lösung von m-Nitrocuminaldehyd in Alkohol (WÖRNER, *B.* 29, 156). — Nadelchen (aus Aceton). Schmelzp.: 118° . Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton, Benzol und $CHCl_3$. Wird durch Jod nicht verändert.

Hydrocuminamid $C_{30}H_{36}N_2 = N_2(C_{10}H_{12})_3$. *B.* Aus Cuminol und Ammoniak (BORODIN, *B.* 6, 1253; vgl. STEVEKINO, *A.* 106, 259). — *D.* Man leitet trockenes Ammoniakgas, unter Druck, in die Lösung von 1 Vol. Cuminol in 1 Vol. absoluten Alkohol und viel absoluten Aether, bringt die Flüssigkeit in ein Kältegemisch zum Krystallisieren und stellt sie dann über H_2SO_4 unter die Luftpumpe (UEBEL, *A.* 245, 304). — Nadeln. Schmelzp.: 65° . Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Aether. Geht, beim Erhitzen, über in eine isomere Base $C_{30}H_{36}N_2$. Letztere entsteht auch direkt durch Erhitzen von Cuminol mit wässrigem Ammoniak auf 120 – 130° .

Die Base $C_{30}H_{36}N_2$ krystallisiert aus Alkohol in voluminösen Flocken, aus Benzol in kleinen Warzen. Schmelzp.: gegen 205° (BORODIN). Fast unlöslich in Wasser, löslich in 38 Thln. kochenden Alkohols, sehr leicht in Benzol. Das in Wasser schwer lösliche Sulfat krystallisiert in Nadeln, die bei 192° schmelzen.

Diisopropylbenzylidenäthylendiamin $C_{22}H_{28}N_2 = (C_9H_{11} \cdot CH:N)_2 \cdot C_2H_4$. *B.* Aus Cuminol und Äthylendiamin bei 120° (MASON, *B.* 20, 270). — Nadeln. Schmelzp.: 63 bis 64° . Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin. Wird durch Säuren in seine Komponenten zerlegt.

Cuminoläthylenanilin $C_{24}H_{26}N_2 = C_9H_{11} \cdot CH \left\langle \begin{matrix} N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5) \end{matrix} \right\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Cuminol und Äthylenanilin $C_2H_4(NH \cdot C_6H_5)_2$ bei 100° (MOOS, *B.* 20, 733). — Lange, seidglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124 – 125° . Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in Cuminol und Äthylendiamin gespalten.

Cumin-p-Toluidin $C_{17}H_{19}N = C_8H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von p-Toluidin in eine alkoholische Lösung von Cuminol (UEBEL, *A.* 245, 292). — Grobe, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 51° .

p-Cuminaminophenol $C_{16}H_{17}NO = C_8H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Glänzende trimetrische Tafeln. Schmilzt bei 183° unter Zersetzung (UEBEL, *A.* 245, 296).

Cumyliden-6-Aminothymol $C_{20}H_{25}NO = OH \cdot C_6H_2(CH_3, C_8H_7) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$. Schmelzp.: 153 – 154° (PLANCHER, *G.* 25 [2] 391).

p-Isopropylbenzyliden-o-Aminobenzylalkohol $C_{17}H_{19}NO = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 103° (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2973). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Cumylendiacetamid $C_{14}H_{20}N_2O_2 = C_9H_{11} \cdot CH(NH \cdot C_2H_5O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminol mit Acetamid auf 170 – 180° (RAAB, *B.* 8, 1150). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 212° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen in verdünnten Säuren, in Cuminol, NH_4Cl und Essigsäure.

Cumindiureid $C_{12}H_{18}N_4O_2 = C_8H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei zweitägigem Stehen einer Lösung von Cuminol und Harnstoff in verd. Alkohol (BIGNELLI, *G.* 23 [1] 372). — Krystallpulver. Schmelzp.: 175 – 176° .

Cumylendibenzamid $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_9H_{11} \cdot CH(NH \cdot C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminol mit Benzamid (RAAB, *B.* 8, 1150). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Cuminaldoxim $C_{10}H_{13}NO = C_8H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$.

a. α -Antiderivat $C_8H_7 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH \\ OH \cdot \ddot{N} \end{matrix}$. *B.* Aus Cuminol und Hydroxylaminlösung (WESTENBERGER, *B.* 16, 2994). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58° (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2175). Destilliert nicht unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser. Wird von Salzsäuregas in Isocuminaldoxim umgewandelt.

Methyläther $C_{11}H_{15}NO = C_8H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OCH_3$. *B.* Aus α -Cuminaldoxim, gelöst in Holzgeist, mit Natriummethylat und CH_3J (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2175). — Oel. Siedepunkt: 245 – 246° bei 705 mm.

Carbanilidoderivat $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_9H_{11} \cdot CH:NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Dicke Prismen. Schmelzp.: 89° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2095).

Tolylearbonimidodderivat $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH.NO.CO..NH.C_6H_4.CH_3$.

1. o-Tolylderivat. Undeutliche Nadelchen. Schmelzp.: 70° (G., R.).

2. p-Tolylderivat. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (G., R.).

b. β -, Syn-Isoderivat $C_8H_7.C_6H_4.CH$
 $\begin{matrix} \text{CH} \\ \text{N.OH} \end{matrix}$. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Ein-

leiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von α -Cuminaldoxim (GOLDSCHMIDT, B. 23, 2175). — Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Aether. — Das Acetat schmilzt bei 60–61° (HANTZSCH, Ph. Ch. 13, 524).

Carbanilidocuminaldoxim $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_8H_7.C_6H_4.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. Kleine Nadelchen. Schmilzt unter Schäumen, bei 103° (GOLDSCHMIDT).

p-Tolylearbonimidocuminaldoxim $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH.N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

a. α -Derivat. B. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von β -Cuminaldoxim mit p-Tolylearbonimid (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, B. 26, 2095). — Hellgelbe Nadelchen. Wird bei 70–75° farblos und schmilzt bei 113°, unter Schäumen. Wird durch warmen Aether in das β -Derivat übergeführt.

b. β -Derivat. B. Durch Umkrystallisieren des α -Derivats aus warmem Aether (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). — Nadelchen. Schmelzp.: 120°.

5. **Isocuminaldehyd (?)**. B. Entsteht, neben Terecuminaldehyd, beim Zerlegen der Cymolverbindung $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$ (aus Terpentinglycol) mit Wasser (ETARD, A. ch. [5] 22, 295). Man bindet die beiden Aldehyde an $NaHSO_4$ und krystallisiert die Doppelsalze wiederholt aus Alkohol um; das Salz des Isocuminaldehyds ist darin weniger löslich. — Gleich im Ansehen und Geruch ganz dem Campher. Schmelzp.: 80°; Siedep.: 220°. Oxydiert sich an der Luft zu Isocuminsäure, die bei 51° schmilzt und in glänzenden Nadeln krystallisiert.

6. **Terecuminaldehyd**. B. Siehe Isocuminaldehyd (ETARD). — Flüssig; erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 219–220°. Oxydiert sich sehr langsam an der Luft und liefert dabei bei 128–129° schmelzende Terecuminsäure, die von schmelzendem Kali zu p-Toluylsäure oxydiert wird.

7. **1,2,3-Trimethylphenmethylal(5), Heminellibenzylaldehyd** $(CH_3)_3.C_6H_2.CHO$. B. Durch Oxydation des entsprechenden Alkohols mit Chromsäuregemisch (KRÖMER, B. 24, 2413). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 52°.

8. **1,3,5-Trimethylbenzaldehyd** $(CH_3)_3.C_6H_3.CHO$. B. Entsteht, neben Trimethylbenzoesäure, bei der Destillation von Mesitylgyoxylsäure (FEITH, B. 24, 3544). — Oel. Siedep.: 235–240°.

Mesitylaldoxim $C_{10}H_{13}NO$. a. Synderivat $(CH_3)_3.C_6H_2.CH$
 $\begin{matrix} \text{CH} \\ \text{N.OH} \end{matrix}$. B. Entsteht, neben

viel Antiderivat (s. d.), aus Trimethylbenzaldehyd und NH_3O (HANTZSCH, LUCAS, B. 28, 747). Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen der ätherischen Lösung des Antiderivats mit HCl-Gas, wie auch beim Erwärmen des Antiderivats mit verd. HCl (H., L.). — Nadeln. Schmelzp.: 179°. Bedeutend schwerer löslich, als das Antiderivat. Mit PCl_5 entsteht Trimethylbenzonnitril. Geht, beim Erwärmen mit verd. HCl (oder mit viel überschüssiger Natronlauge oder mit Essigsäureanhydrid), in Trimethylbenzonnitril über. Bei längerem Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung des Oxims entsteht ein Gemenge von Syn- und Antialdoxim.

b. Antiderivat $(CH_3)_3.C_6H_2.CH$
 $\begin{matrix} \text{CH} \\ \text{HO.N} \end{matrix}$. B. Entsteht, neben wenig Synderivat, aus (1 Mol.)

Trimethylbenzaldehyd, (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (2 Mol.) $NaOH$, in wässriger Lösung (FEITH, B. 24, 3544; HANTZSCH, LUCAS, B. 28, 746). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 124° (H., L.); 127° (F.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, beim Erwärmen mit verd. Kalilauge, nicht verändert. Geht, beim Erwärmen mit verd. HCl, in das Synderivat über. Mit (1 Mol.) PCl_5 entsteht, in der Kälte, das isomere Formmesidid. Mit viel überschüssigem PCl_5 entsteht bimeres Formesididchlorid.

Acetylderivat $C_{12}H_{15}NO_2 = C_9H_{11}.CH:N.O.C_2H_5O$. Krystalle. Schmelzp.: 68° (HANTZSCH, LUCAS). Zerfällt, beim Erwärmen mit Soda, in Essigsäure und Mesitylantialdoxim.

5. **Aldehyde** $C_{12}H_{16}O$. B. Beim Behandeln einer Lösung von Amyltoluol in CS_2 mit CrO_2Cl_2 entstehen 2 Aldehyde $C_{12}H_{16}O$, die bei 230–245° sieden (ETARD, Bl. 42, 287).

C. Aldehyde $C_nH_{2n-1}O$.

I. Phenpropenylal, Zimmtaldehyd (Zimmtöl) $C_9H_8O = C_6H_5.CH:CH.CHO$. *V.* Im Zimmtöl oder Cassiaöl, neben einem Kohlenwasserstoff. Das sog. „Zimmtblätteröl“ (durch Destillation der Blätter von Cinnamomum Ceylanicum von Ceylon) enthält keinen Zimmtaldehyd, sondern ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und Eugenol (?) (STENHOUSE, A. 95, 103). — *B.* Bei der Oxydation von Styron mit Platinmohr (STRECKER, A. 93, 370). Beim Glühen von zimmtsäurem mit Ameisensäurem Calcium (PIRIA, A. 100, 105). Beim Sättigen eines Gemenges von Bittermandelöl und Acetaldehyd mit Salzsäuregas und Erhitzen (CHIOZZA, A. 97, 350). $C_7H_6O + C_2H_4O = C_9H_8O + H_2O$. Bei 8–10tägigem Stehen bei 30° auf 10 Thln. Benzaldehyd mit 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thln. Natronlauge (von 10 %) (PEINE, B. 17, 2117). Entsteht in kleiner Menge bei der Verdauung von Fibrin durch Pankreas (OSSIKOVSKY, B. 13, 326). — *D.* Aus Zimmt. a. Echtes Zimmtöl (Oleum cinnamomi acuti) wird durch Destillation des, von der verkorkenden Rinde befreiten, Bastes von Cinnamomum Ceylanicum *Breyne* (Ceylon, Borneo, Südamerika u. s. w.) mit Salzwasser bereitet. Der Ceylonzimmt hält etwa 1 % Oel. — b. Zimmtcassiaöl wird aus Cinnamomum Cassia *Blume* (südliches China, Cochinchina . . .) bereitet.

Aus dem Cassiaöl isolirte ROCHLEDER (J. 1850, 509) ein in Blättern krystallisirendes Stearopten $C_{28}H_{30}O_6$ (?), das durch concentrirte Salpetersäure in Nitrobenzoësäure überzugehen scheint. Beim Kochen mit Natriumdisulfit zerfällt das Stearopten in eine Säure $C_{21}H_{22}O_5$ (?) und einen Körper $C_{14}H_{16}O$ (ROCHLEDER, SCHWARZ, J. 1854, 590).

Reinigung des Zimmtöls. Man schüttelt 50 Thle. Oel mit 90 Thln. einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit (von 50 %), wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol und zerlegt ihn durch verdünnte Schwefelsäure (40 cem Vitriolöl und 40 cem Wasser auf 100 cem der Lösung von $NaHSO_3$) (BERTAGNINI, A. 85, 271). Man destillirt, schüttelt das Destillat mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vakuum (PEINE, B. 17, 2109). — Man schüttelt Zimmtöl mit concentrirter Salpetersäure, filtrirt nach einigen Stunden die Krystalle ab und zerlegt sie durch Wasser (DUMAS, PELIGOT, A. 14, 65). — *Quantitative Bestimmung* des Zimmtaldehyds im Zimmtöle: SCHIMMEL, FR., 30, 100, 740. Verhalten des Zimmtaldehyds: DUMAS, PELIGOT.

Flüssig. Erstarrungstemperatur $-7,5^\circ$ (ALTSCHUL, SCHNEIDER, Ph. Ch. 16, 24). Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Siedet unzersetzt bei $128-130^\circ$ bei 20 mm (PEINE, B. 17, 2110). Spec. Gew. = 1,0497 bei $24^\circ/4^\circ$; Brechungsvermögen $\mu_a = 1,60852$ (BRÜHL, A. 235, 18). Mol.-Verbrennungswärme = 1112,9 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 415). Schwerer als Wasser. Geht bei der Oxydation zunächst in Zimmtsäure, dann in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Wird von Cyankalium in einen amorphen Körper $(C_9H_8O)_x$ (?) umgewandelt (ZINCKE, HAGEN, B. 17, 1814). Bei anhaltendem Behandeln mit Chlorgas, schliesslich in der Wärme, entsteht Tetrachlorzimmtöl $C_9H_4Cl_4O$, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, unzersetzt sublimirt und sich nicht mit Ammoniak verbindet (D., P., A. 14, 60), auf Zimmtöl entstehen verschiedene Harze (MULDER, A. 34, 157). Verbindet sich mit Anilin zu Zimmtanilid; mit Anilin und HCl entsteht bei 200° Phenylchinolin $C_{15}H_{11}N$. Beim Erhitzen eines Gemenges von Zimmtaldehyd, Biacetyl und alkoholischem NH_3 resultirt Dimethylcinnamylglyoxalin $C_{13}H_{14}N_2$. Beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 120° entsteht 5-Phenylpyrazolin $C_9H_{10}N_2$.

Harze gebildet bei der Einwirkung starker Säuren (H_2SO_4 , HCl, HNO_3) und bei der Oxydation von Zimmtöl an der Luft: MULDER, A. 34, 149.

Additionsprodukte des Zimmtöls. $C_9H_8O.HCl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Zimmtöl (DUMAS, PELIGOT). Wirkt die Salzsäure in der Wärme ein, so entstehen zwei Harze $C_{14}H_{12}O$ und $C_{20}H_{16}O$ (MULDER, A. 34, 158). — $(C_9H_8O)_6.KJ.3J$ (?). Metallglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: $22,5^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Wasser zersetzt (APJOHN, A. 28, 314).

$C_9H_8O.HNO_3$. *B.* Beim Vermischen von Zimmtöl mit starker Salpetersäure (DUMAS, PELIGOT). — Scheidet sich, bei rascher Bildung, in Blättchen, bei langsamer in schiefen, rhombischen Prismen ab. Löst sich in Alkohol und Aether (MULDER, A. 34, 167). Wird von Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

$C_9H_8O + NH_4.HSO_3$. Blättchen (BERTAGNINI, A. 85, 275). Entwickelt, beim Glühen mit Kalkhydrat, Triphenylamin $N(C_6H_5)_3$ (GÖSSMANN, A. 100, 57). — $C_9H_8O.NaHSO_3$. Lange Nadeln (aus Alkohol) (BERTAGNINI). — $C_9H_8O.KHSO_3$. Schuppen (aus Alkohol). Leicht löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in concentrirter Kaliumdisulfitlösung (B.). Beim Kochen mit Wasser entsteht die in Nadeln krystallisirende Verbindung C_9H_8O .

$2KHSO_5 + 2H_2O = C_6H_5 \cdot C_2H_3(SO_3K) \cdot CH(OH) \cdot SO_3K + 2H_2O$, welche man leichter aus Zimmtaldehyd und zwei Mol. $KHSO_5$ darstellt (HEUSLER, *B.* 24, 1806). Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht daraus die Säure $C_6H_5 \cdot C_2H_3(SO_3H) \cdot CHO$.

Verbindung mit Thionyl-5-Amino-1,2,4-Trimethylbenzol $2[(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2]_2SO_2$, C_9H_8O . Nadeln. Schmelzpt.: 68° (MICHAELIS, *A.* 274, 238).

Zimmtaldehydphenylmerkaptan $C_{21}H_{18}S_2 = C_6H_5 \cdot C_2H_2 \cdot CH(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol. Zimmtaldehyd und 2 Mol. Thiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 885). — Glänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpunkt: $80-81^\circ$.

Zimmtaldehyd-p-Bromphenylmerkaptal $C_{21}H_{16}Br_2S_2 = C_6H_5 \cdot C_2H_2 \cdot CH(S \cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus Zimmtaldehyd, p-Bromthiophenol und HCl (BAUMANN, *B.* 18, 885). — Lange Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmilzt nicht unzersetzt bei $105-107^\circ$. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Cinnamylidendiacetat $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(O \cdot C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Aufkochen von 80 g Zimmtaldehyd mit 60 g phenylessigsäurem Natrium und 200 g Essigsäureanhydrid (REBUFFAT, *G.* 20, 158). — Perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $84-85^\circ$. Leicht löslich in Alkohol.

Zimmtaldehydthioglykolsäure $C_{11}H_{12}SO_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Behandeln von Zimmtaldehyddithioglykolsäure (s. u.) mit Zinkstaub, in alkalischer Lösung (BONGARTZ, *B.* 21, 481). Man fällt die Lösung durch HCl . — Seideglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: $76-77^\circ$.

Zimmtaldehyddithioglykolsäure $C_{13}H_{14}S_2O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Vermischen von Zimmtaldehyd mit Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 481). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzpt.: $142-143^\circ$. Wird von Zinkstaub und Alkali in Thioglykolsäure und Zimmtaldehydthioglykolsäure $C_{11}H_{12}SO_2$ zerlegt.

1 α -Chlorzimmtaldehyd (Phenyl- α -Chlorakrolein) $C_9H_7ClO = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot COH$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Phenyl- $\alpha\beta$ -Dichlorpropionaldehyd in Eisessig mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumacetat (NAR, *B.* 24, 246). — Trimetrische, glänzende Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzpt.: $34-36^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

1 β -Bromzimmtaldehyd, Phenyl- α -Bromakrolein $C_9H_7BrO = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CHO$. *B.* Man löst 10 Thle. Zimmtaldehyd in 35 Thln. Essigsäure, giebt 12 Thle. Brom hinzu und kocht nach Hinzufügung von etwas mehr als der theoretischen Menge K_2CO_3 (um alle Essigsäure und 1 Atom Brom zu sättigen) (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1815). — Grobse, stark glänzende, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzpt.: $72-73^\circ$. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit Brom. Liefert mit CrO_3 (und Essigsäure) Phenylbromakrylsäure.

Nitrozimmtaldehyd $C_9H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CHO$. *a.* o-Derivat. *B.* Bei einstündigem Kochen der Verbindung von o-Nitrophenyl- β -Milchsäurealdehyd und Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, DREWSEN, *B.* 16, 2207). Entsteht, neben p-Nitrozimmtaldehyd, beim Eintragen von 25 g Zimmtaldehyd in eine abgekühlte Lösung von 20 g KNO_3 in 500 g Vitriolöl (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2336). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in möglichst wenig kochendem, absolutem Alkohol und gießt das gleiche Volumen einer Lösung von $NaHSO_3$ hinzu. Man schüttelt um, kühlt dann rasch ab und trägt festes Kochsalz in die Lösung ein. Hierdurch wird nur p-Nitrozimmtaldehyd (an $NaHSO_3$ gebunden) ausgefällt. Man lässt 12 Stunden stehen, filtrirt dann und versetzt das Filtrat mit dem 10fachen Volumen Wasser. Man gießt hierauf allmählich Vitriolöl hinzu und schüttelt mit Benzol aus. Der in das Benzol übergegangene o-Nitrozimmtaldehyd wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzpt.: 127° . Leicht löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Wasser. Liefert bei der Reduktion Chinolin.

b. m-Derivat. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 100 g m-Nitrobenzaldehyd, 2 l Alkohol und 2 l Wasser mit 35 g käuflichem Acetaldehyd und 70 g Natronlauge (von 10%), lässt 12 Stunden lang stehen und filtrirt ab. Der Niederschlag wird bei $30-40^\circ$ getrocknet, mit wenig Aether gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (KINKELIN, *B.* 18, 484). Beim Kochen des Additionsproduktes von Acetaldehyd an m-Nitrophenylmilchsäurealdehyd mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid u. s. w. (GÖHRING, *B.* 18, 720). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 116° . Schwer löslich in heißem Wasser, in kaltem Alkohol oder Aether, leicht in Benzol und Eisessig.

c. p-Derivat. *B.* Bei 2stündigem Kochen von rohem p-Nitrophenylmilchsäurealdehyd (Einwirkungsprodukt von 2procentiger Natronlauge auf ein abgekühltes Gemisch von p-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd) mit Essigsäureanhydrid (GÖHRING, *B.* 18, 372). Beim Nitriren von Zimmtaldehyd (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2336). — *D.* Siehe o-Nitrozimmtaldehyd. Man löst die Verbindung $C_9H_7(NO_2)O \cdot NaHSO_3$ in Wasser, giebt Vitriolöl

hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

α -Chlornitrozimmtaldehyd $C_9H_6ClNO_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CCl \cdot COH$. a. o-Nitroderivat. *B.* Entsteht, neben dem p-Nitroderivat, beim Nitriren von α -Chlorzimmtaldehyd (NAAR, *B.* 24, 247). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Leichter löslich in Alkohol und Aether als das p-Nitroderivat.

b. m-Nitroderivat. *B.* Man chlorirt m-Nitrozimmtaldehyd, gelöst in $CHCl_3$, und lässt das Produkt mit Eisessig und Kaliumacetat stehen (NAAR, *B.* 24, 251). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

c. p-Nitroderivat. *B.* Siehe das o-Nitroderivat (NAAR). — Nadelchen. Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Nitrophen-1²-Brompropenylal, Nitrophenyl- α -Bromakrolein $C_9H_6BrNO_3 = C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CBr \cdot CHO$. *B.* Beim Auflösen von Phenyl- α -Bromakrolein in kalt gehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) entstehen das o- und p-Nitroderivat, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol trennt. Das p-Nitroderivat scheidet sich hierbei zuerst aus (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1816).

a. o-Nitroderivat. Lange, durchsichtige, gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 96—97° (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1817). Bedeutend leichter löslich als das p-Derivat. Liefert mit Phenylhydrazin eine in großen, gelben Blättchen krystallisirende Verbindung, die unter Zersetzung bei 134° schmilzt.

b. m-Nitrophenylbromakrolein. *B.* m-Nitrozimmtaldehyd nimmt, in Eisessig gelöst, leicht 2 Atome Brom auf und bildet ein öliges Additionsprodukt, das schon an der Luft HBr abgibt. Beim Erwärmen mit Natriumacetatlösung zerfällt es in HBr und Nitrophenylbromakrolein (KINKELIN, *B.* 18, 485). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 90°.

c. p-Nitroderivat. *B.* Entsteht auch beim Eintragen von Brom in erwärmte, eisessigsäure Lösung von p-Nitrozimmtaldehyd (EINFORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 351). — Gelbliche Nadelchen oder kompaktere Krystalle. Schmelzp.: 136°. Mit Phenylhydrazin entsteht eine rubinrothe, in Alkohol schwer lösliche Verbindung, die, unter Zersetzung, bei 134° schmilzt.

Trithiozimmtaldehyd $(C_9H_8S)_3 = (C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHS)_3$. a. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Sättigen einer abgekühlten Lösung von (10 g) Zimmtöl in (200 g) Alkohol und (15 ccm) conc. Salzsäure mit H_2S (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1452). Man saugt nach 24 Stunden ab und rührt den Filterrückstand mit wenig Benzol an. Hierbei löst sich nur das α -Derivat. — Schmelzp.: 167°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. C_2H_5J bewirkt allmählich Umlagerung in das β -Derivat.

b. β -Derivat. Siehe das α -Derivat (BAUMANN, FROMM). — Kleine Prismen (aus heißem Benzol). Schmelzp.: 213°. Fast unlöslich in kaltem Benzol und Alkohol und in Aether, schwer löslich in Eisessig.

Hydrocinnamid $C_{27}H_{24}N_2 = N_2(C_6H_5 \cdot C_3H_7)_3$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in Zimmtöl (LAURENT, *J.* *pp.* 27, 309; vgl. DUMAS, PELIGOT; MULDER). Freier Zimmtaldehyd wird von NH_3 verharzt. Leitet man NH_3 in eine Lösung von 1 Vol. Zimmtaldehyd in 3—4 Vol. absoluten Alkohols, so scheidet sich ein Körper $C_{54}H_{51}N_5 (= 6C_9H_8O + 5NH_3 - 6H_2O)$ in Nadeln ab, die bei 106—108° schmelzen (PEINE, *B.* 17, 2110). Versetzt man eine alkoholische Lösung dieses Körpers mit überschüssiger Salzsäure, so fällt salzsaures Hydrocinnamid aus, das man in Alkohol löst, mit Aether ausfällt und durch NH_3 zerlegt. Mehr Hydrocinnamid erhält man durch mehrwöchentliches Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Zimmtaldehyd mit konzentrirtem wässrigem Ammoniak. — Nadeln. Schmelzp.: 106° (PEINE). — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 240—250° nicht verändert. — $C_{27}H_{24}N_2 \cdot HCl + 3H_2O$. Platte Tafeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 220—221° (PEINE). Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin; löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird bei 100° wasserfrei (PEINE). — $(C_{27}H_{24}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (PEINE).

Harze aus Zimmtöl und NH_3 : MULDER, *A.* 34, 149.

Diphenylallylidenäthylendiamin $C_{20}H_{20}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH : N)_2 \cdot C_2H_4$. *B.* Durch Vermischen von Zimmtaldehyd mit Äthylendiamin (MASON, *B.* 20, 271). — Große Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 109—110°. Mäßig löslich in Aether; leicht in Alkohol und Benzol. Säuren scheiden sofort Zimmtaldehyd ab.

Dicinnamylidendiaminopentamethylentetramin $C_{23}H_{26}N_6 = (CH_2)_5N_2 : N : N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Benzylidenderivat (DUDEN, SCHARFF, *A.* 288, 236). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 207°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Zimmtanilid $C_{15}H_{13}N = C_6H_8.N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Zimmtaldehyd mit Anilin (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 1665; PEINE, *B.* 17, 2117). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und in heissem Alkohol.

Salze: PEINE. — $C_{15}H_{13}N.HCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 149°. — $(C_{15}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. — $(C_{15}H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 157°.

p-Nitrozimmtaldehydanilid $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH:N.C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 132—133° (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 349).

Cinnamolpseudocumidin $C_{18}H_{19}N = C_6H_8.N.C_6H_{11}$. *B.* Aus Zimmtaldehyd und Pseudocumidin (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°.

Cinnamolnaphtylamin $C_{18}H_{19}N = C_6H_8.N.C_{10}H_7$. *a.* α -Derivat. *B.* Aus Zimmtaldehyd und α -Naphtylamin (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Blätter und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

b. β -Derivat. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 95—96° (SCHIFF).

Cinnamylidenbenzhydrylamin $C_{22}H_{19}N = C_6H_5.CH:CH.CH:N.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Zimmtaldehyd und Benzhydrylamin (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2170). — Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

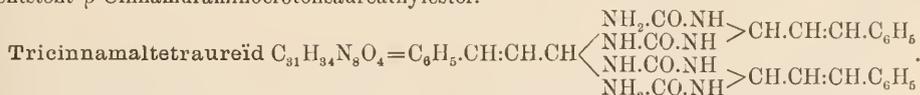
Cinnamylidenaminophenol $C_{15}H_{13}NO = C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.OH$. *a.* *o*-Aminoderivat. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von *o*-Aminophenol in verd. Essigsäure mit Zimmtaldehyd (HÄGELE, *B.* 25, 2754). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Alkohol und in Aether.

b. *p*-Aminoderivat. Hellgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 223° (HÄGELE). Leicht löslich in Aether, Eisessig und Benzol.

Zimmtaldehyd und Di-p-Aminobenzylsulfid $C_{32}H_{28}N_2S = (C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.CH_2)_2S$. Blättchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (O. u. G. FISCHER, *B.* 24, 727; 28, 880, 1339).

Cinnamolarethan $C_{15}H_{20}N_2O_4 = C_6H_5(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zimmtöl, Aethylurethan und wenig Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1079). — Außerst feine, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 135—143°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch Kochen mit Wasser, oder schneller mit verdünnten Säuren, in seine Bestandtheile zerlegt.

Zimmtaldehyd und Harnstoff. Cinnamaldiureid $C_{11}H_{14}N_4O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(NH.CO.NH_2)_2$. Entsteht, neben wenig Tricinnamoltetraureid, beim Schütteln einer konc. wässrigen Harnstofflösung mit Zimmtaldehyd (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 382). — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 171—172°. Beim Kochen mit Acetessigester entsteht β -Cinnamuraminocrotonsäureäthylester.



B. Bei gelindem Erwärmen von Zimmtaldehyd mit Harnstoff und Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 383). — Feines Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 182—184°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit Acetessigester entsteht β -Cinnamuraminocrotonsäureäthylester.



Cinnamaldiäcetonamin $C_{15}H_{19}NO + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_5.CH:CH.CH_2.CHO$. *B.* Bei 15stündigem Kochen von 6 Thln. Diäcetonaminoxalat mit 25 Thln. Alkohol und 5 Thln. Zimmtaldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 371). Man zerlegt das ausgeschiedene Oxalat durch Kalilauge und schüttelt mit Aether aus. — Kleine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 49°. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol.

Cinnamalazin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_7.CH \begin{array}{l} \left\langle \begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array} \right\rangle CH.C_6H_7$. *B.* Beim Behandeln einer verd. wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat mit Zimmtaldehyd (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 49). — Goldgelbe, lange Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Wird durch Kochen mit verd. Säuren in Zimmtaldehyd und Hydrazin zerlegt.

Cinnamalallylthiosemicarbazid $C_{13}H_{15}N_3S = NH(C_6H_5).CS.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. Seideglänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 165—166° (HEMPEL, *B.* 27, 626).

Cinnamalphenylthiosemicarbazid $C_{16}H_{15}N_3S = NH(C_6H_5).CS.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176° (PULVERMACHER, *B.* 27, 617). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol und in $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Ligroin.

Cinnamal-2,4,6-Trinitro-m-Aethoxyphenylhydrazin $C_{17}H_{15}N_5O_7 = C_6H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.N:C_6H_5$. *B.* Analog dem Benzylidenderivat (PURGOTT, *G.* 25 [2] 504). — Ziegelrothes Krystallpulver. Schmelzp.: 200–201°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

Cinnamaloxyaldehydhydrazin $C_{20}H_{18}N_4O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.C_2O_2.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Analog dem p-Oxybenzaldehydhydrazin (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 196). — Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Fast unlöslich in absol. Alkohol und Eisessig.

Cinnamalmalonylhydrazin $C_{21}H_{20}N_4O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.CO.CH_2.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Analog dem p-Oxybenzalmalonylhydrazin (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 189). — Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, wenig löslich in heissem, absol. Alkohol.

Cinnamalsuccinylhydrazin $C_{22}H_{22}N_4O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Analog dem Cinnamalmalonylhydrazin (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 192). — Pulver (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 239°. Fast unlöslich in absol. Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Cinnamalbenzoylhydrazin $C_{16}H_{14}N_2O = C_6H_5.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193° (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 303).

Hippurylcinnamaldehydhydrazin $C_{18}H_{17}N_3O_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Analog dem Hippurylbenzaldehydhydrazin (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 247). — Prismen. Schmelzp.: 201,5°.

Zimmtaldehyd (Phenylakrylaldehyd) Oxim $C_9H_9NO = C_6H_5.CH:CH.CH:N.OH$. *a.* β -Synzimmtaldehyd oxim. *B.* Beim Digeriren bei 30–50° von Zimmtaldehydhydrocyanid mit $NH_5O.HCl$, Na_2CO_3 und wässrigem Alkohol (BORNEMANN, *B.* 19, 1512). — Aeusserst feine, seidglänzende Nadeln (aus Benzol oder Wasser). Schmelzp.: 138,5° (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT, *B.* 27, 3429). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Alkalien. Beim Erwärmen mit P_2O_5 auf 70° entsteht Isochinolin.

Acetat $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH:CH.CH:N.O.CO.CH_3$. Lange Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 69–70° (DOLLFUS, *B.* 25, 1920). Unbeständig.

Benzoat $C_{16}H_{13}NO_2 = C_6H_5.N.O.C_6H_5O$. Nadeln (aus wässrigem Alkohol) (BORNE MANN, *B.* 19, 1513). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

b. α -Antizimmtaldehyd oxim. *B.* Entsteht, neben dem Synderivat, aus (1 Thl.) Zimmtaldehyd mit konc. Natronlauge und ($1\frac{1}{2}$ Thl.) $NH_5O.HCl$ (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT, *B.* 27, 3428). Man extrahirt die Antiverbindung mit Ligroin. — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 64–65°. Leichter löslich in Alkohol u. s. w. als das Synderivat. Geht mit HCl -Gas (+ Aether) in das Synderivat über.

Acetat $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_7NO.C_2H_3O$. *B.* Entsteht, neben Synacetylaldehyd oxim, aus Antizimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid in der Kälte (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT). — Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 35,5°. Ziemlich schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

1²-Chlorzimmtaldehyd oxim $C_9H_8ClNO = C_6H_5.CH:CCl.CH:N.OH$. Lange Tafeln. Schmelzp.: 157–159° (NAAR). Leicht löslich in Alkohol. P_2O_5 erzeugt Chlorisochinolin.

1²-Bromzimmtaldehyd oxim $C_9H_8BrNO = C_6H_5.CH:CBr.CH:N.OH$. Perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135–136° (NAAR, *B.* 24, 247).

p-Nitrozimmtaldehyd oxim $C_9H_8N_2O_3 = C_6H_5NO_2.CH:N.OH$. Große Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 178–179° (EINHORN, GEHRENBECK).

1²-Chlornitrozimmtaldehyd oxim $C_9H_7ClN_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH:CCl.CH:N.OH$.

a. o-Nitroderivat. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191° (NAAR).

b. m-Nitroderivat. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185–186° (NAAR).

c. p-Nitroderivat. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213–215°.

1²-Bromnitrozimmtaldehyd oxim $C_9H_7BrN_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH:CBr.CH:N.OH$.

a. o-Nitroderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161–162° (NAAR, *B.* 24, 248).

b. m-Nitroderivat. Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199–200° (NAAR).

c. p-Nitroderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205–207° (NAAR, *B.* 24, 248).

2. Phen-1²-Methopropenylaldehyd, α -Methylzimmtaldehyd $C_{10}H_{10}O = C_6H_5.CH:C(CH_3).CHO$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von 100 g Benzaldehyd, gelöst in 1 l Alkohol und 5 l Wasser, mit 58 g Propionaldehyd und 70 g Natronlauge (von 10%) (MILLER, KINKELIN,

B. 19, 526. Man säuert mit Essigsäure an, hebt das gebildete Oel ab und schüttelt die wässrige Lösung mit Aether. Das Oel wird mit dem ätherischen Auszug vereinigt und dann im Vakuum fraktioniert. Man reinigt den Aldehyd durch Binden an $NaHSO_3$. — Hellgelbes Oel. Siedep.: 150° bei 100 mm.

Nitromethylzimmtaldehyd $C_{10}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH:C(CH_3).CHO$. a. *m*-Nitroderivat. *B.* Aus 100 g *m*-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 2 l Alkohol und 4 l Wasser, 40 g Propionaldehyd und 70 g Natronlauge (von 10 %) (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 530). — Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83° . Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin, schwer in heißem Wasser. Wird von ammoniakalischer Eisenvitriollösung zu Aminomethylzimmtaldehyd reducirt, während mit Sn und HCl eine Base $C_{10}H_{11}N$ entsteht.

Anilid $C_9H_9N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:C(CH_3).CH(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Stehen von Methylzimmtaldehyd mit Anilin (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 531). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° .

b. *p*-Nitroderivat. *B.* Aus *p*-Nitrobenzaldehyd mit Propionaldehyd und Natronlauge (BIEHRINGER, *Privatmitth.*). — Gelbe Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 114° . Leicht löslich in Aether und Benzol.

***m*-Aminomethylzimmtaldehyd** $C_{10}H_{11}NO = NH_2.C_6H_4.CH:C(CH_3).CHO$. *B.* Beim Eingießen einer alkoholischen Lösung von 5 g *m*-Nitromethylzimmtaldehyd in ein heißes Gemisch von 80 g Eisenvitriol und Ammoniak (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 1248). Man filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Krystallinisch. Schmelzp.: 60° . Sehr unbeständig; wandelt sich bald in eine gelbe, amorphe, unlösliche Modifikation um.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_5O).C_6H_4.CH:C(CH_3).CHO$. *B.* Aus Aminomethylzimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid (M., K., *B.* 19, 1249). — Kurze, dicke Prismen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 120° .

3. 1^l-Butenylphenmethylal (1²) $C_6H_5.CH:C(CHO).CH_2.CH_3$. *m*-Nitroäthylzimmtaldehyd $C_{11}H_{11}NO_3 = NO_2.C_6H_4.CH:C(C_2H_5).CHO$. *B.* Aus *m*-Nitrobenzaldehyd mit Butyraldehyd und verd. Natronlauge (MILLER, ROHDE, *B.* 22, 1838). — Schmale Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46° . Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Mäßig löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Liefert mit Zinn und Salzsäure Aminoäthylinden $C_{11}H_{13}N$. — Das Phenylhydrazinderivat krystallisirt in rothen Nadeln, die bei 135° schmelzen.

D. Aldehyd $C_nH_{2n-12}O$.

Phenpentadiänylal $C_{11}H_{10}O = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CHO$. *o*-Nitrocinnamylakrolein $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH:CH.CHO$. *B.* Beim Eintröpfeln von 6procentiger Natronlauge in ein gekühltes Gemisch aus 1 Thl. *o*-Nitrozimmtaldehyd und 7–8 Thln. Acetaldehyd (EINHORN, *B.* 17, 2026). $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CHO + CH_3.CHO = C_{11}H_9NO_3 + H_2O$. — Schwefelgelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 153° .

E. Aldehyde $C_nH_{2n-14}O$.

Naphtenmethylal, Naphtaldehyd $C_{11}H_8O = C_{10}H_7.CHO$.

1. *α -Naphtaldehyd.* *B.* Man suspendirt 2,8 g *α -Naph*tobenzylalkohol $C_{10}H_7.CH_2.OH$ in verdünnter H_2SO_4 und trägt allmählich 1,75 g $K_2Cr_2O_7$ ein (BAMBERGER, LOTTER, *B.* 21, 259). — Zähflüssig. Siedep.: $291,6^\circ$ (kor). — $C_{11}H_8O.NaHSO_3$. Glänzende Blättchen.

*α -Naph*tobenzylidenanilin $C_{17}H_{13}N = C_{10}H_7.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus 2,5 g *α -Naph*taldehyd, gelöst in 7,5 Thln. Alkohol und 1,5 g Anilin (BRANDIS, *B.* 22, 2149). — Blassgelbe Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 71° .

*α -Naph*tobenzylidentoluidin $C_{18}H_{15}N = C_{10}H_7.CH:N.C_6H_4.CH_3$. a. *o*-Toluidin-derivat. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59° (BRANDIS, *B.* 22, 2150).

b. *p*-Toluidin-derivat. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93° (BRANDIS).

*α -Naph*tobenzyliden- *α -Naph*tylamin $C_{21}H_{15}N = C_{10}H_7.CH:N.C_{10}H_7$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117° (BRANDIS, *B.* 22, 2150).

*α -Naph*tobenzaldoxim $C_{11}H_9NO = C_{10}H_7.CH:N.OH$. Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 98° (BRANDIS, *B.* 22, 2151). Schwer löslich in heißem Wasser.

2. *β-Naphtaldehyd*. *B.* Durch Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und *β*-naphtoösaurem Calcium (BATTERSHALL, *A.* 168, 116). Durch Kochen von *β*-Naphtylchlorid $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot Cl$ (oder Bromid) mit Bleinitratlösung (SCHULZE, *B.* 17, 1530). Bei der Oxydation von *β*-Naphtylmethylalkohol $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot OH$ mit Chromsäuregemisch (BAMBERGER, BÜCKMANN, *B.* 20, 1118). — Dünne Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 60,5—61°. Verflüchtigt sich sehr leicht mit Wasserdämpfen. Etwas löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Hydronaphtamid $C_{10}H_7 \cdot N_2 = N_2(C_{10}H_7 \cdot CH_2)$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen des Aldehyds mit alkoholischem Ammoniak (BATTERSHALL). — Warzen. Schmelzpt.: 146 bis 150°. Völlig unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder auch bei längerem Kochen mit Alkohol, in NH_3 und *β*-Naphtaldehyd.

F. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$.

1. *Biphenylmethylal* $C_{13}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *p*-Nitrophenylbenzaldehyd $C_{13}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von Acetylchlorid in ein Gemenge aus *p*-Nitrophenylnitrosaminatrium und Benzaldehyd (KÜLLINO, *B.* 28, 525). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 115—120°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

2. *Diphenylmethanmethylal (I)*, *Diphenylelessigsäurealdehyd*, *Diphenylacetaldehyd* $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CHO$. *B.* Entsteht, neben den Anhydriden $C_{28}H_{24}O_2$ (s. Hydrobenzoin Bd. II, S. 1100), durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen von 1 Thl. Hydrobenzoin oder Isohydrobenzoin mit 20 Thln. Schwefelsäure (von 20%) (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 182). $C_{14}H_{12}(OH)_2 = C_{14}H_{12}O + H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Erhitzt man je 5 g Hydrobenzoin mit 30 g Schwefelsäure (von 20%) 8 Stunden lang auf 200—210°, so entsteht nur Diphenylacetaldehyd (WEISE, *A.* 248, 38). Bei mehrstündigem Stehen von 1 Mol. Diphenylvinyläthyläther $(C_6H_5)_2 \cdot C : CH \cdot OC_2H_5$ mit dem vierfachen Vol. mit Salzsäuregas gesättigten Eisessigs (BUTTENBERG, *A.* 279, 330). Entsteht, neben anderen Körpern, aus 1,2-Diaminodiphenyläthan und HNO_2 (FEIST, ARNSTEIN, *B.* 28, 3181). — Dünflüssiges Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 315°. Siedepunkt: 168—172° bei 28 mm (B.). Zersetzt sich, bei längerem Kochen, unter Abspaltung von Wasser. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Oxydationsmitteln — wie Chromsäure, $KMnO_4$, Silberoxyd — zu CO_2 und Benzophenon oxydirt. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzhydrol, Diphenylmethan und nur sehr wenig Diphenylelessigsäure.

Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer in langen, feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Aether Krystalle gefällt, und die ätherische Lösung hält nun einen natronfreien Körper, der aus Alkohol krystallisirt und bei 180—190° oder bei 195—202° schmilzt, je nachdem der angewandte Diphenylelessigsäurealdehyd aus Isohydrobenzoin oder aus Hydrobenzoin bereitet war.

Bei längerem Aufbewahren scheiden sich aus dem flüssigen Diphenylelessigaldehyd kleine Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 167—168° (aus Isohydrobenzoin dargestellt) oder bei 212—214° (aus Hydrobenzoin dargestellt) schmelzen. Es sind dies offenbar Kondensationsprodukte, und zwar ist der bei 212—214° schmelzende Körper sauerstoffreicher als der niedrigere schmelzende. Beide Körper geben, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzophenon. Der bei 167—168° schmelzende Körper liefert mit Acetylchlorid ein in kleinen, leicht löslichen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat, das bei 125—130° schmilzt.

Oxim $C_{14}H_{12}NO = (C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH : N \cdot OH$. Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 120° (AUWERS, *B.* 24, 1780).

G. Aldehyd $C_nH_{2n-21}O$.

Triphenylmethanmethylal (4) $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_3 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Terephthalaldehyd mit Vitriolöl und überschüssigem Benzol auf 100° (OPPENHEIMER, *B.* 19, 2028). Man versetzt mit Eiswasser, hebt das Benzol ab und schüttelt die saure Flüssigkeit mit Aether aus. — Dickflüssiges Oel, das in Kältegemisch erstarrt und dann bei — 15° schmilzt. Siedet nicht unzersetzt bei 190—195° bei 46 mm. Reducirt ammoniak-

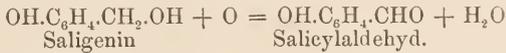
liche Silberlösung; dabei in die Säure $C_{20}H_{16}O_2$ übergehend. Mit Chromsäuregemisch entsteht die Säure $C_{20}H_{16}O_3$. — $C_{20}H_{16}O.NaHSO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Leukomalachitgrünaldehyd $C_{24}H_{26}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Terephthalaldehyd mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (W. Löw, *A.* 231, 381). Man destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und destillirt ihn im Dampfstrom. Das Destillat wird in HCl gelöst, durch Soda gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. — Prismenartige Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 143° unter Rothfärbung. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 225° . — $C_{24}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Unbeständiger Niederschlag.

II. Aldehyde mit zwei Atomen Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Oxydation der korrespondirenden Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ (mit Chromsäuregemisch):



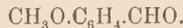
Sie entstehen gleichfalls beim Digeriren von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824).



Diese Reaktion schließt sich ganz der analogen Bildung von Oxy Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ aus Phenolen, CCl_4 und Natronlauge an. Wie in letzterem Falle, so erfolgt auch bei der Bildung von Aldehyden der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der *o*- und *p*-Stelle (in Beziehung auf die Hydroxylgruppe) des Phenols. Man wird demnach, im Allgemeinen, aus jedem Phenol zwei Aldehyde erhalten, und nur, wenn eine (*o*- oder *p*-) Stelle bereits besetzt ist [wie im *p*-Kresol $C_6H_2(OH)H_2.CH_3$] resultirt nur ein Aldehyd.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ zeigen den allgemeinen Charakter der Aldehyde, d. h. sie verbinden sich mit Alkalidulsulfiten, mit NH_3 und organischen Basen. Von Natriumamalgam werden sie in die zugehörigen Alkohole übergeführt. Auffallend ist, dass namentlich die höheren Glieder der Reihe von den gewöhnlichen, flüssigen Oxydationsmitteln langsam angegriffen werden. Am raschesten erfolgt die Oxydation zu Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Schmelzen mit Aetzkali.

Die *o*-Oxyaldehyde unterscheiden sich von den *p*-Oxaldehyden durch ihre größere Löslichkeit in Wasser und die geringere Löslichkeit in Chloroform. Die *o*-Oxyaldehyde verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, die *p*-Oxyaldehyde nicht. Die *o*-Oxyaldehyde geben mit Natriumdisulfit schwerlösliche Doppelverbindungen; sie färben sich mit NH_3 tief gelb und lösen sich nur wenig in überschüssigem Ammoniak. Die *p*-Oxyaldehyde geben mit $NaHSO_3$ leichtlösliche Verbindungen und lösen sich leicht und farblos in Ammoniak (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 770). Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ verbinden sich mit Basen zu ziemlich beständigen Salzen. Durch Behandeln ihrer Alkalisalze mit Säureanhydriden oder Alkalijodiden wird der Wasserstoff des Hydroxyls leicht durch Säure oder Alkoholradikale vertreten.



Die Säurederivate werden durch Alkalien leicht verseift. Von großer Beständigkeit sind aber die Alkylderivate. Sie geben das Alkoholradikal nur bei starkem Erhitzen mit Säuren (HCl) aus. Im Gesamtverhalten schliessen sich die Alkylderivate den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ der einbasischen Säuren aufs Vollkommenste an. Der Anisaldehyd $CH_3O.C_6H_4.CHO$ zeigt fast alle Reaktionen des Bittermandelöls. Er geht, mit KCN in Berührung, in ein Kondensationsprodukt $(C_8H_8O_2)_2$ über; er verbindet sich mit Ammoniak nach dem gleichen Schema ($3C_8H_8O_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{24}O_3N_2 + 3H_2O$) und das entstehende Produkt geht — ganz wie Hydrobenzamid — beim Erhitzen in eine isomere Base $C_{24}H_{24}N_2O_3$ über. Während *p*-Oxybenzaldehyd $OH.C_6H_4.CHO$ sich nicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt, ist *p*-Oxybenzaldehydmethyläther (Anisaldehyd) ein unzersetzt siedendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel.

I. Aldehyde $C_7H_6O_2 = OH.C_6H_4.CHO$.**1. 2-Phenolmethylal, o-Oxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, salicylige Säure.**

V. Im Spiraeaöl (aus den Blüten von *Spiraea ulmaria*) (ETTLING, *A.* 35, 247; vgl. PAGENSTECHER, *Berzel. Jahrb.* 18, 336; LÖWIG, *Berzel. Jahrb.* 20, 355); im Kraute verschiedener Spiraeaarten (*Sp. digitata*, *Sp. lobata* . .) (WICKE, *A.* 83, 175). In der Wurzel und den Stengeln von *Crepis foetida* (WICKE, *A.* 91, 374). — B. Bei der Oxydation von Saligenin oder von Salicin (PIRIA, *A.* 30, 153). Entsteht neben vielen anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Chinasäure (WÖBLER, *A.* 51, 146). Entsteht, neben p-Oxybenzoesäure, beim Versetzen einer Lösung von Phenol in Natronlauge mit Chloroform (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 824). — D. Man übergießt in einer Retorte das Gemenge von 3 Thln. Salicin, 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 24 Thln. Wasser mit einem Gemisch von 4,5 Thln. Vitriolöl und 12 Thln. Wasser, lässt stehen, bis die Reaktion vorüber ist, und destillirt dann so lange, als noch Oeltropfen übergehen, wobei man durch zutropfelndes Wasser die Flüssigkeit auf gleicher Konzentration erhält (SCHIFF, *A.* 150, 193). Die wässrige Schicht des Destillates giebt, für sich destillirt, eine weitere Menge Salicylaldehyd. Den Rest des im Wasser gelösten Aldehyds gewinnt man durch Fällen mit Bleizucker und etwas NH_3 (ETTLING) oder durch Ausschütteln mit Aether (SCHIFF). Setzt man die Destillation mit Wasser zu lange fort, so wird der Salicylaldehyd durch *Furfural* verunreinigt, und die aus dem Aldehyd dargestellten Produkte röthen sich dann intensiv (SCHIFF, *A.* 210, 115). — Angenehm gewürzhaft riechendes Oel. Erstarret bei -20° zu grossen Krystallen. Siedep.: $196,5^\circ$; spec. Gew. = 1,1731 bei $13,5^\circ$ (PIRIA). Lösungs- und Neutralisationswärme (durch NaOH) = 8,0 Cal. (WERNER, *Z.* 17, 410; BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 172). Mol.-Verbrennungswärme bei konst. Druck = 807,3 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] 7, 33). Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Geht durch Oxydation in Salicylsäure über und durch Behandeln mit Natriumamalgam in Saligenin (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 128, 179). Bei der Reduktion von Zinkstaub und Eisessig entstehen Di-o-Oxyhydrobenzoindiäsoanhydrid, Di-o-Oxyisohydrobenzoindiäsoanhydrid und o-Dioxystilben $C_{14}H_{12}O_2$. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett. Verbindet sich mit Ammoniak und Alkalibasen; unter Wasseraustritt. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamino-o-Diphenylkresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. Chlor und Brom wirken substituierend ein. PCl_3 und Säurechloride entziehen Wasser und erzeugen Kondensationsprodukte. Mit PCl_5 entsteht der Ester $PO(OC_6H_4.CHCl_2)_2$. PBr_5 erzeugt nur Bromsalicylaldehyd. Mit Acetylchlorid u. s. w. erhält man Disalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3$; ein isomeres Kondensationsprodukt entsteht aus Salicylaldehyd und $ZnCl_2$. Farbstoff aus Salicylaldehyd und Phenol: s. S. 78. Die Einführung von Säureradikalen in Salicylaldehyd gelingt nur durch Anwendung von Säureanhydriden. Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit α -Toluylsäure und Natriumacetat auf 200° wird Oxystilben gebildet. $C_7H_6O_2 + C_8H_8O_2 = OH.C_6H_4.H_{11} + CO_2 + H_2O$. Beim Erhitzen mit Hippursäure und Essigsäureanhydrid entsteht die Säure $C_{16}H_{18}NO_4$ (s. Bd. II, S. 1633). Beim Erhitzen mit Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid entsteht Dicumarin $C_{18}H_{10}O_4$ (s. II, S. 1982). Verbindungen mit Basen: ETTLING; PIRIA. — $Na.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (E.). — $K.C_7H_5O_2 + H_2O$. Gelbe Tafeln. Wird im feuchten Zustande an der Luft bald schwarz. Wird von CO_2 nicht verändert. Leicht löslich in Wasser. Löslich in 20 Thln. absolutem Alkohol (MICHAEL, *Am.* 1, 309). — $K.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$. Feine, gelblichweiße Nadeln (E.). — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $C_7H_5O_2.Pb(OH)_2$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Versetzen von Salicylaldehyd mit Bleizucker und NH_3 (E.). Wird nach einiger Zeit körnig. — $Cu(C_7H_5O_2)_2$. D. Man versetzt eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit Kupferacetat (E.). — Bräunlichgrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 193. — $C_7H_6O_2.KHSO_3$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und in warmem Alkohol, weniger in kaltem. Wird schon beim Erwärmen mit Wasser zerlegt.

Glykosesalicylaldehyd $C_7H_6O_3.C_6H_{12}O_6$. Bildung und Verhalten wie bei Benzaldehydglykose (S. 7) (SCHIFF, *A.* 244, 22).

o-Oxybenzylidendithioglykolsäure $C_{11}H_{12}S_2O_5 = OH.C_6H_4.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. B. Beim Versetzen eines Gemisches aus Salicylaldehyd und Thioglykolsäure mit etwas $ZnCl_2$ (BONARTZ, *B.* 21, 480). — Krusten (aus Wasser). Schmelzp.: $147-148^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser; unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroin.

Salicylaldehyd-Methyläther $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes $NaO.C_6H_4.CHO$ mit Methyljodid und Holzgeist (PERKIN, *A.* 145, 302). — Derbe Prismen. Schmelzp.: 35° (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2024). Der geschmolzene und im

Kältegemisch erstarrte Aether schmilzt bei 3°; diese Modifikation geht aber sehr leicht in die bei 35° schmelzende über (PERKIN, *Soc.* 55, 550). Siedep.: 243—244° (kor.); 199° bei 250 mm (P.). Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, etwas schwieriger in Alkohol und Benzol. Schwerer als Wasser und darin nicht löslich.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH(OC_2H_5O)_2$. *D.* Aus Salicylaldehydmethyläther und Essigsäureanhydrid bei 150° (PERKIN, *A.* 146, 372). — Prismen. Schmelzp.: 75°.

Aethyläther $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd, C_2H_5J und Kali (PERKIN, *A.* 145, 306). Beim Glühen von äthyläthersalicylsaurem Calcium mit Calciumformiat (GÖTTIG, *B.* 10, 8). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 6—7° (PERKIN, *Soc.* 55, 551); bei 20—22° (LÖW, *M.* 12, 396). Siedep.: 143—147° bei 25 mm (L.); 247—249°. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. — $C_9H_{10}O_2.NaHSO_5 + xH_2O$. Prismen.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{16}O_6 = C_2H_5O.C_6H_4.CH(OC_2H_5O)_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 88—89° (PERKIN). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Wird von Kalilauge, in der Kälte, nicht angegriffen.

Isobutyläther $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2O.C_6H_4.CHO$. Flüssig. Siedep.: 265° (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1448).

Benzyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CHO$. Flache, schiefhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46° (PERKIN, *A.* 148, 24). Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Aether, Benzol und in siedendem Alkohol.

Essigsaurer Salicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_5 = OH.C_6H_4.CH(OC_2H_5O)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN, *A.* 146, 371). — Dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heissem. Wird von kalter, wässriger Kalilauge nicht angegriffen.

Acetylsalicylaldehyd $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *B.* Man übergießt das in Aether suspendirte, trockene Natriumsalz $NaO.C_6H_4.CHO$ mit Essigsäureanhydrid und lässt das Gemenge 24 Stunden stehen (PERKIN, *A.* 148, 203). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 37°. Destillirt unter geringer Zersetzung bei 253°. Sehr leicht löslich in Aether, äusserst leicht löslich in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali rasch in seine Komponenten zerlegt. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(OC_2H_5O)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Acetylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN); durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf 180° (BARBIER, *B.* 33, 53). — Feine Nadeln (aus Alkohol); vierseitige, schiefe Tafeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 100—101°. Zerfällt, bei der Destillation, in Acetylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Wird von mässiger starker Kalilauge in Essigsäure und in Salicylaldehydacetat $C_{11}H_{12}O_5$ zerlegt.

Butyrylsalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_3 = C_4H_7O_2.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus salicylsaurem Natrium und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 150, 82). — Flüssig. Siedep.: 260—270°. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von starker Kalilauge sofort in seine Bestandtheile zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150°, Salicylaldehydacetat $C_{11}H_{12}O_5$.

o-Aldehydophenoxyessigsäure $C_9H_8O_4 = CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Man schmilzt äquivalente Mengen Salicylaldehyd und Monochloressigsäure zusammen, versetzt die Schmelze mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,2—1,3) bis zu stark alkalischer Reaction, erhitzt das Gemenge auf dem Wasserbade, unter starkem Umrühren, und fällt endlich mit verdünnter Salzsäure (RÖSSING, *B.* 17, 2990). — Grofse, gelbe Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirbar. Reducirt, beim Erwärmen, FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid erzeugt eine braune Fällung. Liefert, beim Kochen mit 5—6 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat, o-Cumaroxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.C_6H_5.CO_2H$, während beim Kochen mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 3—4 Thln. Natriumacetat Spaltung in CO_2 und Cumaron C_8H_6O (s. Bd. II, S. 1675) erfolgt. — Ag.Ä. Grofse Nadeln. — $C_6H_8O_4.NaHSO_5$. Krystalle (aus Wasser).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_5H_7O_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 114° (RÖSSING, *B.* 17, 2992). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Anilid $C_{16}H_{15}NO_4 = NH(C_6H_5).CH(OH).C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, alkoholischen Lösung der Säure mit Anilin (RÖSSING, *B.* 17, 2992). Beim

Ansäuern mit HCl scheidet sich das Hydrochlorid aus, das man mit 1 Mol. Natriumäthylat zerlegt. Man fällt alles NaCl durch Aether aus und verdunstet die Lösung. — Zähle Masse. Alkalien scheiden leicht Anilin ab. — $C_{15}H_{15}NO_4 \cdot HCl$. Hochgelbe, Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—191°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{15}H_{15}NO_4 \cdot H_2SO_4$. Hochgelbe Nadeln. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Bromaldehydphenoxyessigsäure $C_6H_7BrO_4$. *B.* Beim Versetzen einer konzentrierten, heißen, wässrigen Lösung von Aldehydphenoxyessigsäure mit Brom (RÖSSING, *B.* 17, 2992). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Benzoylsalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3 = C_7H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus dem trockenen Salze $C_7H_5O_2 \cdot Na$ und Benzoylchlorid (PERKIN, *A.* 145, 297). — Dickes Oel. Siedet oberhalb 360°, ehr löslich in Alkohol und Aether.

Durch Behandeln von freiem Salicylaldehyd mit Säurechloriden sollen nach CAHOURS (*A.* 103, 312) Säurederivate des Salicylaldehyds entstehen. Augenscheinlich werden aber in dieser Reaktion nur Kondensationsprodukte des Salicylaldehyds (s. d.) gebildet.

Helicin $C_{13}H_{16}O_7 + \frac{3}{4}H_2O = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO + \frac{3}{4}H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Salicin $C_{13}H_{15}O_7$ mit verdünnter Salpetersäure (PIRIA, *A.* 56, 64). Durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Acetochlorhydrase mit Salicylaldehydkalium (MICHAEL, *Ann.* 1, 309). $C_6H_7ClO_5 \cdot (C_2H_5O)_4 + C_7H_5O_2K + 4C_2H_6O = C_{13}H_{16}O_7 + KCl + 4C_2H_5O \cdot C_2H_5$. — *D.* Man übergießt in flachen Schalen oder Tassen je 10 g Salicin mit 80 g verdünnter Salpetersäure (von 20° B.), die mit etwas salpetriger Säure oder NO_2 versetzt ist, und filtrirt nach 4—5 Stunden das gebildete Helicin ab. Die Filtrate geben, nach 4—6 wöchentlichem Stehen, noch etwas Helicin. Dieses wird mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (SCHIFF, *A.* 154, 19). — Kleine, sehr feine Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 175°. Löslich in 64 Thln. Wasser bei 8°; sehr leicht löslich in heißem, unlöslich in Aether; ist in gewöhnlichem Alkohol löslicher als in Wasser. Linksdrehend; für eine 1,4 procentige, wässrige Lösung ist bei 20° $[\alpha]_D = -60,43^\circ$ (WEGSCHEIDER, *B.* 18, 1600). Spec. Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung $[\alpha]_D = -47,04^\circ$; Mol. Drehungsvermögen = $-139,94^\circ$ (SOROKIN, *J. pr.* [2] 37, 332). Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien, verdünnten Säuren oder Fermenten (Synaptas) in Glykose und Salicylaldehyd. $C_{13}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O_2$. Wird von Natriumamalgam in Salicin übergeführt. — $C_{13}H_{16}O_7 \cdot NaHSO_3$. Krystallinische, sehr hygroskopische Masse (SCHIFF, *A.* 210, 126).

Helicinleucindisulfit $C_{19}H_{21}NSO_4 = C_{13}H_{16}O_7 \cdot C_6H_{13}NO_2 \cdot H_2SO_3$. *D.* Durch Eintragen von Leucin in eine mit SO_2 gesättigte, wässrige Helicinlösung (SCHIFF, *A.* 210, 126). — Syrup, der nur sehr schwer krystallisirt.

Glykosehelicin $C_{13}H_{16}O_7 + C_6H_{12}O_6$. *B.* Beim Eintragen von Helicin in eine eisessigsäure Glykoselösung (H. SCHIFF, *A.* 244, 26). — Amorph. Gleichet der Benzaldehydglykose.

m-Aminobenzoësäure Helicin $C_{20}H_{23}NO_9 = C_{13}H_{16}O_7 \cdot C_7H_7NO_2$. *D.* Durch Auflösen von m-Aminobenzoësäure in wässriger Helicinlösung (SCHIFF, *B.* 12, 2093). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Verbindet sich direkt mit SO_2 (?).

Aminocuminsäures Helicin $C_{23}H_{29}NO_9 = C_{13}H_{16}O_7 \cdot C_{10}H_{13}NO_2$ (SCHIFF).

Isohelicin. *B.* Beim Erhitzen von Helicin auf 180—185°. Wird leichter erhalten durch Befeuchten von Helicin mit 1procentiger Salpetersäure und mehrstädiges Liegenlassen an der Luft und darauf folgendes Erhitzen auf 110—115° (SCHIFF, *B.* 14, 318). Durch Waschen mit warmem Wasser und dann mit Alkohol wird das unveränderte Helicin entfernt. — Gallertartige Masse, nach dem Trocknen ein amorphes Pulver. Zersetzt sich völlig bei 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, kalter Kalilauge, Eisessig. Verändert sich nicht in NH_3 und Rosanilindisulfit. Spaltet sich sehr langsam, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:10), in Glykose und Salicylaldehyd. Wandelt sich, beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure, in normales Helicin um.

Tetracetohelicin $C_{31}H_{24}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_2H_5O)_4O_7$. *D.* Durch Behandeln von Helicin mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 154, 22). — Seideglänzende Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, sehr reichlich in heißem Alkohol. Wird, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose, Salicylaldehyd und Essigsäure gespalten.

Benzoylhelicin $C_{29}H_{20}O_8 = C_{13}H_{15}(C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1 Thl. Populin mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1.3) PIRIA, *A.* 96, 379). Beim

Behandeln von Helicin mit Benzoylchlorid (SCHIFF, A. 154, 23). — Seideglänzende Nadeln. Unlöslich in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in Alkohol. Wird von Natriumamalgam in Populin übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und Magnesia, in Benzoësäure und Helicin; beim Kochen mit Alkalien in Benzoësäure, Salicylaldehyd und Glykose. Emulsin wirkt nicht ein.

Tetrabenzoylhelicin $C_{41}H_{82}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_7H_5O_4)_3O_7$. D. Durch Erhitzen von Helicin mit Benzoylchlorid auf 150–160° (SCHIFF). — Weiße Flocken. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Helicinarnstoff $C_{15}H_{22}N_4O_8 = C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. B. Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von 2 Thln. Harnstoff und 5 Thln. krystallisiertem Helicin (SCHIFF, G. 12, 464). — Krystallpulver (aus absolutem Alkohol). Löslich in $\frac{1}{2}$ Thl. kalten Wassers, ziemlich wenig in absolutem Alkohol.

Helicinthioarnstoff $C_{15}H_{22}N_4O_6S_2 = C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$. Krystallpulver (SCHIFF).

Helicinanilid $C_{19}H_{21}NO_6 + H_2O$. B. Durch Erwärmen von Helicin mit Anilin (SCHIFF, A. 154, 31). — Gelbes Pulver, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, zunächst in Glykose und Salhydranilid und dann in Anilin und Salicylaldehyd. Geht beim Erhitzen mit Anilin auf 100–120° über in das

Dianilid $C_{25}H_{26}N_2O_5$. Gelbbraunes, amorphes Pulver. Wird von verdünnter Schwefelsäure viel schwieriger zersetzt als das Monoanilid (SCHIFF).

Tetracetylanilid $C_{27}H_{29}NO_{10} = C_{19}H_{17}(C_2H_3O)_4NO_8$. D. Durch Erhitzen von Tetracetylhelicin mit Anilin auf 80° (SCHIFF). — Gelblichweißes, sandiges Pulver. Löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Benzoylhelicinindianilid $C_{32}H_{30}N_2O_6 = C_{25}H_{25}(C_7H_5O)_2N_2O_5$. B. Aus Benzoylhelicin und Anilin bei 150° (SCHIFF, A. 154, 36). — Braune Harzmasse.

Tetrabenzoylhelicinindianilid $C_{33}H_{42}N_2O_6 = C_{25}H_{25}(C_7H_5O)_4N_2O_5$. B. Aus Tetrabenzoylhelicin und Anilin bei 150° (SCHIFF). — Braune Harzkügelchen, wenig löslich in heißem Alkohol.

Helicintoluid $C_{20}H_{25}NO_6$ (SCHIFF). Liefert, beim Behandeln mit Anilin, ein Anilidtoluid $C_{26}H_{28}N_2O_6$.

Tetracetylhelicintoluid $C_{28}H_{31}NO_{10} = C_{20}H_{19}(C_2H_3O)_4NO_8$. Das Tetracetylhelicin-anilid liefert, beim Erhitzen mit Toluidin auf 170°, ein Anilidtoluid $C_{34}H_{36}N_2O_9$ (SCHIFF). — Liefert, beim Kochen mit Magnesia und Wasser, Magnesiumacetat, 1 Mol. Acetanilid und 1 Mol. Acetoluid.

Tetrabenzoylhelicintoluid $C_{48}H_{39}NO_6$. B. Aus Tetrabenzoylhelicin und Toluidin bei 100° (SCHIFF). — Amorphes, braunes Pulver, löslich in Alkohol.

Tetrabenzoylhelicininditoluid $C_{55}H_{46}N_2O_9$. B. Aus Tetrabenzoylhelicin und p-Toluidin bei 150° (SCHIFF). — Fast schwarze, pechartige Masse.

Helicoïdin $C_{26}H_{34}O_{14}$. B. Beim Auflösen von Salicin in Salpetersäure von 12° B. (PIRIA). $2C_{13}H_{18}O_7 + O = C_{26}H_{34}O_{14} + H_2O$. — Nadeln. Aehnelt dem Helicin. Wird durch Säuren, Alkalien und Fermente in Glykose, Saligenin und Salicylaldehyd gespalten.

Oktacetylhelicoïdin $C_{42}H_{50}O_{22} = C_{28}H_{26}(C_2H_3O)_6O_{14}$. D. Durch Erwärmen von Helicoïdin mit Essigsäureanhydrid auf 100° (SCHIFF, A. 154, 28). — Drusenförmige Aggregate. Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Helicoïdindianilid $C_{38}H_{44}N_2O_{12}$. D. Durch Erwärmen von Helicoïdin mit Anilin auf 60–80° (SCHIFF). — Gelbe, amorphe Masse.

5-Chlorsalicylaldehyd $C_7H_5ClO_2 = OH \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. B. Beim Einleiten von Chlor in Salicylaldehyd (PIRIA, A. 30, 169; Löwio, *Berz. Jahresb.* 20, 311). — Rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5° (BRADLEY, DAINS, *Am.* 14, 295). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (BERTAGNINI, A. 85, 196). — $Ba(C_7H_4ClO_2)_2 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

Chlorhelicin $C_9H_{15}ClO_7 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). D. Durch Behandeln von Helicin mit Chlorwasser (PIRIA, A. 56, 72). — Scheidet sich aus der wässrigen Lösung, je nach dem Krystallwassergehalt, als amorphe, gelatinöse Masse oder in kleinen Nadeln ab. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit Säuren oder mit Synaptas, in Glykose und Chlorsalicylaldehyd.

Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Helicin erhielt PIRIA ein isomeres Chlorhelicin, das als körnige Masse ausfiel. Es löste sich nicht in Wasser und kaum in siedendem Alkohol. Von Alkalien, verdünnten Säuren und Synaptas wurde es nicht angegriffen.

3,5-Dichlorsalicylaldehyd $C_7H_4Cl_2O_2 = OH.C_6H_2Cl_2.CHO$. *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem Chlorwasser auf Salicylaldehyd (LÖWIG; BRADLEY, DAINS, *Am.* 14, 295). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172° (Br., D.). Oel.

5-Bromsalicylaldehyd $C_7H_5BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CHO$. *B.* Beim Uebergießen von Salicylaldehyd mit Brom (PIRIA, *A.* 30, 171; LÖWIG, *P.* 46, 57; HEERLEIN, *Berz. Jahresh.* 25, 484). Bei der Einwirkung von PBr_2 auf Salicylaldehyd (HENRY, *B.* 2, 275). Aus Disalicylaldehyd und Brom (BRADLEY, *B.* 22, 1135). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: $104 - 105^\circ$ (BRADLEY). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (BERTAGNINI).

Methyläther $C_8H_7BrO_2 = CH_3O.C_6H_3Br.CHO$. *D.* Durch Versetzen von Salicylaldehydmethyläther mit Brom (PERKIN, *A.* 145, 304). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $113 - 114,5^\circ$. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem.

Aethyläther $C_8H_9BrO_2 = C_2H_5O.C_6H_3Br.CHO$. Flache, schiefe Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: $67 - 68^\circ$ (PERKIN). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Bromhelicin $C_{13}H_{15}BrO_7 + H_2O$. Gelatinös; trocknet zu einem schmutzigweißen, amorphen Pulver aus (PIRIA).

3,5-Dibromsalicylaldehyd $C_7H_4Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.CHO$. *B.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd mit überschüssigem Brom (HEERLEIN, *Berz. Jahresh.* 25, 486). Mit 2 Mol. Bromwasser liefert Salicylaldehyd Dibromsalicylaldehyd. Nimmt man mehr Bromwasser, so erhält man Tribromphenol (WERNER, *Bl.* 46, 277). Aus Disalicylaldehyd und Brom (BRADLEY, *B.* 22, 1135). — Hellgelbliche, lange, quadratische Prismen. Schmelzp.: 82 bis 83° (BRADLEY); 85° (TUNMELEY, *A.* 251, 170). Sublimirt in Blättchen und Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unlöslich in Wasser.

Nitrosalicylaldehyd $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_4(NO_2).CHO$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Salicylaldehyd mit 3 Thln. Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, entstehen 3- und 5-Nitrosalicylaldehyd (MAZZARA, *J.* 1876, 488; vgl. LÖWIG, *Berz. Jahresh.* 20, 314; BRIGEL, *A.* 135, 169). — *D.* Man gießt langsam 1,5 Thle. rauchende Salpetersäure in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus 1 Thl. Salicylaldehyd und 5 Thln. Eisessig, lässt die Temperatur des Gemisches auf $40 - 45^\circ$ steigen und gießt dann in Eiswasser. 100 Thle. des Niederschlages löst man, unter Erwärmen, in 270 Thln. Wasser und 25 Thln. NaOH und lässt 12 Stunden stehen. Die auskrystallisirten Natriumsalze werden in der kleinsten Menge heissen Wassers gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz des 5-Nitroaldehydes (MILLER, *B.* 20, 1928). Man kann die beiden Aldehyde auch durch $NaHSO_3$ trennen (TÄGE, *B.* 20, 2109). Der 5-Nitrosalicylaldehyd bildet mit $NaHSO_3$ eine feste Verbindung, der 3-Aldehyd nicht (vgl. BERTAGNINI, *A.* 85, 96).

a. 3-Nitroaldehyd. Kleine Nadeln. Schmelzp.: $109 - 110^\circ$. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu 3-Nitrosalicylsäure oxydirt. — Na.Ä. Orangerothe, feine Nadeln (MILLER). — Ba.Ä₂ + 2H₂O. Gelbrothe Prismen (MAZZARA).

Methylester $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_4N_3$. Glänzende, gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 102° (MILLER, KINKELIN, *B.* 22, 1709).

Acetat. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitrosalicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TÄGE, *B.* 20, 2110). — Schmelzp.: 110° . Wird durch Kochen mit Wasser versetzt.

b. 5-Nitroaldehyd. Nadeln. Schmelzp.: 126° (MILLER). Wird von Cr_2O_3 zu 5-Nitrosalicylsäure oxydirt. — Na.Ä + 2H₂O. Gelbe, feine Nadeln (MILLER). — Ba.Ä₃ + 6H₂O. Gelbe Prismen (MAZZARA). Krystallisirt auch mit 3H₂O (TÄGE).

Methyläther $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. *B.* Durch Auflösen von Salicylaldehydmethyläther in rauchender Salpetersäure (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2027) bei höchstens 15° (SCHNEL, *B.* 17, 1382). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82° (V.); $89 - 90^\circ$ (SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetat. Schmelzp.: 112° (TÄGE). Sublimirbar.

Hydrazosalicylaldehyd $C_{14}H_{12}N_2O_4 = [OH.C_6H_3(CHO).NH]_2$. *B.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrosalicylaldehyd mit Natriumamalgam (BRIGEL, *A.* 135, 169). — Feines, rothbraunes, amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; löslich in Ammoniak. Wird beim Kochen mit starker Salzsäure zersetzt.

β -Trithiosalicylaldehyd $(C_7H_6OS)_3 = (OH.C_6H_4.CHS)_3$. *B.* Man vermischt ein gut gekühltes Gemisch mit 20 ccm alkoholischer Salzsäure und 80 ccm Alkohol mit einer stark gekühlten Lösung von 10 g Salicylaldehyd in 15 ccm Alkohol und leitet bei -10° bis -12° $2\frac{1}{2}$ Stunden lang H_2S ein (KOPP, A. 277, 343). Man lässt $2\frac{1}{2}$ Stunden im Kältegemisch stehen und verdunstet dann die Lösung an der Luft. — Krystallisirt, aus Alkohol, mit $3C_2H_5.OH$ in glänzenden, durchsichtigen Blättchen. Schmelzpt.: 210° . Fast unlöslich in Benzol. Wird durch Jod nicht in eine isomere Verbindung umgewandelt. Beim Erhitzen für sich oder mit Metallen entsteht Dioxystilben $C_{14}H_{12}O_2$. — $(Na.C_7H_5OS)_3$, glänzende Blättchen.

Trithiosalicylaldehydtrimethyläther $(C_8H_8SO)_3 = (CH_3.O.C_6H_4.CHS)_3$.

a. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Sättigen einer Lösung von Salicylaldehydtrimethyläther in (100 Thln.) Alkohol und (10 Thln.) conc. Salzsäure mit H_2S (BAUMANN, FROMM, B. 24, 1446). — Schmelzpt.: 157° . Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Eisessig, noch schwerer in Alkohol. Wird durch Jod in das β -Derivat umgewandelt.

b. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (BAUMANN, FROMM, B. 24, 1446). — Schmelzpunkt: 224° . Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 . Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig.

Poly-Thiosalicylaldehydtrimethyläther $(C_8H_8SO)_x$. *B.* Aus Salicylaldehydtrimethyläther und farblosem $(NH_4)_2S$ (BAUMANN, FROMM). — Pulver. Schmelzpt.: $85-88^\circ$. Leicht löslich in Benzol. Beim Erhitzen auf 145° entsteht Di-oxystilbendimethyläther $C_{16}H_{16}O_2$, bei 270° entsteht Tetraoxyteträphenylthiophen-Tetramethyläther $C_{28}H_{16}S(OCH_3)_4$.

Trithiosalicylaldehydtriisobutyläther $(C_{11}H_{14}SO)_3 = [(CH_3)_2CH.CH_2.O.C_6H_4.CHS]_3$.

a. α -Derivat. *B.* Beim Sättigen einer stark gekühlten Lösung von (10 g) Salicylaldehydisobutyläther in (100 ccm) Alkohol und (5 ccm) conc. Salzsäure mit H_2S (BAUMANN, FROMM, B. 24, 1449). — Feine Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzpt.: 142° . Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Aether, noch schwerer in Alkohol und Eisessig.

b. β -Derivat. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von (10 g) Salicylaldehydisobutyläther in (100 ccm) Alkohol und (10 ccm) Salzsäure mit H_2S bei Zimmertemperatur (BAUMANN, FROMM). — Blättchen und Tafeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: $162-163^\circ$. Krystallisirt aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 in Blättchen, die bei $148-150^\circ$ schmelzen.

β -Trithiosalicylaldehyddibenzoat $(C_{14}H_{10}SO)_3 = (C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)_3$. *B.* Bei längerem Einleiten von H_2S in eine Lösung von 1 Thl. Salicylaldehyddibenzoat in 10 Thln. absol. Alkohol entsteht polymeres Thiosalicylaldehyddibenzoat $(C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)_x$, das bei $95-98^\circ$ schmilzt, sich sehr leicht in $CHCl_3$ und C_2H_5J , aber sehr schwer in Aether und Alkohol löst (KOPP, A. 277, 346). Bei mehrtägigem Stehen der mit etwas Jod versetzten Lösung desselben in C_2H_5J entsteht β -Trithiosalicylaldehydtribenzoat (K.). — Nadeln. Schmelzpt.: 218° . Kaum löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$.

Bromthiosalicylaldehyd $C_7H_5BrOS = OH.C_6H_3Br.CHS$ und **Dibromthiosalicylaldehyd** $C_7H_4Br_2OS.H_2S$ entstehen, wenn man Brom- oder Dibromsalicylaldehyd in Alkohol löst, die Lösung mit NH_3 sättigt und dann H_2S einleitet (HEERLEIN, *Berx. Jahresh.* 24, 487). — Beide Körper sind amorph und lösen sich in Kalilauge unter Zersetzung.

Salicylaldehyd und Ammoniak. Salicylaldehyd absorbiert 1 Mol. Ammoniakgas unter Bildung von $C_7H_6O_2.NH_3$. Die Masse schmilzt bei 30° , erstarrt wieder bei 100° und ist dann in Hydrosalicylamid übergegangen (HERZFELD, B. 10, 1270).

Hydrosalicylamid (Salicylimid) $C_{21}H_{18}N_2O_3 = (OH.C_6H_4.CH)_3N_2$. *B.* Beim Schütteln von (1 Thl.) Salicylaldehyd mit (3-4 Vol.) Alkohol und (1 Thl.) wässrigem Ammoniak (ETTLING, A. 35, 261). — Hochgelbe Krystalle. Schmelzpt.: 156° (PAAL, SENNINGER, B. 27, 1801; vgl. HERZFELD, B. 10, 1271). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Thln. heißem Alkohol. Wird von verdünnten Säuren und Alkalien, in der Kälte, nicht angegriffen, zerfällt aber, beim Erwärmen mit konzentrierten Säuren oder starker Kalilauge, in NH_3 und Salicylaldehyd. Das trockene Hydrosalicylamid absorbiert 3 Mol. Salzsäuregas; die entstandene Verbindung zerfällt an feuchter Luft in Salicylaldehyd und NH_4Cl (BODE, J. 1857, 318). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Hydrosalicylamid mit Schwefelammonium entsteht die in hochgelben Nadeln krystallisierende Verbindung $C_{21}H_{18}N_2SO_2$, die sich nicht in Wasser und Aether, aber leicht in Alkohol löst. Säuren entwickeln daraus H_2S (BODE). Hydrosalicylimid verbindet sich mit Basen. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Hydrosalicylamid werden

durch Bleizucker gelbe Flocken gefällt (ETTLING). — $Fe.C_{21}H_{18}N_2O_3.NH_3$. *B.* Man fällt eine mit NH_3 versetzte Lösung von Hydrosalicylamid in Alkohol mit Eisenchlorid, dem

vorher Weinsäure und NH_3 zugesetzt worden sind. — Gelbrother Niederschlag; wird durch sehr verdünnte Säuren, in der Kälte, nicht angegriffen, beim Erwärmen wird aber Salicylaldehyd abgeschieden (E.). — $\text{Cu}_3(\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. *B.* Durch Fällen von Hydro-salicylamid mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferacetat. — Dunkelgrüne, stark glänzende Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich unzersetzt in verdünnter HCl und wird daraus durch Alkalien gefällt. Wird von verdünnter Kalilauge, selbst bei Siedehitze, nur langsam zerlegt, zerfällt aber beim Erwärmen mit starken Säuren in CuO , NH_3 und Salicylaldehyd.

Hydrosalicylamidtriäthyläther $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH})_3 \cdot \text{N}_2$. *B.* Bei 10–12stündigem Stehen von Salicylaldehydäthyläther mit alkoholischem Ammoniak (PERKIN, *A.* 145, 308). — Kleine, schiefe Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Löst sich in Salzsäure, aber nicht in kalter Kalilauge. Geht, beim Erhitzen auf $160\text{--}165^\circ$, über in das isomere

Aethylsalidin $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$. Amorph. Das salzsaure Salz ist amorph, leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $(\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Blassorange-farbenes, schwach krystallinisches Pulver.

Trichlorhydrosalicylamid $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3 = (\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{CH})_2 \cdot \text{N}_2$. *B.* Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Chlorsalicylaldehyd (PIRRI, *A.* 30, 173). — Kleine, gelbe Schuppen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Chlorsalicylaldehyd.

Tribromhydrosalicylamid $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_3$. *B.* Aus Bromsalicylaldehyd und NH_3 (PIRRI). — Gleicht vollkommen dem Trichloralicylamid.

Salicylaldehyd-Methylamid $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} = \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd und (1 Mol.) Methylamin (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 21, 1553). — Gelbes Öl. Siedep.: 229° . Wird durch Alkalien, oder Säuren, schon in der Kälte, in Salicylaldehyd und Methylamin zerlegt.

Aethylamid $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO} = \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Gelbes Öl. Siedep.: 237° (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 21, 1554). Unlöslich in Wasser.

o-Oxybenzalaminooacetal $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3 = \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Aminoacetal (HELLER, *B.* 27, 3101). — Gelbe Tafeln. Schmelzpt.: 32°s Siedep.: 188° (kor.) bei 15 mm.

Isomylamin wirkt sehr lebhaft auf Salicylaldehyd ein. — Mit Kupfersalicylür $\text{Cu}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO})_2$ verbindet es sich heftig zu Kupfersalhydranilyd $\text{Cu}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2$, einem gelbgrünen Krystallpulver (SCHIFF, *A.* 150, 197).

Di-o-Oxybenzylidenäthylendiamin $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2 = (\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit Aethylendiamin (MASON, *B.* 20, 271). — Tafeln. Schmelzpt.: $125\text{--}126^\circ$. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Wird durch Erwärmen mit Säuren zersetzt.

Dimethyläther $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2 = (\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. *B.* Aus Salicylaldehyd-methyläther und Aethylendiamin bei 120° (MASON). — Rhomboëder (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Säuren leicht zerlegt.

Bis-o-Oxybenzylidendiaminopentamethylentetramin $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_2 = (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}_2(\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$. *B.* Bei 12stündigem Stehen einer alkalischen Lösung von Diaminopentamethylendiamin mit (2 Mol.) Salicylaldehyd (DUDEN, SCHARFF, *A.* 288, 234). Man fällt durch CO_2 . — Glänzende Nadeln (aus Aether + CHCl_3). Schmelzpt.: 213° . Sehr schwer löslich in Aether, sehr leicht in CHCl_3 . Wird, durch Erwärmen mit Mineralsäuren, in NH_3 , N_2H_4 , Formaldehyd und Salicylaldehyd zerlegt.

Tris-o-Oxybenzylidentriaminotrimethylentriamin $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_3 = \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}) \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Triaminotrimethylentriamin mit Salicylaldehyd (DUDEN, SCHARFF, *A.* 288, 239). Man fällt durch CO_2 . — Lange Nadeln (aus CHCl_3 + Aether). Schmelzpt.: $139\text{--}140^\circ$. Fast unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in CHCl_3 . Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren, in N_2H_4 , Formaldehyd und Salicylaldehyd.

Salhydranilid $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO} = \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit Anilin (SCHNICKOW, *A.* 104, 373; SCHIFF, *A.* 150, 194). — Hellgelbe, trimetrische (DUPARC, *A.* 266, 140) Krystalle. Schmelzpt.: $50,5^\circ$ (EMMERICH, *A.* 241, 344). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Indifferent.

Kupfersalhydranilid $\text{Cu}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. *B.* Beim Uebergießen von Kupfersalicylür $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$ mit Anilin (SCHIFF, *A.* 150, 197). — Olivengrünes, unlösliches Krystallpulver. Wird von verdünnten Säuren in CuO und Salhydranilid zerlegt.

Salhydranilid verbindet sich mit Blausäure zu $C_{15}H_{11}NO.HCN$. Diese **Verbindung** bildet Blättchen, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen (HAARMANN, *B.* 6, 339).

o-Oxybenzal-p-Nitrosoanilid $C_{13}H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4(NO)$. *B.* Aus Salicylaldehyd und p-Nitrosoanilin bei 100° (FISCHER, *A.* 286, 153). — Braune Krystalle. Schmelzp.: 245° . Schr schwer löslich.

Salhydranilidäthyläther $C_{15}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Anilin (SCHIFF, *A.* 150, 195). — Dickes Oel. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether. Indifferent.

5-Bromsalhydranilid $C_{13}H_{10}BrNO = OH.C_6H_3Br.CH.N.C_6H_5$. *B.* Aus Bromsalicylaldehyd und Anilin (HAARMANN, *B.* 6, 339). — Ziegelrothe Nadeln (aus Alkohol).

Salhydranonitrilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = OH.C_6H_4.CH.N.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Salicylaldehyd und p-Nitranilin (HAARMANN). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 115° .

Salhydräthylanilid $C_{23}H_{26}N_2O = OH.C_6H_4.CH(N\langle C_6H_5 \rangle_2)$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Aethylanilin (SCHIFF, *A.* 150, 195). — Braungelbes Oel.

Salhydräthylanilidäthyläther $C_{25}H_{30}N_2O = C_2H_5O.C_6H_4.CH(N\langle C_6H_5 \rangle_2)$. *B.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Aethylanilin (SCHIFF). — Oel, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salicylaläthylenanilin $C_{21}H_{20}N_2O = OH.C_6H_4.CH\langle N(C_6H_5) \rangle_2.C_2H_4$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Äthylenanilin $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ bei 110° (MOOS, *B.* 20, 733). — Seideglänzende Nadeln (aus absol. Alkohol + Ligroin). Schmelzp.: 116° . Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, weniger in Benzol, schwer in Ligroin.

p-Salhydrotoluid $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd und p-Toluidin (JAILLARD, *Z.* 1865, 440). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° . — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

o-Oxybenzylidenbenzylamin $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.CH_2.C_6H_5$. Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 29° (MASON, WINDER, *Soc.* 65, 191). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

β -Salhydronaphthalid (Oxybenzyliden- β -Naphthylamin) $C_{17}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. *B.* Aus Salicylaldehyd und β -Naphthylamin (EMMERICH, *A.* 241, 351). — Rothgelbe Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° . Löslich in viel Alkohol, in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroin, schwerer in Aether.

Oxybenzyliden-1-Brom-2-Aminonaphthalin $C_{17}H_{12}BrNO = C_{10}H_6Br.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Thionyl-1-Brom-2-Aminonaphthalin und Salicylaldehyd (MICHAELIS, *A.* 274, 257). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $144-145^\circ$.

o-Oxybenzylidenbenzhydrylamin $C_{20}H_{17}NO = OH.C_6H_4.CH:N.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Benzhydrylamin (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2170). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° .

o-Oxybenzyliden-p-Aminotriphenylmethan $C_{26}H_{21}NO = (C_6H_5)_3CH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$. Glänzende, gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 138° (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3082).

o-Oxybenzylidenaminophenol $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OH$.

a. o-Aminoderivat. *B.* Aus o-Aminophenol, gelöst in verd. Essigsäure, und Salicylaldehyd (HÄGELE, *B.* 25, 2755; 26, 394). — Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol.

b. p-Aminoderivat. Gelbe bis gelbrothe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 135° (HÄGELE).

Methoxybenzylidenaminophenol $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OH$.

a. o-Aminoderivat. Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 89° (HÄGELE).

b. p-Aminoderivat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188° (HÄGELE). Leicht löslich in Aether und Benzol.

2-o-Oxybenzolamino-5-Tolylamino-p-Aminophenoläthyläther $C_{22}H_{22}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4(CH_3).NH.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Aminophenoläther und Salicylaldehyd (JACOBSON, *A.* 287, 167). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: $124-125^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

o-Oxybenzylidenaminobenzylalkohol $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_4(OH).CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$.

a. o-Aminoderivat. Nadeln. Schmelzp.: 117° (PAAL, LAUDENHEIMER, B. 25, 2971).
Schwer löslich in Ligroin.

b. p-Aminoderivat. Goldgelbe Tafeln und Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 155° (O. u. G. FISCHER, B. 28, 881).

o-Oxybenzyliden-p-Diaminobenzylsulfid $C_{28}H_{24}N_2O_2S = (OH.C_6H_4.CH:C.C_6H_4.NH_2)_2S$. Goldgelbe Nadeln (aus $CHCl_3 +$ Alkohol). Schmelzp.: $176-177^\circ$ (O. und G. FISCHER, B. 24, 727; O. FISCHER, B. 28, 1339).

Salicylaldehyd und Harnstoff (SCHIFF, A. 151, 199). a. Salicyldiureid $C_9H_{12}N_4O_8 + H_2O = OH.C_6H_4.CH(N_2H_3.CO)_2 + H_2O$. B. Beim Versetzen einer wässrigen Harnstofflösung mit Salicylaldehyd. — Kugelige Aggregate kleiner Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Vakuum. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in seine Komponenten. — $Cu(C_9H_{11}N_4O_3)_2$. Grüner, krystallinischer Niederschlag.

Salicyldiureidäthyläther $C_{11}H_{16}N_4O + H_2O = C_2H_5O.C_6H_4.CH(CO.N_2H_2)_2 + H_2O$. B. Aus Salicylaldehydäthyläther und Harnstoff (in konzentrierter, wässriger Lösung). — Kleine, atlasglänzende Krystalle. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Metallacetaten keine Fällung.

b. Disalicyltriureid $C_{17}H_{20}N_6O_5 = (OH.C_6H_4.CH)_2(N_2H_3.CO)_2(CO.N_2H_2)$. B. Durch Schmelzen von Harnstoff mit Salicylaldehyd. — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Die alkoholische Lösung giebt mit Kupferacetat einen olivengrünen, krystallinischen Niederschlag $Cu.C_{17}H_{18}N_6O_5$.

Dioxybenzylidendithiooxamid $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2 = C_6H_4(OH).CH \begin{matrix} S \\ \diagdown \\ N \end{matrix} C.C \begin{matrix} S \\ \diagup \\ N \end{matrix} CH$. $C_6H_4.OH$. B. Beim Erhitzen von (3 g) Salicylaldehyd mit (1 g) Rubeauwasserstoff (EPHRAIM, B. 24, 1028). Man versetzt das Reaktionsprodukt mit Alkohol, löst den entstandenen Niederschlag in Natron und fällt die Lösung durch Salzsäure. — Gelb.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{20}N_2S_2O_4 = C_{16}H_{10}N_2S_2O_2(C_7H_5O)_2$. Schmelzpunkt: 156° (EPHRAIM).

Salicylaldehyd und Aminosäuren. o-Oxybenzyliden-m-Aminobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. B. Beim Behandeln von m-aminobenzoësäurem Helicin mit Emulsinlösung bei $40-45^\circ$. Wird leichter erhalten durch Versetzen einer 60° warmen, 5–8 procentigen Lösung von m-Aminobenzoësäure mit einer warmen, wässrigen Salicylaldehydlösung (SCHIFF, A. 210, 114). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 190° . Außerst löslich in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Verbindet sich mit Basen.

Amid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.NH_2$. B. Beim Vermischen einer gesättigten, wässrigen Lösung von Salicylaldehyd mit einer verdünnten, wässrigen Lösung von m-Aminobenzamid (SCHIFF, A. 218, 188). — Glänzende, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 186° . Reichlich löslich in Alkohol und in warmem Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen, größtentheils in Aminobenzamid und Salicylaldehyd.

Verbindung $C_{35}H_{26}N_4O_8$. B. Bei 1– $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen des Amids $C_{14}H_{12}N_2O_2$ mit Benzaldehyd (SCHIFF). — Krystallin, aus einem Gemisch von 2 Vol. Phenol und 1 Vol. absolutem Alkohol, in kleinen, gelblichen Schuppen. Nicht unzersetzt schmelzbar. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in Phenol.

Diacetylderivat $C_{39}H_{30}N_4O_6 = C_{35}H_{26}N_4O_4(C_2H_3O)_2$. B. Bei eintägigem Kochen der Verbindung $C_{35}H_{26}N_4O_8$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SCHIFF). Man destillirt das überschüssige Acetanhydrid ab und krystallisirt den Rückstand aus heißem Alkohol um. Hierbei bleibt in der alkoholischen Mutterlauge ein bei $115-118^\circ$ schmelzender Körper $C_9H_{10}N_2O_2$ (?), der sich nicht in Wasser löst. — Gelbes Krystallpulver oder kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220° . Liefert, beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak, wieder die Verbindung $C_{35}H_{26}N_4O_8$.

Glykosid $C_{26}H_{22}N_2O_7 + 2H_2O = NH_2.CO.C_6H_4.N:CH.C_6H_4O.C_6H_{11}O_5 + 2H_2O$. B. Beim Auflösen von 1 Thln. m-Aminobenzamid und 2 Thln. Helicin in 10 Thln. warmem Wasser (SCHIFF). — Blättchen. Verliert über H_2SO_4 nur $1H_2O$, den Rest an Wasser bei 110° . Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei $112,5-113^\circ$. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter HCl, in Salicylaldehyd, Glykose und Aminobenzamid.

Derivat des 5-Amino-2-p-Tolylamino-p-Kresoläthyläthers $C_{23}H_{24}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_2(CH_3,OC_2H_5).N:CH.C_6H_4.OH$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (JACOBSON, PIEPENBRINK, B. 27, 2708). Unlöslich in Ligroin.

Derivat des Diaminodimethylbiphenyldioläthyläthers $C_{30}H_{28}N_2O_8 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_5(CH_3).C_6H_2(CH_3, OC_2H_5).N:CH.C_6H_4.OH$. a. mp-Derivat. Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 127° (JACOBSON, PIEFENBRINK, B. 27, 2705).

b. pp-Derivat. Goldgelbe, glänzende Krystalle (aus Fuselöl). Schmelzpt.: 106° (JACOBSON, PIEFENBRINK, B. 27, 2713). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig löslich in Aether und Ligroin.

o-Oxybenzylaminosalicylsäure $C_{14}H_{11}NO_4 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_5(OH).CO_2H$. B. Beim Versetzen äquivalenter Mengen salzsaurer 5-Aminosalicylsäure mit Salicylaldehyd und (1 Mol.) Natronlauge (SCHIFF, A. 210, 116). — Nadeln, die sich beim Trocknen chromgelb färben. Schmilzt bei 245° unter Zersetzung. Außerst löslich in Alkohol und Benzol.

Salicylaldehyd und Blausäure. Salicylaldehydmethylätherhydrocyanid $C_9H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$. D. Man versetzt eine ätherische Lösung von Salicylaldehydmethyläther mit 1 Mol. KCN und giebt, unter Abkühlen, (1 Mol.) conc. HCl hinzu. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert (VOSWINCKEL, B. 15, 2025). — Durchsichtige Krystalle. Schmelzpt.: 71° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin. Liefert mit NH_3 das Inid $C_{18}H_{17}N_3O_2$ und mit Anilin das Derivat $C_{15}H_{14}N_2O$.

o-Methoxyphenyliminoessigsäurenitril $C_{11}H_{11}N_3O_2 = NH[CH(CN).C_6H_4.OCH_3]_2$. B. Beim Erhitzen des Hydrocyanids $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$ mit alkoholischem Ammoniak auf $60-70^\circ$ (VOSWINCKEL). $2C_6H_9NO_2 + NH_3 = C_{18}H_{17}N_3O_2 + 2H_2O$. — Täfelchen (aus $CHCl_3$ und Alkohol). Schmelzpt.: 123° . Unlöslich in Wasser und Ligroin; leicht löslich in Benzol. Verändert sich beim Liegen an der Luft und zeigt dann einen höheren Schmelzpunkt.

o-Methoxyphenylanilidessigsäurenitril $C_{15}H_{14}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CN$. B. Durch Erhitzen gleicher Moleküle des Hydrocyanids $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$ und Anilin mit etwas Alkohol auf 100° (VOSWINCKEL). — Sechseckige Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzpt.: 61° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cyanosalicyl $C_8H_5NO_2 = OH.C_6H_5(CN).CHO$ (?). B. Bei der Einwirkung von Bromcyan auf eine Lösung von Kaliumsalicylür $C_7H_5O_2.K$ in absolutem Alkohol (CAHOURS, A. 108, 318). — Gelbliche Schuppen. Löslich in Alkohol. Sehr schwache Base.

Beim Behandeln von Kupfersalicylür mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Chlore cyan beobachtete SCHIFF (A. 150, 199) die Bildung von Salicylaldehyd. $(C_7H_5O_2)_2Cu + 2CNCl + 2H_2O = 2C_7H_5O_2 + CuCl_2 + 2CNOH$. Wurde Chlore cyan über Kupfersalicylür bei $100-102^\circ$ geleitet, so entstand Chlorsalicylaldehyd (SCHIFF). $(C_7H_5O_2)_2Cu + 2CNCl = 2C_7H_5O_2 + Cu(CN)_2$.

Gelbes Hydrocyansalid $C_{22}H_{16}N_2O_3$. B. Bei gelindem Erwärmen von Hydrocyalamid mit Blausäure und Salzsäure (BEILSTEIN, REINECKE, A. 136, 170). $C_{21}H_{18}N_2O_3 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}N_2O_3 + NH_4Cl$. — Orangegelbe, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. Indifferent. Sehr beständig. Löst sich in Kalilauge und entwickelt, beim Kochen damit, Ammoniak. Wird von Barytwasser und Salzsäure, selbst bei hoher Temperatur, nicht angegriffen.

Braunes Hydrocyansalid $C_{22}H_{16}N_2O_3$. B. Bei mehrtägigem Kochen von gelbem Hydrocyansalid mit Alkohol (BEILSTEIN, REINECKE). — Lange, stark glänzende, braune Nadeln. In Alkohol viel leichter löslich, als die gelbe Modifikation. Sehr beständig.

Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O_4$. B. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit etwas Cyanammonium (HAARMANN, B. 6, 341). $3C_7H_5O_2 + NH_3 + HCN = C_{22}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O$. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzpt.: 143° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{29}H_{21}N_3O_8$. B. Durch Zusammenbringen von trockenem Cyanammonium mit den Dämpfen von Salicylaldehyd, bei gewöhnlicher Temperatur (HAARMANN). $4C_7H_5O_2 + 2NH_3 + HCN = C_{29}H_{21}N_3O_8 + 5H_2O$. — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 168° . Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge. Zerfällt, beim Kochen mit konzentrierten Säuren oder Alkalien, in NH_3 , HCN und Salicylaldehyd.

Verbindung gebildet aus Salicylaldehyd, p-Nitranilin und Blausäure: HAARMANN.

Hydrazinderivate des Salicylaldehyds. o-Oxybenzalazin $C_{14}H_{12}N_2O = OH.C_6H_4.CH \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} CH.C_6H_4.OH$. B. Beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat mit Salicylaldehyd (CURTIUS, JAV, J. pr. [2] 39, 48). — Silberglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 205° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol.

o-Oxybenzyliden-2,4,6-Trinitro-m-Aethoxyphenylhydrazon $C_{15}H_{18}N_6O_8 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Analog dem Benzylidenderivat (PURGORRI, *G.* 25 [2] 503). — Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 217—218°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

o-Oxybenzylidencyanessigsäurehydrazid $C_{10}H_9N_3O_2 = CN.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169° (ROTENBURG, *B.* 27, 688).

Oxybenzylidenallylthiosemicarbazid $C_{11}H_{13}N_3S = NH(C_6H_5).CS.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 149—150° (HEMPEL, *B.* 27, 626).

Oxybenzylidenphenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{18}N_3SO = NH(C_6H_5).CS.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183° (PULVERMACHER, *B.* 27, 616). Unlöslich in Ligroin.

o-Oxybenzalglykolyldhydrazid $C_9H_{10}N_2O_3 = OH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Glykolhydrazid und Salicylaldehyd (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 368). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—221°.

o-Oxybenzalbenzoyldhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH:N.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 182° (STRUBE, *J. pr.* [2] 50, 302).

Salicyl-m-Hydrazonbenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_8 = OH.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Salicylaldehyd und m-Hydrazinbenzoësäure (TIEMANN, *B.* 23, 3017). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, mit Zinkstaub (und Schwefelsäure), m-Amino-benzoësäure und 1¹-Amino-o-Kresol $OH.C_6H_4.CH_2.NH_2$.

Hydroxylaminderivate des Salicylaldehyds. Salicylaldoxim $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CH(OH.N)$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 20 g Salicylaldehyd in 30 g Alkohol mit einer konzentrierten Lösung von 15 g Hydroxylaminsalz und der nöthigen Menge Soda (LACH, *B.* 16, 1782). Man lässt 24 Stunden stehen, säuert dann schwach mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 57°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in verd. HCl; zerfällt, beim Erwärmen damit, in Salicylaldehyd und $NH_2(OH)$. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein bei 252° siedendes, flüssiges Acetylderivat. Acetylchlorid erzeugt bei 100° einen Körper, der mit Natronlauge Salicylamid liefert. Benzoylchlorid erzeugt zunächst Benzoylsalicylaldoxim $OH.C_6H_4.CH:N.O.CO.C_6H_5$, dann Benzoylsalicylsäurenitril. — $Na_2C_2H_2NO_2 + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Kleine, perlmutterglänzende Schüppchen, erhalten durch Kochen von Salicylaldoxim mit Natriumäthylat. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich rasch an der Luft. — $C_7H_7NO_2.HCl$. *D.* Man leitet trockenes Chlorwasserstoffgas in eine ätherische Lösung von Salicylaldoxim. — Absorbirt an der Luft rasch Feuchtigkeit. Scheidet, mit Wasser in Berührung, sofort Salicylaldoxim ab.

Methyläther (o-Anisaldoxim) $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.OH$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 92° (GOLDSCHMIDT, ERNST, *B.* 23, 2740).

Dimethyläther $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.OCH_3$. *D.* Aus dem Natriumsalz und Methyljodid (LACH). — Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.OH$. Prismen. Schmelzp.: 57—59° (LÖW, *M.* 12, 396). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Schmelzp.: 123—125°. Wird von Wasser sofort zerlegt.

Diäthyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.O.C_2H_5$. Gelbliches Oel (LACH).

Benzyläther $C_{14}H_{13}NO_2$. a. O-Benzyläther $OH.C_6H_4.CH:N.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Salicylaldehyd mit Benzylchlorid und Natriumäthylat oder aus Salicylaldehyd und α -Benzylhydroxylamin (BECKMANN, *B.* 23, 3321). — Feine Nadelchen (aus warmem Alkohol). Schmelzp.: 62—63°.

b. N-Benzyläther $OH.C_6H_4.CH \begin{matrix} \diagup N.CH_2.C_6H_5 \\ \diagdown O \end{matrix}$. *B.* Aus Salicylaldehyd und β -Benzylhydroxylamin (BECKMANN, *B.* 23, 3321). — Glänzende Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (BECKMANN, *B.* 26, 2626). Benzoylchlorid erzeugt Benzoësalicylsäurebenzylamid. Mit Benzoylchlorid (Alkohol und $NaHCO_3$) entsteht, in der Kälte, Salicylaldoxim-N-Benzylätherbenzolat; mit Benzoylchlorid + Natronlauge entsteht Dibenzoyl- β -Benzylhydroxylamin.

Dibenzyläther $C_{21}H_{19}NO_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Schmelzp.: 34° (BECKMANN, *B.* 26, 2625). Benzoylchlorid erzeugt Salicylaldoximbenzylätherbenzoat $C_7H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot C_6H_5$.

Acetyl-o-Anisaldoxim $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot C_2H_5O$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 40° (DOLLFUS, *B.* 25, 1924).

Aldoximphenoxyessigsäure $C_6H_5NO_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH$. *B.* Aus o-aldehydphenoxyessigsäurem Natrium, $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ und Na_2CO_3 , in der Kälte (ELKAN, *B.* 19, 3051). Man säuert nach 24 Stunden an und schüttelt mit Aether aus. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 138° . Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, Ligroin und $CHCl_3$.

Helicinaldoxim $C_{13}H_{17}NO_7 + H_2O = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH + H_2O$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Helicin und salzsaurem Hydroxylamin und so viel Soda, dass die Lösung schwach alkalisch reagiert (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1662). — Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 190° . Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether, sehr leicht in Säuren und Alkalien. Linksdrehend. Wird durch Emulsin in Glykose und Salicylaldoxim gespalten.

Carbanilido-o-Anisaldoxim $C_{15}H_{14}N_2O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Anisaldoxim und Phenylcarbonimid, gelöst in Benzol (GOLDSCHMIDT, ERNST, *B.* 23, 2741). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° .

Dicarbaniildosalicylaldoxim $C_{21}H_{17}N_3O_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Salicylaldoxim mit (2 Mol.) Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3102). — Schüppchen (aus Benzol). Schmelzp.: 115° .

Tolylcarbonimido-o-Anisaldoxim $C_{16}H_{16}N_2O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. a. o-Tolylderivat. *B.* Aus o-Anisaldoxim, gelöst in Aether, und o-Tolylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2094). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 106° . Wird durch Kochen mit Benzol nicht verändert.

b. p-Tolylderivat. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 191° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). Beständig.

Benzenylhydrazoximsaliciden $C_{14}H_{12}N_2O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} O \cdot N \\ NH \end{array} \right\rangle C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Benzenylamidoxim mit Salicylaldehyd (ZIMMER, *B.* 22, 3146). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 155° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu Salicylazoximbenzenyl $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (s. Bd. II, S. 1503) oxydiert.

Benzoylsalicylaldoxim $C_{11}H_{11}NO_3$. a. Derivat $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen auf 60° von Salicylaldoxim mit Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2624). — Nadeln (aus Aether). Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 117° . Beim Erhitzen entsteht Salicylsäurenitril. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht Benzoylsalicylsäurenitril. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blaugrün gefärbt.

b. Derivat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehydbenzoat $C_7H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, gelöst in Alkohol, mit $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ und $NaHCO_3$ (BECKMANN, *B.* 26, 2625). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 130° . Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht Benzoylsalicylsäurenitril.

Salicylaldoximbenzylätherbenzoat $C_{21}H_{17}NO_3$. a. Benzoat des O-Benzyläthers $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Salicylaldoximbenzyläther mit Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2626). — Nadeln. Schmelzpunkt 47° .

b. Benzoat des N-Benzyläthers $C_7H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CN \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ C \end{array} \right\rangle$. *B.* Aus Salicylaldoximbenzoat, gelöst in Alkohol, β -Benzylhydroxylamin und $NaHCO_3$ in der Kälte (BECKMANN, *B.* 26, 2628). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 150° . Benzoylchlorid erzeugt, in der Hitze, Benzoësalicylsäurebenzylamid.

Dibenzoylsalicylaldoxim $C_{21}H_{15}NO_4 = C_6H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot C_7H_5O$. *B.* Beim Schütteln von 1 Thl. Salicylaldoxim mit 10 Thln. Natronlauge (von 10%) und 2 Thln. Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2625). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° . Zerfällt, beim Erhitzen, in Benzoësäure und Benzoësalicylsäurenitril.

5-Nitrosalicylaldoxim $C_7H_6N_2O_4 = OH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : N \cdot OH$. — $C_7H_6N_2O_4 \cdot HCl$. Tafeln (BONE, *B.* 26, 1255).

3,5-Dinitrosalicylaldoxim $C_7H_5N_3O_6 = OH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH : N \cdot OH$. Orangefarbene Tafeln. Schmelzp.: 204° (BONE).

Kondensationsprodukte des Salicylaldehyds. a. **Disalicylaldehyd**, **Parasalicyl** $C_{14}H_{10}O_3$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Kupfersalicylür $Cu(C_7H_5O_2)_2$ (ERTLING, *A.* 53, 77). $2C_7H_5O_2 = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 78, 228), Acetylchlorid, Succinylchlorid (PERKIN, *A.* 145, 299), PCl_3 (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 42) oder NH_2COCl (GATTERMANN, *A.* 244, 46) auf Salicylaldehyd. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 128° (Z.), 130° (P.). Sublimiert unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser und Kalilauge. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Liefert mit Brom Monobrom- und Dibromsalicylaldehyd und Dibromdisalicylaldehyd. Wird von kaltem Vitriolöl in Salicylaldehyd umgewandelt.

Dibromdisalicylaldehyd $C_{14}H_8Br_2O_3$. *B.* Aus Disalicylaldehyd, gelöst in Eisessig, und Brom (BRADLEY, *B.* 22, 1153). Aus Monobromsalicylaldehyd und Acetylchlorid (BR.). — Nadeln oder Warzen (aus Aetheralkohol). Schmelzpt.: $165\text{--}166^\circ$.

p-Dinitrodisalicylaldehyd $C_{14}H_6N_2O_7$. *B.* Aus Disalicylaldehyd und rauch. HNO_3 bei 0° (BRADLEY, DAINS, *Am.* 14, 297). — Schmelzpt.: 221° . Vitriolöl erzeugt 5-Nitrosalicylaldehyd.

b. **Verbindung** $C_{14}H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix} C.C_6H_4.OH$ (?). *B.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd oder Helicin mit $POCl_3$ (H. SCHIFF, *A.* 163, 223). Bei kurzem Sieden eines Gemisches aus 3 Thln. $ZnCl_2$, 2 Thln. Eisessig und 1 Thl. Salicylaldehyd (BOURQUIN, *B.* 17, 502). Man fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Natronlauge (von 2%), übersättigt die alkalische Lösung mit SO_2 und fällt dann mit Salzsäure. — Hellrothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, $CHCl_3$ und Aether. Löslich in Alkohol, leicht löslich in fixen und kohlen-sauren Alkalien.

Acetylderivat $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_8O_3(C_2H_3O)$. *D.* Man kocht 3 g der Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$ $1\frac{1}{2}$ Stunden lang mit 12 g Essigsäureanhydrid und vermischt dann die heiß filtrirte Lösung mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols (BOURQUIN). — Gelbe, amorphe Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkalien.

c. **α -Salylsäure** $C_{14}H_{14}O_5$. *B.* Hatte sich, neben sehr wenig β -Salylsäure, gebildet bei 12jährigem Stehen von Salicylaldehyd unter Wasser (STAEDELER, *A. Spl.* 7, 164). $2C_7H_6O_2 + H_2O = C_{14}H_{14}O_5$. Das Produkt wurde in Natron gelöst, durch CO_2 der unveränderte Salicylaldehyd abgeschieden und dann durch Schütteln mit Aether entfernt. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit heißem Alkohol behandelt und das in Lösung gegangene Salz durch H_2SO_4 zerlegt. Beim Umkrystallisiren der gefällten Säuren schied sich zunächst α -Salylsäure ab. — Kleine, vierseitige Prismen oder Tafeln. Schmelzpt.: $100\text{--}101^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Wasser wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Ag_2.C_{14}H_{12}O_5$. Käsigcr Niederschlag. Löst sich in heißem Wasser und krystallisirt, beim Erkalten, in äußerst feinen Nadeln.

d. **β -Salylsäure** $C_{21}H_{22}O_8$. *B.* Beim Schütteln von altem Salicylaldehyd (der 12 Jahre unter Wasser gestanden hatte) mit 3procentigem Natriumamalgam. (Frisch bereiteter Salicylaldehyd giebt mit Natriumamalgam Saligenin) (STAEDELER, *A. Spl.* 7, 160). $3C_7H_6O_2 + 2H_2O = C_{21}H_{22}O_8$. Das Rohprodukt wird in Wasser gelöst, mit CO_2 gesättigt und durch Aether das gebildete Saligenin ausgezogen (s. α -Salylsäure). — Bildet, bei langsamem Anschiefen, breitstrahlige Krystallbüschel. Schmelzpt.: $94\text{--}95^\circ$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung. — $Ag_3.C_{21}H_{19}O_8$. Niederschlag, ziemlich löslich in heißem Wasser und daraus in kleinen Krystallwarzen anschiefend.

Oxyaurin $C_{19}H_{14}O_4$. *B.* Aus Salicylaldehyd, Phenol und H_2SO_4 (LIEBERMANN, *B.* 9, 801; 11, 1436). — *D.* Man erwärmt ein Gemisch aus 1 Thl. Phenol und $2\frac{1}{2}$ Thln. Eisessig auf dem Wasserbade. Das erhaltene Produkt wird mit Wasser ausgekocht, in verdünnter Natronlauge gelöst, darauf mit HCl gefällt, hierauf in $NaHSO_3$ gelöst und mit HCl ausgeschieden (TRCZINSKI, *B.* 16, 2841). — Gleicht dem Aurin, nur ist die Lösung in Natron mehr violett gefärbt.

Nach ZULKOWSKY (*M.* 5, 111) entstehen beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 82 g Vitriolöl und 26 g Eisessig in ein gut gekühltes Gemisch aus 50 g Salicylaldehyd und 154 g Phenol zwei Farbstoffe. Man erwärmt schließlich $\frac{1}{2}$ Tag lang auf 120° , fällt dann mit Wasser und entfernt aus dem Niederschlage das Phenol durch 3—4maliges Auskochen mit Wasser. Man löst hierauf den Niederschlag in mäßig concentrirter Natronlauge, unter Erwärmen, und leitet überschüssiges Schwefligsäureanhydrid ein. Hierbei bleibt der eine Farbstoff ungelöst, während der andere in Lösung geht und durch Erwärmen mit conc. HCl auf 70° aus der Lösung ausgeschieden werden kann. Diesen,

in $NaHSO_3$ löslichen Farbstoff, nennt Z. Auron. Er entspricht der Formel $C_{26}H_{20}O_6$. Er ist orangefarben, metallgrünläuzend.

2. **3-Phenolmethylal, m-Oxybenzaldehyd.** *B.* Bei der Reduktion von m-Oxybenzoësäure durch Natriumamalgam, in schwach saurer Lösung (SANDMANN, *B.* 14, 969). — *D.* Man erwärmt m-Nitrobenzaldehyd mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (mit 150 g Sn im Liter), bis die Lösung freies $SnCl_2$ enthält, und giebt dann KNO_3 hinzu, bis sich freie, salpetrige Säure in der Flüssigkeit nachweisen lässt. Durch konc. HCl wird jetzt das Doppelsalz $(COH.C_6H_4.N_2Cl)_2.SnCl_4$ in weißen Nadeln gefällt. Man wäscht es mit Wasser, befreit es von HCl durch Trocknen an der Luft und zersetzt es durch Kochen mit Wasser. Der freie Aldehyd wird aus Wasser umkrystallisirt (TIEMANN, *B.* 15, 2045). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104° . Siedep.: 240° ; 191° bei 50 mm (FRITSCH, *A.* 286, 6). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt und giebt mit Bleizucker einen Niederschlag. Liefert mit $NaHSO_3$ ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz. Der Methyläther giebt beim Behandeln mit HNO_3 drei Mononitroderivate; beim Behandeln mit KNO_3 und H_2SO_4 entstehen aber immer noch zwei isomere Dinitroderivate. Beim Kochen mit phenylessigsäurem Natrium (und Essigsäureanhydrid) entsteht m-Oxystilbencarbonsäure. Liefert, beim Kochen mit propionsäurem Natrium (aus Essigsäureanhydrid) m-Oxyphenylcrotonsäure.

m-Oxybenzalacetalamin $C_{13}H_{19}NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Nadelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71° (FRITSCH, *A.* 286, 6). Nicht destillirbar. Beim Stehen mit konc. H_2SO_4 entsteht 6-Oxyisochinolin.

Oxybenzaldehyd-Methyläther $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *D.* Aus m-Oxybenzaldehyd, KOH und CH_3J (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2048). — Flüssig. Siedep.: 230° ; $143,5^\circ$ bei 50 mm; spec. Gew. = 1,1187 bei $20^\circ/4^\circ$; $n_D = 1,5530$ (FRITSCH, *A.* 286, 6). Bildet mit $NaHSO_3$ eine schwer lösliche Verbindung. Salpetersäure erzeugt, bei kurzer Einwirkung, (2-) und 6-Nitro-m-Methoxybenzaldehyd

m-Methoxybenzalacetalamin $C_{14}H_{21}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 222° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,0345 bei $20^\circ/4^\circ$; $n_D = 1,5178$ (FRITSCH, *A.* 286, 7).

Oxybenzaldehyd-Aethyläther $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CHO$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von m-Oxybenzaldehyd, KOH und C_2H_5J in alkoholischer Lösung (WERNER, *B.* 28, 2001). Bei mehrstündigem Kochen von (1 Mol.) m-Oxybenzaldehyd mit (1 Mol.) äthylschwefelsäurem Natrium und (1 Mol.) Natronlauge (spec. Gew. = 1,33) (W.). — Gelbes Oel. Siedep.: 245° (W.); 151° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,0768 bei $20^\circ/4^\circ$; $n_D = 1,5408$ (FRITSCH, *A.* 286, 6). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Aethyläther-m-Cumarsäure.

m-Aethoxybenzalacetalamin $C_{15}H_{23}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: $228,5^\circ$ bei 50 mm; spec. Gew. = 1,0175 bei $20^\circ/4^\circ$; $n_D = 1,5131$ (FRITSCH).

Acetat $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *D.* Aus dem Kaliumsalz $KO.C_6H_4.COH$ und Essigsäureanhydrid (T., L.). — Flüssig. Siedep.: 263° .

Diacetat $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von m-Oxybenzaldehyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (T., L.). — Glänzende Bältchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 76° . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

m-Aldehydphenoxyessigsäure $C_9H_8O_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus m-Oxybenzaldehyd, Chloressigsäure und Natronlauge, wie die isomere Verbindung des Salicylaldehyds (ELKAN, *B.* 19, 3043). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148° . — Ag.Ä. Krystalle (aus warmem Wasser).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Langsam erstarrendes Oel. Schmelzp.: 120° (ELKAN).

m-Aldehydbromphenoxyessigsäure $C_9H_7BrO_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_3Br.CHO$. *B.* Aus m-Aldehydphenoxyessigsäure und Bromwasser (ELKAN, *B.* 19, 3043). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 154° .

Nitroxybenzaldehyd $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).COH$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd in 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) oder in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) entstehen zwei Nitroaldehyde (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2052, 3052). Man fällt die Lösung mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit $CHCl_3$ oder Benzol, wobei der 6-Aldehyd ungelöst bleibt. Die in Lösung gegangenen Aldehyde trennt man durch ein Gemisch aus gleichen Volumen Ligroïn und Benzol, in

welchem sich der 2-Aldehyd leichter löst. Oder: man behandelt die zwei Aldehyde mit Wasser von 50°, wobei 2-Aldehyd zurückbleibt. Das in Lösung bleibende Gemisch von Aldehyden trennt man durch Kochen mit CHCl_3 oder mit Benzol, Benzol + Ligroin oder Wasser. Durch Behandeln des Methyläthers des m-Oxybenzaldehydes bei 0—10° mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) entstehen die Methyläther von drei Nitrooxybenzaldehyden (ULRICH, *B.* 18, 2572; RIECHE, *B.* 22, 2349). Aus der Lösung des Rohproduktes in heißem Benzol krystallisirt beim Erkalten der Methyläther des 2-Nitrooxybenzaldehydes. Die Lösung verdampft man zur Trockne und destillirt den Rückstand im Dampfstrom. Zuerst geht 6-Nitromethoxybenzaldehyd über, im Rückstand bleibt 5-Nitromethoxybenzaldehyd.

a. 2-Nitroaldehyd. Gelbe Blättchen. Schmelzpt.: 128°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, CHCl_3 , schwer in Ligroin.

Methyläther $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2).\text{CHO}$. *D.* Aus 2-Nitrooxybenzaldehyd, KOH und CH_3J (T., L.). Man trägt 25 g m-Oxybenzaldehydmethyläther in 5 Theile stark gekühlter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) ein und lässt dann eine Stunde lang bei 10° stehen (FRIEDLÄNDER, SCHREIBER, *B.* 23, 1385). — Nadeln. Dicke, rhombische Tafeln oder Säulen (aus heißem Benzol). Schmelzpt.: 107° (T., L., *B.* 15, 3052); 102° (RIECHE, *B.* 22, 2350). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Ligroin. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert mit Aceton und Natron Dimethoxylindigo. Wird von Zinn + Eisessig zu 3-Oxyanthranilmethyläther reducirt.

b. 4-Nitroaldehyd. Methyläther $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2).\text{CHO}$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Methyläther-4-Nitro-3-Oxymethylsäure mit einer einprocentigen Lösung von KMnO_4 (ULRICH, *B.* 18, 2572; RIECHE, *B.* 22, 2359). Beim Erhitzen von (1 Mol.) Chlor-p-Nitrobenzaldehyd (Schmelzpt.: 76°) mit (1 Mol.) Natriummethylat (R.). Man verjagt den Holzgeist, fügt Wasser hinzu und destillirt im Dampfstrom. — Nadeln. Schmelzpt.: 62—63°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether, CHCl_3 , Essigsäure und Benzol. Gibt mit Aceton und Natron bei 84° schmelzende Krystalle. Beim Austausch der Nitrogruppe gegen OH entsteht Vanillin $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CHO}$.

Das Phenylhydrazinderivat krystallisirt in fleischrothen Nadeln, die bei 103° schmelzen.

c. 5-m-Nitroaldehyd. Methyläther $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2).\text{CHO}$. Schmelzpt.: 97° (ULRICH); 104° (RIECHE). Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin. Gibt, mit Aceton und Natron, bei 126° schmelzende Krystalle, aber keinen blauen Farbstoff.

d. 6-Nitroaldehyd. Nadeln. Schmelzpt.: 166°. In Wasser leichter löslich als der 2-Aldehyd; sehr schwer löslich in CHCl_3 und Benzol, schwer in Ligroin (T., L.).

Methyläther $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2).\text{CHO}$. Der 6-Nitroaldehyd methylirt sich leichter als der 2-Aldehyd. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: 82—83° (T. L.; RIECHE). Mit Wasserdämpfen viel leichter flüchtig als der α -Aether. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, mit Aceton und Natronlauge, einen blauen Farbstoff.

Dinitroxybenzaldehydmethyläther $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2.\text{CHO}$. Beim Behandeln von m-Oxybenzaldehydmethyläther mit H_2SO_4 und KNO_3 bei höchstens 20° entstehen zwei Dinitroderivate, die man durch siedendes Wasser trennt (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2055).

a. α -Methyläther. Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 110°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol; sehr schwer in Ligroin.

b. β -Methyläther. Entsteht in viel größerer Menge als der α -Aether. Derbe Prismen (aus Benzol). Schmelzpt.: 155°. Fast unlöslich in siedendem Wasser. Löslich in warmem Alkohol, CHCl_3 und Benzol.

β -Trithio-m-Oxybenzaldehyd $(\text{C}_7\text{H}_6\text{OS})_3 = (\text{OH.C}_6\text{H}_4.\text{CHS})_3$. *B.* Wie bei β -Trithio-salicylaldehyd (KOPP, *A.* 277, 346). — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 3 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$, in Nadeln, die rasch verwittern. Schmelzpt.: 212°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol.

Methyläther $(\text{C}_7\text{H}_6\text{OS})_3 = (\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CHS})_3$. *B.* Beim Stehen einer mit H_2S gesättigten, alkoholischen Lösung von m-Oxybenzaldehydmethyläther scheidet sich die polymere

Verbindung $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CHS})_x$ als ein rothgelbes Pflaster ab, das bei 98—99° schmilzt, sich schwer in Alkohol, aber sehr leicht in Jodäthyl löst (KOPP). Durch 2stündiges Erhitzen auf 168° oder bei eintägigem der mit wenig Jod versetzten Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, entsteht β -Trithiooxybenzaldehydmethyläther $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CHS})_3$. Derselbe krystal-

lisirt aus Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6 , in kurzen Säulen, die bei 147° schmelzen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Eisenpulver, in FeS und m-Dioxystilbendimethyläther.

Benzoylderivat $(C_4H_{10}SO_3)_3 = (C_6H_5O_2.C_6H_4.CHS)_3$. *B.* Aus β -Trithiooxybenzaldehyd mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Kopp). — Nadeln. Schmelzp.: 146° . Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Salicylaldoxim $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CH:N.OH$. Seideglänzende Krystalle (aus heissem Benzol). Schmelzp.: $87,5^\circ$ (CLEMM, *B.* 24, 827; DOLLFUS, *B.* 25, 1924). Unlöslich in Ligroin und kaltem Benzol, außerordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$.

Acetat $C_9H_9NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.O.CO.CH_3$. Glänzende Schüppchen. Schmelzpunkt: 122° (DOLLFUS, *B.* 25, 1924). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Aldoximphenoxyessigsäure $C_9H_9NO_4 = CO_2H.CH_2O.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Aus m-Aldehydphenoxyessigsäure und NH_3O , in der Kälte (ELKAN, *B.* 19, 3052). — Grobe Spielfe (aus Wasser). Schmelzp.: 145° .

Nitrosalicylaldoxim $C_8H_7NO_3 = C_6H_7NO_3(N.OH)$. a. 2-Nitroderivat. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 170° (RIECHE, *B.* 22, 2350). Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt.

b. 4-Nitroderivat. Krystalle. Schmelzp.: 93° (RIECHE). Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Ligroin, Aceton und Benzol.

c. 5-Nitroderivat. Schmelzp.: 148° (RIECHE). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Ligroin.

d. 6-Nitroderivat. Schmelzp.: 152° (RIECHE, *B.* 22, 2353). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwieriger in Benzol, unlöslich in Ligroin.

3. **4-Phenolmethylal, p-Oxybenzaldehyd**. *V.* Im Harze von Xanthorrhoea hastilis (M. BAMBERGER, *M.* 14, 339). — *B.* Entsteht, neben Salicylaldehyd, beim Erwärmen von Phenol mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824). — *D.* Man gießt allmählich 30 Thle. Chloroform in eine auf $50-60^\circ$ erwärmte Lösung von 20 Thln. Phenol in 60 Thln. NaOH und 120 Thln. Wasser, kocht schliesslich $\frac{1}{2}$ Stunde lang und destillirt das freie Chloroform ab. Den Rückstand säuert man mit H_2SO_4 stark an und destillirt Phenol und Salicylaldehyd ab. Den Rückstand filtrirt man heiss vom Harz ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 63). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $115-116^\circ$. Sublimirt unzersetzt. Riecht aromatisch. Lösungswärme, Neutralisationswärme (durch NaOH) = 9,3 Cal. (WERNER, *Z.* 17, 410); = 9,1 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 173). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether (BÜCKING, *E.* 9, 528). Wird der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Alkalidisulfidlösung entzogen, bildet aber mit $NaHSO_3$ keine schwerlösliche Doppelverbindung. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Flüssige Oxydationsmittel wirken nur langsam ein, beim Schmelzen mit Aetzkali wird aber leicht p-Oxybenzoesäure gebildet. Mit $ZnCl_2$ entsteht das Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}O_8$. Mit Natriumamalgam entstehen zwei isomere Dioxyhydrobenzoeine $C_{14}H_{10}(OH)_2$; mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das Diacetat des Isodioxyhydrobenzoeins. Beim Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub wird viel p-Kresol gebildet (TIEMANN, *B.* 24, 3170). Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamino-p-Diphenylkresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. Verbindet sich mit Basen. Oxybenzaldehyd und Phenole s. S. 88.

Methyläther, Anisaldehyd $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Anethol (Anisöl) (CAHOURS, *A.* 56, 307) oder von Anisalkohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$ (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* 98, 189). Beim Glühen von anisausem Kalk mit aneisausem Kalk (PIRA, *A.* 100, 105). Beim Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Kali, Methyljodid und Holzgeist (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 63). — *D.* Man gießt 1 Thl. Anisöl in ein kaltes Gemisch von 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 3 Thln. Vitriolöl und 8—8,5 Thln. Wasser und schüttelt. Tritt keine Erwärmung mehr ein, so giebt man die Hälfte des Volumens Wasser hinzu und destillirt, indem man stets so viel neues Wasser zuffliessen lässt, als überdestillirt. Das Destillat wird einige Male rektifizirt und der rohe Aldehyd für sich aufgefangen. Man schüttelt ihn mit konc. Natriumdisulfidlösung, presst die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit starkem Alkohol und zerlegt sie mit Sodaaflösung (ROSSEL, *A.* 151, 28). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 0° (PERKIN, *Soc.* 55, 551). Siedep.: 248° (kor.); $199-199,5^\circ$ bei 210 mm (P.). Spec. Gew. = 1,1228 bei 18° (ROSSEL). Riecht aromatisch. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Anisalkohol und Anissäure. Wird durch Cyankalium in Anisoïn $C_{16}H_{16}O_4$ umgewandelt. Verbindet sich mit NH_3 und mit Alkoholbasen in derselben Weise wie Bittermandelöl. Wird

von Natriumamalgam in Hydranisoïn und Isohydranisoïn $C_{16}H_{18}O_4$ umgewandelt. Mit Zinn und Salzsäure entsteht $C_{16}H_{16}O_6$. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf $190-200^\circ$, in CH_3Cl und *p*-Oxybenzaldehyd (BÜCKING, *B.* 9, 528). — Verhalten gegen PCl_5 : CAHOURS, *A.* 70, 48.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAONINI, *A.* 85, 286. — $C_8H_8O_2 \cdot NaHSO_3$. Glänzende Blättchen. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in einer kalten, gesättigten Lösung von $NaHSO_3$. Wird durch Alkalien und Säuren sehr leicht zersetzt.

Anisaldehydxylidinthionaminsaures 1,3-4-Xylidin. $2[(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot NH_2] \cdot SO_2 \cdot C_8H_8O_2$. *B.* Beim Eintropfen von Anisaldehyd in eine alkoholische Lösung von Thionyl-1,3-4-Xylidin (MICHAELIS, *A.* 274, 235). — Nadeln. Schmelztp.: 111° .

Anisaldehydmesidinthionaminsaures Mesidin $2[(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot NH_2] \cdot SO_2 \cdot C_8H_8O_2$. Nadeln. Schmelztp.: $79,5^\circ$ (MICHAELIS, *A.* 274, 240). Beim Stehen der alkoholischen Lösung an der Luft scheiden sich bei 67° schmelzende Nadeln des *p*-Methoxybenzylidenmesidins $(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ aus.

Anisaldehyd- β -Naphthylthionaminsaures β -Naphthylamin $2(C_{10}H_7 \cdot NH_2) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(OCH_3) \cdot CHO$. Glänzende Krystalle. Schmelztp.: 110° (MICHAELIS, *A.* 274, 256).

Anisaldehydphenol-*p*-Thionaminsäure $NH_2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot SO_2 \cdot C_8H_8O_2$. *B.* Wie bei Benzaldehydphenol-*p*-Thionaminsäure (MICHAELIS, *A.* 274, 245). — Krystalle. Schmilzt, unter Gelbfärbung, bei 188° , dabei in Methoxybenzyliden-*p*-Aminophenol übergehend.

Methoxybenzylidenäthylendisulfid $C_{10}H_{12}S_2O = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown S \end{matrix} C_2H_4$. *B.* Aus Anisaldehyd und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1476). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: $64-65^\circ$.

Aethyläther-*p*-Oxybenzaldehyd $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Oel.

Benzyläther-*p*-Oxybenzaldehyd $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OC_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Schütteln von *p*-Oxybenzaldehyd, gelöst in überschüssiger Natronlauge (von 10%), mit (1 Mol.) Benzylchlorid (WÜRNER, *B.* 29, 142). — Kurze Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelztp.: 72° . Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aether. Mit H_2S (und alkoholischer HCl) entstehen α - und β -Trithiobenzyläther-*p*-Oxybenzaldehyd.

p-Oxybenzaldehydacetat $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man lässt 3 Thle. des Kaliumsalzes $KO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid 24 Stunden in der Kälte stehen (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 64). Aus *p*-Oxybenzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 180° (BARBIER, *Bl.* 33, 54). — Erstarrt nicht bei -21° . Siedep.: $264-265^\circ$ (T., H.).

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Bei 3-4stündigem, gelindem Erhitzen von 1 Thl. *p*-Oxybenzaldehyd mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, HERZFELD). — Flache Prismen (aus Aether). Schmelztp.: $93-94^\circ$. Leicht löslich in Aether, heißem Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfid.

p-Aldehydphenoxyessigsäure $C_9H_8O_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen *p*-Oxybenzaldehyd, Chloroessigsäure und Natronlauge bis zu alkalischer Reaktion (ELKAN, *B.* 19, 3041). — Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelztp.: 198° . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether u. s. w. — Ag.Ä. Niederschlag; krystallisiert aus heißem Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5O_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle. Zersetzt sich von 100° an, ist aber erst bei 155° völlig geschmolzen (E.).

p-Oxybenzaldehydbenzoat $C_{14}H_{10}O_3 = C_7H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 72° (KOPP, *A.* 277, 350). Schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol.

Substitutionsprodukte des *p*-Oxybenzaldehyds (HERZFELD, *B.* 10, 2196).

3-Chloroxybenzaldehyd $C_7H_6ClO_2 = OH \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. *B.* Beim Ueberleiten von Chlorgas über trockenen *p*-Oxybenzaldehyd, unter Abkühlen. — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: $148-149^\circ$. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$; schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2 . Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Absorbirt zwei Moleküle Ammoniakgas unter Bildung einer krystallisierten Verbindung, die von Säuren und Alkalien in NH_3 und Chloroxybenzaldehyd zerlegt wird.

2-Chloranisaldehyd $C_8H_7ClO_2 = CH_3O \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von 2-Chlor-4-Nitrobenzaldehyd mit Natriummethylat und Holzgeist (TIEMANN, *B.* 24, 709). — Nadeln. Schmelztp.: $62-63^\circ$. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

3-Bromoxybenzaldehyd $C_7H_5BrO_2 = OH \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. *B.* Entsteht, neben wenig Dibrom-*p*-Oxybenzaldehyd, bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.)

Brom in die abgekühlte Lösung von (1 Thl.) p-Oxybenzaldehyd in (15 Thln.) warmem $CHCl_3$ (PAAL, B. 28, 2409). Man lässt $\frac{1}{2}$ Tag lang stehen und krystalliert den Rückstand, nach Entfernung des $CHCl_3$, aus siedendem Wasser um, wobei der Dibrom-p-Oxybenzaldehyd ungelöst bleibt. — Blätter (aus Wasser). Schmelzpt.: 124°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigäther. — $Na.C_7H_4BrO_2$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — Ag.Ä. Gelbe Nadelchen.

3-Brom-4-Oxybenzylidenanilin $C_{13}H_{10}BrNO = OH.C_6H_5Br.CH:N.C_6H_5$. B. Aus 3-Bromoxybenzaldehyd und Anilin (PAAL, B. 28, 2410). — Nadeln. Schmelzpt.: 195°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt.

Methyläther, Bromanisaldehyd $C_8H_7BrO_2 = CH_3O.C_6H_3Br.CHO$. B. Aus Anisaldehyd und Brom (CAHOUS, A. 56, 308). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Destillirt unzersetzt.

p-Aldehydbromphenoxyessigsäure $C_9H_7BrO_4 = CO_2H.CH_2O.C_6H_3Br.CHO$. B. Aus p-Aldehydphenoxyessigsäure und Bromwasser (ELKAN, B. 19, 3042). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 185°.

3,5-Dibromoxybenzaldehyd $C_7H_4Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.CHO$. B. Aus p-Oxybenzaldehyd und 2 Mol. Bromwasser; mit mehr Bromwasser entsteht Tribromphenol (WERNER, Bl. 46, 278). Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (2 Mol.) Brom, verdünnt mit Eisessig, in die Lösung von (1 Mol.) p-Oxybenzaldehyd in (4–5 Thln.) Eisessig (PAAL, B. 28, 2408). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 181° (W.); 178 bis 179° (P.). Leicht löslich, besonders in warmem Alkohol u. s. w., außer in Ligroin, kaum in heißem Wasser.

3-Jodoxybenzaldehyd $C_7H_5JO_2 = OH.C_6H_4J.CHO$. B. Entsteht, neben 3,5-Dijod-4-Oxybenzaldehyd, beim Kochen von (1 Thl.) p-Oxybenzaldehyd mit (2 Thln.) Jod, (20 Thln.) Alkohol und (60 Thln.) Wasser (PAAL, B. 28, 2413). — Blätter (aus heißem Wasser). Schmelzpt.: 108°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3,5-Dijodoxybenzaldehyd $C_7H_4J_2O_3 = OH.C_6H_2J_2.CHO$. B. Bei kurzem Kochen von 6 Thln. p-Oxybenzaldehyd mit 12,5 Thln. Jod, 1,1 Thl. Jodsäure, 70 Thln. Alkohol und 150 Thln. Wasser (PAAL, B. 28, 2412; vgl. HERZFELD). — Krystalle (aus Chloroform). Schmelzpt.: 198–199°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Essigäther und verd. Alkalien. Geht, beim Schmelzen mit wässrigem Kali, in Protocatechusäure $C_7H_6O_4$ über.

3-Nitrooxybenzaldehyd $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CHO$. B. Beim Nitriren von p-Oxybenzaldehyd (MAZZARA, J. 1877, 617). Beim Kochen von 4-Brom-3-Nitrobenzaldehyd mit Soda (SCHÖPF, B. 24, 3776). — D. Bei gelindem Erwärmen von (1 Thl.) p-Oxybenzaldehyd, gelöst in (4 Thln.) Eisessig, mit (etwas mehr als 1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (PAAL, B. 28, 2413). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 139–140,5°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser; wenig löslich in Aether und $CHCl_3$. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine röthliche Färbung. — $K.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Goldgelbe Tafeln. — $Ag.C_7H_4NO_4$. Gelber Niederschlag.

3-Nitroanisaldehyd $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. B. Beim Eintröpfeln von Anisaldehyd in ein Gemisch von (1 Mol.) HNO_3 (1 Thl.) und Vitriolöl (20 Thln.) bei 0° (EINHORN, GRABFIELD, A. 243, 370). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 83,5°; 72° (WÖRNER, B. 29, 157). Mit H_2S (und alkoholischer HCl), in der Kälte, entsteht β -Trithio-3-Nitrobenzaldehyd. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

3,5-Dinitroanisaldehyd $C_8H_6N_2O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CHO$. B. Beim Eintragen, bei oberhalb 0°, von Anisaldehyd in ein Gemisch aus (1 Mol.) HNO_3 (1 Thl.) und (20 Thln.) Vitriolöl (WÖRNER, B. 29, 157). — Kleine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: 86°. Wenig löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Mit H_2S (und alkoholischer HCl) entsteht nur β -Trithio-3,5-Dinitroanisaldehyd.

β -Trithio-p-Oxybenzaldehyd $(C_6H_5SO)_3 = (OH.C_6H_4.CHS)_3$. B. Wie bei β -Trithio-salicylaldehyd (KOPF, A. 277, 349; WÖRNER, B. 29, 140). — Sechseckige Nadeln (aus verd. Alkohol). Krystallisirt, aus absol. Alkohol, mit 3 Mol. C_6H_6O . Schmilzt bei 215° unter Bräunung. Fast unlöslich in kaltem Benzol. Krystallisirt, aus kochendem Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6 . Fast unlöslich in Benzol. Wird durch Jod nicht verändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit Eisen, in FeS und p-Dioxystilben.

Trithioanisaldehyd $(C_8H_8SO)_3 = (CH_3O.C_6H_4.CHS)_3$. a. α -Derivat. B. Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Sättigen einer auf –5 bis –10° abgekühlten Lösung von (10 Thln.) Anisaldehyd in (100 Thln.) Alkohol und (10 Thln.) conc. Salzsäure mit H_2S (BAUMANN, FROMM, B. 24, 1442). Man trennt die beiden Isomeren durch kaltes Benzol. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 127°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer

in Eisessig und in kaltem Alkohol. Wird, in Benzol gelöst, durch etwas Jod sofort in das β -Derivat umgewandelt.

b. β -Derivat. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von (10 g) Anisaldehyd in (100 ccm) konc. Salzsäure mit H_2S , in der Kälte (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1441). Siehe das α -Derivat. — Tafeln oder Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 183° . Krystallisiert, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 . Schwerer löslich als das α -Derivat. Fast unlöslich in kaltem Benzol.

Polythioanisaldehyd $(C_6H_5SO)_x$. *B.* Entsteht, neben Dianisyldisulfid $(CH_3O.C_6H_4.CH_2S-)_2$, beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Anisaldehyd mit (1 Mol.) farblosem $(NH_4)_2S$ (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1444). Man kocht das Produkt mit siedendem Alkohol aus, worin nur das Dianisyldisulfid löslich ist. — Undeutlich kristallinisch. Schmelzp.: $90-92^\circ$. Jod bewirkt Umlagerung in β -Trithioanisaldehyd.

Trithiobenzyläther-p-Oxybenzaldehyd $C_{42}H_{36}S_3O_3 = (C_6H_5.CH_2O.C_6H_4.CHS)_3$.
a. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Sättigen, in der Kälte, der 5procentigen, mit $\frac{1}{4}$ Vol. alkoholischer HCl versetzten, alkoholischen Lösung von Benzyläther p-Oxybenzaldehyd (WÖRNER, *B.* 29, 142). Man krystallisiert das nach 6—8 Stunden ausgeschiedene Produkt aus heißem Benzol um, wobei sich nur das β -Derivat ausscheidet. — Nadeln (aus $CHCl_3 +$ Alkohol). Schmelzp.: 127° . Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, sehr leicht in Benzol. Geht, mit Jod, in das β -Derivat über.

b. β -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem α -Derivat (s. d.), aus Benzyläther-p-Oxybenzaldehyd, alkoholischer HCl und H_2S (WÖRNER). Bei 12—24 stündigem Schütteln, in der Kälte, von (1 Mol.) β -Trithio-p-Oxybenzaldehyd, gelöst in überschüssiger Natronlauge (von 10%) mit (1 Mol.) Benzylchlorid (W.). — Krystallisiert, aus Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6 , in Nadeln. Schmelzp.: $198-199^\circ$. Schwerer löslich in Alkohol u. s. w., als das α -Derivat.

Benzoylthio-p-Oxybenzaldehyd $(C_{14}H_{10}SO_2)_x = (C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)_x$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer mit H_2S gesättigten, 10procentigen Lösung in absol. Alkohol von p-Oxybenzaldehydbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_4.CHO$ scheidet sich die amorphe Verbindung $(C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)_x$ ab, welche bei $96-98^\circ$ schmilzt und durch jodhaltiges Aethyljodid rasch in β -Trithiooxybenzaldehydbenzoat $(C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)_3$ umgewandelt wird (KOPP, *A.* 277, 351). Dieser Körper entsteht auch aus β -Trithiooxybenzaldehydbenzoat mit Benzoylchlorid und Natronlauge (K.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 225° . Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol, Aether u. s. w.

β -Trithio-3-Nitroanisaldehyd $C_{24}H_{21}S_3N_3O_9 = [CH_3O.C_6H_4(NO_2).CHS]_3$. *B.* Beim Einleiten von H_2S , in der Kälte, in die, mit $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$ Vol. alkoholischer HCl versetzte, 5procentige Lösung von 3-Nitroanisaldehyd in Alkohol (WÖRNER, *B.* 29, 157). — Krystallpulver (aus Aceton + Alkohol). Schmelzp.: 108° . Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Aceton und $CHCl_3$. Wird von Jod nicht verändert.

β -Trithio-3,5-Dinitroanisaldehyd $C_{24}H_{18}N_6S_3O_{15} = [CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2.CHS]_3$. *B.* Aus 3,5-Dinitroanisaldehyd, mit H_2S und alkoholischer HCl, analog dem β -Trinitrom-Nitroanisaldehyd (WÖRNER, *B.* 29, 158). — Krystallpulver (aus Aceton + Alkohol). Schmelzp.: 188° . Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Alkohol und Aether. Wird durch Jod nicht verändert.

p-Oxybenzaldehyd und Basen. p-Oxybenzaldehyd absorbiert 1 Mol. Ammoniakgas. Die Verbindung $C_7H_6O_2.NH_3$ verliert, beim Verdampfen, alles Ammoniak (HERZFELD, *B.* 10, 1270).

Beim Erhitzen von p-Oxybenzaldehyd mit Benzil und konc. NH_3 entsteht Oxylopin (*S.* 27).

Anishydramid $C_{24}H_{24}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.CH)_2N_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Anisaldehyd mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak (CAHOUS, *A.* 56, 309). — Prismen. Schmelzp.: 120° (BERTAGNINI, *A.* 88, 123). Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Aether und konzentrierter Salzsäure.

Anisin $C_{24}H_{24}N_2O_3$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Anishydramid auf $165-170^\circ$ (BERTAGNINI, *A.* 88, 123). — Prismen. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwerer in Aether, löslich in Alkohol. Reagiert stark alkalisch. Schmeckt bitter. — $C_{24}H_{24}N_2O_3.HCl + H_2O$. Nadeln; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{24}H_{24}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangefarbene Blättchen. Wenig löslich in Alkohol.

p-Methoxybenzalaminoacetal $C_{14}H_{21}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH.(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen von Anisaldehyd mit Aminoacetal (HELLER, *B.* 27, 3097). — Bläulich fluorescirendes Oel. Siedep.: 190° (kor.) bei 12 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Di-p-Methoxybenzylidenäthylendiamin $C_{18}H_{30}N_2O_2 = (CH_3O.C_6H_4.CH:N)_2.C_2H_4$. *B.* Aus Anisaldehyd und Äthylendiamin bei 120° (MASON, *B.* 20, 272). — Große Tafeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: $110-111^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol. Wird durch Säuren leicht gespalten.

Anilid $C_8H_9NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von 3 Thln. Anilin und 4 Thln. p-Oxybenzaldehyd (HERZFELD, *B.* 10, 1271). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzpt.: $190-191^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether.

Anisylhydranilid $C_{14}H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. Goldgelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol (SCHIFF, *A.* 150, 195).

Anisaldehydäthylenanilin $C_{22}H_{22}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH \left\langle \begin{matrix} N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5) \end{matrix} \right\rangle C_2H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Anisaldehyd mit Äthylenanilin $C_2H_5(NH.C_6H_5)_2$ auf dem Wasserbade (Moos, *B.* 20, 733). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzpt.: 164° .

3,5-Dibromoxybenzylidenanilin $C_{13}H_9Br_2NO = OH.C_6H_3Br_2.CH:N.C_6H_5$. Krystallisiert, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O in metallvioletten Schuppen (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* 28, 3235). Rothe (alkoholfreie) Krystalle (aus Aether). Schmelzpt.: 147° . Leicht löslich in heißem Alkohol u. s. w., aufer in Ligroin.

p-Toluid $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Oxybenzaldehyd und p-Toluidin (HERZFELD, *B.* 10, 2196). — Orangefarbene, quadratische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 213° . Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in Aether, sehr leicht in heißem Alkohol.

Anistoluid $C_{15}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Derivat. *B.* Aus 6 g Anisaldehyd und 5 g o-Toluidin bei $110-120^\circ$ (STEINHART, *A.* 241, 340). — Schmelzpt.: 32° .

b. p-Derivat. Nadeln (aus Alkohol) Schmelzpt.: 92° (STEINHART).

3,5-Dibromoxybenzyliden-p-Toluidin $C_{14}H_{11}Br_2NO = OH.C_6H_2Br_2.CH:N.C_6H_4.CH_3$. Krystallisiert, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O , in metallblauen Schuppen. Schmelzpt.: 157° (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* 28, 3235). Krystallisiert, alkoholfrei, in rothen Prismen.

p-Oxybenzylidenbenzylamin $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.CH_2.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: $205-206^\circ$ (MASON, WINDER, *Soc.* 65, 192). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

3,5-Dibromoxybenzyliden- α -Naphtylamin $C_{17}H_{11}Br_2NO = OH.C_6H_2Br_2.CH:N.C_{10}H_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 146° (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* 28, 3236). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

β -Naphthalid (Oxybenzyliden- β -Naphtylamin) $C_{17}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 220° (EMMERICH, *A.* 241, 356).

Anisyliden- β -Naphtylamin $C_{18}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 98° (STEINHART, *A.* 241, 341).

p-Oxybenzyliden-o-Aminodiphenylmethan $C_{20}H_{17}NO = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) p-Aminodiphenylmethan mit (1 Mol.) p-Oxybenzaldehyd (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 27, 2787). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 110° .

Anisylidenbenzhydrilamin $C_{21}H_{19}NO = CH_3O.C_6H_4.CH:N.CH(C_6H_5)_2$. Schmelzpunkt: $110-111^\circ$ (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2170). Leicht löslich in Alkohol.

p-Oxybenzyliden-o-Aminobenzylalkohol $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_4(OH).CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 137° (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2971).

Anisaldehyd und Acetamid $C_{12}H_{16}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit (2 Mol.) Acetamid auf $120-180^\circ$ (SCHUSTER, *A.* 154, 80). — Feine Nadeln. Schmelzpt.: 180° . Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heißem Wasser. Wird durch Salzsäure, aber nicht durch Alkalien, zerlegt.

Anisylidenurethan $C_{14}H_{20}N_2O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Vermischen von Anisaldehyd mit Urethan und wenig Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1080). — Lange, seidglänzende Nadeln (aus heißem, wässrigem Alkohol). Schmelzpt.: $171-172^\circ$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Löst sich in konzentrierten Säuren; zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Anisaldehyd und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 198). a. **Anisodiureid** $C_{16}H_{11}N_4O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *D.* Bei längerem Stehen einer, mit Anisaldehyd und wenig Essigsäure versetzten, wässrigen Harnstofflösung. — Gelbliche Krystallblätter. Verliert, bei längerem Auswaschen mit Wasser, Harnstoff.

b. **Dianisotriureid** $C_{19}H_{24}N_6O_6 = (NH.CO.NH_2)_2(C_6H_5O)_2(NH.CO.NH)$. *D.* Durch Schmelzen von Harnstoff mit Anisaldehyd. — Krystallmasse; beständig.

Anisaldehyd und Benzamid $C_{22}H_{20}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5O)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 13,6 Thln. Anisaldehyd mit 24,2 Thln. Benzamid auf $120-180^\circ$ (SCHUSTER, *A.* 154, 82). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192° . Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in kochendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Alkalien, wird aber von Salzsäure zerlegt unter Abscheidung von Anisaldehyd.

Hydrazinderivate des p-Oxybenzaldehyds. **p-Oxybenzalformylhydrazin** $C_8H_8N_2O_2 = CHO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Schütteln der wässrigen Lösung von (1 Mol.) Formylhydrazin mit (1 Mol.) p-Oxybenzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 181). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 243° .

p-Oxybenzalglykolyhydrazid $C_9H_{10}N_2O_3 = OH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Wie Benzalglykolyhydrazin (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 368). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser); fleischfarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: $215-216^\circ$.

p-Oxybenzaloxalhydrazin $C_{16}H_{14}N_4O_4 = (OH)C_6H_4.CH:N.NH.CO.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Schütteln von Oxalhydrazin mit p-Oxybenzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 196). — Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol.

p-Oxybenzalmalonylhydrazin $C_{17}H_{16}N_4O_4 = (OH)C_6H_4.CH:N.NH.CO.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Krystallpulver. Schmelzp.: 163° (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 189). Unlöslich in Wasser und Aether.

p-Oxybenzalsuccinylhydrazin $C_{18}H_{18}N_4O_4 = (OH)C_6H_4.CH:N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 216° (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 192). Leicht löslich in absol. Alkohol.

p-Oxybenzalbenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH:N.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 233° (SRUVE, *J. pr.* [2] 50, 303).

p-Oxybenzyliden-2,4,6-Trinitro-m-Aethoxyphenylhydrazon $C_{15}H_{13}N_5O_8 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Analog dem Benzylidenderivat (PURGOTTI, *G.* 25 [2] 504). — Tiefrothe, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 231° . Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Hydroxylaminderivate des p-Oxybenzaldehyds. **p-Oxybenzaldoxim** $C_7H_7NO_2 + xH_2O = OH.C_6H_4.CH:N.OH + xH_2O$. *B.* Aus p-Oxybenzaldehyd und Hydroxylamin, wie bei Salicylaldehyd (S. 76) (BACH, *B.* 16, 1785). — Kleine Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: $72-73^\circ$; das wasserfreie Oxim schmilzt bei 112° (DOLLFUS, *B.* 25, 1925). — $N_3.C_7H_7NO_2 + 3H_2O$.

Acetyloxybenzaldoxim $C_9H_9NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.O.C_2H_5O$. Glänzende Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: $114-115^\circ$ (DOLLFUS, *B.* 25, 1925).

p-Aldoximphenoxyessigsäure $C_9H_9NO_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Aus p-Aldehydphenoxyessigsäure und NH_3O , in der Kälte (ELKAN, *B.* 19, 3052). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168° .

2-Chloranisaldoxim $C_8H_8ClNO_2 = CH_3O.C_6H_3Cl.CH:N.OH$. Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 93° (TIEMANN, *B.* 24, 711). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

3-Bromoxybenzaldoxim $C_8H_7BrNO_2 = OH.C_6H_3Br.CH:N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 135° (PAAL). Leicht löslich in heißem Wasser, Aether und Alkohol.

3,5-Dibromoxybenzaldoxim $C_8H_5Br_2NO_2 = OH.C_6H_2Br_2.CH:N.OH$. Kurze Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 194° (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* 28, 3236). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther.

Methyläther (Anisaldoxim) $C_8H_9NO_2$. a. α -Derivat, α -Anisaldoxim $CH_3O.C_6H_4.CH$
 $HO.N$. *B.* Aus Anisaldehyd und Hydroxylamin (WESTENBERGER, *B.* 16, 2993;

BECKMANN, *B.* 23, 1687). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 2407); 64° (MILLER, *B.* 22, 2790). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. Geht, beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Salzsäuregas, in das β -Derivat über. Eisessig erzeugt allmählich Anisamid. Ein mit Salzsäuregas gesättigtes Gemisch aus Eisessig und (7%) Essigsäureanhydrid erzeugt ausschließlich Anissäurenitril. Schmeckt intensiv süß. — $Na.C_8H_8NO_2 + 2H_2O$. *B.* Wie das Natriumsalz des Benzaldoxims (GOLDSCHMIDT, RÖDER, *B.* 28, 2014). — Krystallinisch.

b. β -Derivat, Anissynaldoxim $CH_3O.C_6H_4.CH$
 $\begin{matrix} \text{N.OH} \\ \text{N} \end{matrix}$ oder $CH_3O.C_6H_4.CH$ $\begin{matrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{matrix}$. B.

Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von α -Anisaldoxim (BECKMANN, *B.* 23, 1688). — Nadelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 130 bis 130,5° (B.); 133° (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2165). Geht, bei kurzem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, in das α -Derivat über. Schwer löslich in Benzol (Trennung vom α -Derivat). Wird von Aether in wenig Stunden in das α -Derivat umgewandelt. Mit Alkohol erfolgt dieselbe Umwandlung erst bei 150°. Verhält sich gegen Reagenzien wie das α -Derivat. Geschmackslos. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Krystallinisch. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 131°.

Methyläther $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.O.CH_3$. a. α -Derivat. B. Aus Anisaldoxim, gelöst in Holzgeist, mit Natriummethylat und CH_3J (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2164). — Glänzende, quadratische Tafelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 43°; Siedep.: 246° bei 724 mm. Außerst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin.

b. β -Derivat. B. Man behandelt β -Anisaldoxim, gelöst in Holzgeist, mit Natriummethylat und CH_3J und destillirt das Produkt im Dampfstrom (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2167). — Oel. Siedep.: 245°. Wird durch Salzsäure oder durch Destillation mit einer Spur Jod in α -Anisaldoximethyläther umgewandelt.

Benzyläther $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5NO_2.CH_2.C_6H_5$. a. α -Derivat. B. Aus Natrium- α -Anisaldoxim und Benzylchlorid oder aus Anisaldehyd, α -Benzylhydroxylamin, gelöst in Alkohol, und Natriumbicarbonat (BECKMANN, *B.* 23, 1687). — Glasglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 46,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Jodwasserstoffsäure spaltet Benzyljodid ab. Verbindet sich nicht mit Salzsäure.

b. β -Derivat. B. Wie der β -Benzyläther (BECKMANN, *B.* 23, 1689). — Glänzende, viereckige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 106–107°. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol. Wird, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, nicht verändert. Liefert, bei der Destillation mit Kali, Benzylamin. — $C_{15}H_{15}NO_2.HCl$. Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 167–168°.

Acetylanisaldoxim $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.O.C_2H_5O$. a. α -Derivat. B. Aus α -Anisaldoxim und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (HANTZSCH, *B.* 24, 41). Siehe β -Acetylanisaldoxim. — Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 48°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. β -Derivat. D. Wie bei β -Benzaldoximacetat (HANTZSCH, *B.* 24, 38). — Säulen (aus Xylol). Schmelzp.: 64°. Wird durch Salzsäuregas oder Acetylchlorid in α -Acetylanisaldoxim umgewandelt. Wird von Soda oder beim Stehen mit Essigsäureanhydrid in Anissäurenitril umgewandelt.

Carbanilidoanisaldoxim $C_{15}H_{14}N_2O_3$. a. Antiderivat $CH_3O.C_6H_4.CH$
 $C_6H_5.NH.CO.O.N$. B.
 Aus α -Anisaldoxim, gelöst in Aether, und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3102). — Lange, feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 103° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2090). Wird durch Kochen mit Benzol nicht verändert.

b. Synderivate $CH_3O.C_6H_4.CH$
 $N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. α -Derivat. B. Aus Anissynaldoxim, gelöst in kaltem Aether, und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2165; GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2089). — Blättchen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 80°. Geht, beim Umkrystallisiren aus warmem Aether, in das β -Derivat über. Kalte Natronlauge (von 5%) erzeugt viel Diphenylharnstoff, Anilin, etwas Anissäurenitril und ziemlich viel Anissynaldoxim. Zersetzt sich, schon beim Aufbewahren, in Diphenylharnstoff, Anissäurenitril, Wasser und CO_2 . Wird, in Benzol gelöst, durch Salzsäuregas in Carbanilidoanisaldoxim umgewandelt.

β -Derivat. B. Beim Umkrystallisiren des α -Derivats aus warmem Aether (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2089). — Nadeln (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 82°. Kalte Natronlauge erzeugt viel Anissäurenitril, Anilin und sehr wenig Anissynaldoxim und Diphenylharnstoff.

Tolylecarbonimidoderivat $C_{16}H_{16}N_2O_3$. a. Antiderivate $CH_3O.C_6H_4.CH$
 $CH_3.C_6H_4.NH.CO.O.N$.
 a. o-Tolylderivat. Nadelchen (aus Aether). Schmelzp.: 127° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2090). Leicht löslich in Aether.

b. Tolylderivat. B. Entsteht, neben dem p-Tolylderivat des Anissynaldoxims, beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Anisaldoxim mit p-Tolylecarbonimid (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). — Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 126°. Natronlauge spaltet, in der Wärme, in wenig p-Ditolyharnstoff, viel p-Toluidin und Anisaldoxim.

b. Synderivate $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.CH}$
 $\text{N.O.CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$ a. o-Tolylderivat. α -Derivat.

B. Beim Versetzen einer kalten ätherischen Lösung von Anissynaldoxim mit o-Tolylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2090). — Schmilzt, bei 81°, unter Zersetzung. Geht, beim Umkrystallisieren aus warmem Aether, in das β -Derivat über.

β -Derivat. *B.* Beim Umkrystallisieren des α -Derivats aus warmem Aether (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). — Nadelchen. Schmelzpt.: 98°.

b. p-Tolylderivat. α -Derivat. *B.* Wie das entsprechende o-Tolylderivat (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). Siehe auch das p-Tolylcarboniminoderivat des p-Anisanti-doxims (G., R.). — Hellgelbe, schiefe Prismen. Wird bei 70–80° weiß und schmilzt bei 106°, unter Zersetzung. Kochender Aether erzeugt das

β -Derivat. Haarfeine Nadeln. Schmilzt, bei 106°, unter Zersetzung (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN).

α -Anisaldoximbenzoat $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.CH:NO.C}_6\text{H}_5\text{O}$. Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 109–110° (MINUNNI, CORSELLI, *G.* 22 [2] 169). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entstehen Anisaldehydhydrazon und Benzoylphenylhydrazin.

Aethylätheroxybenzaldoxim $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.CH:N.OH}$.

a. Antiderivat. Schmelzpt.: 118° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 518).

b. Synderivat. Schmelzpt.: 157°. — Das Acetat schmilzt bei 136° (H.)

Kondensationsprodukt $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$. *B.* Aus p-Oxybenzaldehyd und ZnCl_2 (BOURQUIN, *B.* 17, 503). — *D.* Wie bei dem isomeren Produkt aus Salicylaldehyd (S. 78). — Rothe, amorphe Flocken. Löslich in Alkohol und Alkalien mit violetter Farbe. Unlöslich in NaHSO_3 . Gibt mit Essigsäureanhydrid kein Kondensationsprodukt.

Farbstoff aus p-Oxybenzaldehyd, Phenol und Schwefelsäure: LIEBERMANN, *B.* 11, 1437; ZULKOWSKY, *M.* 5, 115.

p-Oxybenzaldehyd, β -Naphtol und Schwefelsäure s. Melinointrisulfon-säure Bd. II, S. 1009.

2. Aldehyde $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CHO}$.

1. *Methylphenol(4)-Methylal(2)*, (*a*-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd, *p*-Homosalicylaldehyd. *B.* Beim Behandeln von p-Kresol mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 773). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus wässrigerem Alkohol). Schmelzpt.: 56°; Siedep.: 217–218°. Gibt, mit Eisenchlorid, eine tiefblaue Färbung. Löslichkeit und Verhalten gegen NH_3 wie bei (*v*-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd. Wird von Acetylchlorid in p-Dimethyldisalicylaldehyd $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$ umgewandelt. Derivate: SCHOTTEN, *B.* 11, 785.

Methyläther $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{CHO}$. Flüssig. Siedep.: 254° (SCHOTTEN, *B.* 11, 785).

Acetat $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{.C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{CHO}$. *B.* Durch Vermischen des trockenen Kaliumsalzes des Oxytoluylaldehyds mit Essigsäureanhydrid. — Lange Nadeln (aus wässrigerem Alkohol). Schmelzpt.: 57°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Gibt, mit NaHSO_2 , eine krystallinische, schwer lösliche Verbindung.

Essigsäures Acetat $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{.C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. *D.* Durch mehrstündiges Sieden von 1 Thl. Oxytoluylaldehyd mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN). — Krystalle. Schmelzpt.: 94°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

5-Nitrooxytoluylaldehyd $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4 = \text{OH.C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{CH}_3).\text{CHO}$. *B.* Beim Erwärmen von Oxytoluylaldehyd mit konzentrierter Salpetersäure (SCHOTTEN, *B.* 11, 788). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzpt.: 141°. Sublimiert unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem. — Das Silbersalz ist ein rother Niederschlag.

Oxim $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CH:N.OH}$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 105° (GOLDBECK, *B.* 24, 3658). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

p-Dimethyldisalicylaldehyd $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsäuren Lösung von Oxytoluylaldehyd mit Acetylchlorid (BRADLEY, DAINS, *Am.* 14, 298). — Tafeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: 141°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Wird von Vitriolöl in Oxytoluylaldehyd zurückverwandelt.

2. *Methylphenol(5)-Methylal(2)*, *p*-Oxy-o-Toluylaldehyd, *m*-Homop-Oxybenzaldehyd. *B.* Entsteht, neben o-Oxy-p-Toluylaldehyd, beim Erhitzen von 20 Thln. m-Kresol mit 50 Thln. NaOH , 150 Thln. Wasser und 30–40 Thln. Chloroform (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 773). — Flache, tafelförmige Blättchen (aus Wasser). Schmelz-

punkt: 110°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Chloroform. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellrosarothbe Färbung. Leicht löslich in NH_3 zur farblosen Flüssigkeit. Wird von gewöhnlichen Oxydationsmitteln nur schwer angegriffen, geht, aber beim Schmelzen mit Kali, leicht in p-Oxy-o-Toluylsäure über.

3. **Methylphenol(2)-Methylal(3), (v)-o-Oxy-m-Toluylaldehyd, o-Homosalicylaldehyd.** B. Entsteht, neben p-Oxy-m-Toluylaldehyd, aus o-Kreosol, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, B. 11, 772). — Krystalle. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 208—209°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine bläuliche Färbung. Löst sich mit tiefgelber Farbe in Ammoniak; die entstehende Ammoniakverbindung ist wenig löslich in überschüssigem Ammoniak.

Oxim $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(OH).CH:N.OH$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 99° (PASCHEN, B. 24, 3668). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. Siedep.: 267° (BARBIER, Bl. 33, 54). Erstarrt nicht im Kältemischung. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

4. **Methylphenol(6)-Methylal(3), p-Oxy-m-Toluylaldehyd, o-Homop-Oxybenzaldehyd.** B. Entsteht, neben (v)-o-Oxy-m-Toluylaldehyd, aus o-Kresol, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, B. 11, 772). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Giebt, mit Eisenchlorid, eine blauviolette Färbung. Löslichkeit und Verhalten gegen Ammoniak wie bei p-Oxy-o-Toluylaldehyd.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. B. Aus dem Natriumsalze $C_8H_7O_2.Na$ und Essigsäureanhydrid (STAATS, B. 13, 138). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 39—40°. Ist nach BARBIER (Bl. 33, 55) flüssig, siedet bei 275° und verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Oxim $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(OH).CH:NOH$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 143,5° (PASCHEN, B. 24, 3672).

5-Nitrooxytoluylaldehyd $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CHO$. D. Wie bei (a)-o-Oxy-m-Toluylaldehyd (SCHOTTEN, B. 11, 789). — Feine, gelblichweiße Nadeln. Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in siedendem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

5. **Methylphenol(3)-Methylal(4), o-Oxy-p-Toluylaldehyd, m-Homosalicylaldehyd.** B. Entsteht, neben p-Oxy-o-Toluylaldehyd, aus m-Kresol, $CHCl_3$ und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, B. 11, 773). — Krystalle. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 222—223°. Giebt, mit Eisenchlorid, eine violette Färbung. Löslichkeit und Verhalten gegen NH_3 wie bei (a- und v)-o-Oxy-m-Toluylaldehyd.

3. **Phen-1¹-Propylolal, β -Phenylmilchsäurealdehyd** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CHO$. Nitrophenylmilchsäurealdehyd $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.COH$.

a. o-Nitroderivat. B. Die Verbindung mit Aldehyd $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ entsteht, wenn man in ein durch Eis gekühltes Gemisch von Acetaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd sehr vorsichtig 2procentige Natronlauge eintropfen lässt, bis die alkalische Reaktion 5 Minuten bestehen bleibt (BAEYER, DREWSSEN, B. 16, 2205). Dann wird der überschüssige Aldehyd durch einen Luftstrom entfernt, das abgeschiedene, krystallinisch gewordene Produkt auf porösem Thon abgesogen und aus Aether umkrystallisirt.

Die Verbindung $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ bildet große, monokline Prismen. Schmilzt bei 125° unter Abgabe von Aldehyd. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Die wässrige Lösung verliert bei 40—50° Acetaldehyd. Wird von Silberoxyd zu Nitrophenylmilchsäure oxydirt. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, o-Nitrozimtaldehyd. Mit Alkalien entsteht Indigo.

b. m-Nitroderivat. Die Verbindung mit Acetaldehyd $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ entsteht aus m-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge, wie das o-Nitroderivat (GÖRRINO, B. 18, 720). — Nadeln (aus Aether). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol u. s. w. Zersetzt sich bei 100° unter Abgabe von Acetaldehyd. Liefert, beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid, m-Nitrozimtaldehyd.

c. p-Nitroderivat. Wurde bis jetzt nicht im freien Zustande erhalten. Die Verbindung desselben mit Acetaldehyd $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ entsteht beim Eintröpfeln einer 2procentigen Natronlauge in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von p-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd, bis zur bleibenden, alkalischen Reaktion (GÖRRINO, B. 18, 372). — Prismen. Schmilzt, unter Abgabe von Aldehyd, bei etwa 115°. Leicht löslich in Alkohol,

Aether u. s. w. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Acetaldehyd und p-Nitrozimmtaldehyd. Wird von Ag_2O in p-Nitrophenylmilchsäure übergeführt. Mit KMnO_4 entsteht p-Nitrobenzoesäure.

5-Chlor-2-Nitrophenyl- β -Milchsäurealdehyd $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClNO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{NO}_2).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CHO}$. *B.* Aus 5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd und Natronlauge (von 6%), in der Kälte (EICHENGRÜN, EINHORN, A. 262, 166). — Flüssig. Wird von NaClO in α -Chlornitrophenylmilchsäure, von Ag_2O aber in β -Chlornitrophenylmilchsäure übergeführt.

5-Brom-2-Nitrophenyl- β -Milchsäurealdehyd $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrNO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{NO}_2).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CHO}$. *B.* Das Additionsprodukt an Acetaldehyd entsteht bei allmählichem Eintropfen, unter Kühlung, von Natronlauge (von 6%) bis zu 10 Minuten nicht verschwindender, alkalischer Reaktion, in die Lösung von 5-Brom-2-Nitrobenzaldehyd in Acetaldehyd (EINHORN, GERNSEIM, A. 284, 150). Man verjagt den überschüssigen Acetaldehyd, fällt mit Wasser und lässt 12 Stunden stehen, wobei man das Wasser einige Male erneuert. — Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwerer in Ligroin.

Verbindung mit Acetaldehyd $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrNO}_4.\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (E., H.). Verliert bei 87° den Aldehyd.

4. 1,2,4-Trimethylphenol(5)-Methylal(6), Trimethyl-o-Oxybenzaldehyd

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_3.\text{C}_6\text{H}(\text{OH}).\text{CHO}$. *B.* Entsteht, neben einem Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$ (s. u.), beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. CHCl_3 in die Lösung von 1 Thl. Pseudocumenol $(\text{CH}_3)_3.\text{C}_6\text{H}_2.\text{OH}$ und 1 Thl. NaOH in 50 Thln. Wasser (AUWERS, B. 17, 2976). Man kocht 3—4 Stunden lang am Kühler, säuert dann mit HCl an und destilliert. Das wässrige Destillat wird mit Natron versetzt, wobei der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$ ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung füllt man mit HCl und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, CHCl_3 und Eisessig.

Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_3.\text{C}_6\text{H}_2.\text{O}.\text{CHCl}_2$ (?). *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Pseudocumenol (AUWERS, B. 17, 2977). — *D.* Siehe Trimethoxybenzaldehyd. — Lange, dicke, glänzende Prismen und Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Unlöslich in kaltem Wasser und Kalilauge, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Eisessig. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird von Kalilauge bei 110° nicht angegriffen.

Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$. *B.* Aus Pseudocumenol, CHBr_3 und Kalilauge (AUWERS, B. 18, 2656). — Krystalle. Schmelzp.: 105°. Gibt an alkoholisches Kali viel leichter Brom ab, als die analoge Chlorverbindung.

5. Aldehyde $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

1. **Methyl-4-Methoxyphenol(5)-Methylal(2), p-Thymotinaldehyd** $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}(\text{CH}_3)_2].(\text{OH}).\text{COH}$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus 130 g CHCl_3 , 50 g Thymol, 160 g NaOH und 3 l Wasser (KOBEK, B. 16, 2097). Man schüttelt die erkaltete Flüssigkeit mit Aether aus, säuert dann an und destilliert mit Wasser. Der nicht flüchtige Aldehyd bleibt im Rückstande und wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. — Lange, seidenglänzende Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 133°. Sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Außerst schwer löslich in Natriumdisulfid und verbindet sich nicht damit.

Anilid $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO} = (\text{OH}).\text{C}_{10}\text{H}_{12}.\text{CH}:\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$. *D.* Man erwärmt Thymotinaldehyd mit (1 Mol.) Anilin, wäscht das Produkt mit heissem Ligroin und löst es in siedendem Ligroin, unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols (KOBEK). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 142°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin.

Methyläther $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_7)(\text{OCH}_3).\text{COH}$. *D.* Aus Thymotinaldehyd, CH_3J , NaOH und Holzgeist (KOBEK). — Flüssig. Siedep.: 278°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Anilid $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO} = \text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{OCH}_3).\text{CH}:\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$. *D.* Aus dem Methyläther des Thymotinaldehydes und Anilin (KOBEK). — Täfelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. **Methyl-4-Methoxyphenol(6)-Methylal(3), p-Carvakrotinaldehyd** $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{COH}$. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 20 g Carvakrol mit 60 g NaOH , 100 g H_2O und 16 g CHCl_3 (LUSTIG, B. 19, 14). Man destilliert das Chloroform

ab, säuert den Rückstand mit HCl an und destillirt. — Ocl. Nicht destillirbar; mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief dunkelgrün gefärbt. Oxydirt sich schon an der Luft zu p-Carvakrotinsäure $C_{11}H_{14}O_3$.

Polymerer Carvakrotinaldehyd ($C_{11}H_{14}O_2$)_x(?). *B.* Entsteht, neben p-Carvakrotinaldehyd, aus Carvakrol, Chloroform und Natronlauge (NORDMANN, *B.* 17, 2633); bleibt im Rückstande von der Darstellung des p-Carvakrotinaldehyds. — Seideglänzende, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

3. 3-Dimethoxyphenol(6)-Methylal, Tertiärbutylsalicylaldehyd $(CH_3)_3C.C_6H_3(OH).CHO$. *B.* Aus 45 g Tertiärbutylphenol, 45 g NaOH, 55 g $CHCl_3$ und 500 ccm Wasser (DAINS, ROTHROCK, *Am.* 16, 635). — Bleibt bei -18° flüssig. Siedep.: $251-252^\circ$ bei 729 mm; spec. Gew. = 1,039 bei 20° . $FeCl_3$ erzeugt eine violette Färbung. Wird durch Acetylchlorid polymerisirt.

Anilid $C_{17}H_{16}NO = OH.C_{10}H_{12}.CH:N.C_6H_5$. Gelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 87° (DAINS, ROTHROCK). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Ligroin.

Oxim $C_{11}H_{15}NO_2 = OH.C_{10}H_{12}.CH:N.OH$. Lange, monokline Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 112° (DAINS, ROTHROCK). $FeCl_3$ erzeugt eine Purpurfärbung. Liefert (mit Benzoylchlorid + Natronlauge) ein bei 160° schmelzendes Dibenzoylderivat $C_{25}H_{23}NO_4 = C_6H_5O_2.C_{10}H_{12}.CH:N.O.C_6H_5O$ (monokline Krystalle; schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$).

Methyläther $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3O.C_{10}H_{12}.CHO$. Flüssig. Siedep.: $274-276^\circ$ bei 735 mm (DAINS, ROTHROCK, *Am.* 16, 640). Liefert ein dickflüssiges Oxim $C_{12}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_{10}H_{12}.CH:N.OH$.

Benzyläther $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH_2O.C_{10}H_{12}.CHO$. Lange, monokline Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: $70-71^\circ$ (D., R.).

Aethylkohlsäureester $C_{11}H_{16}O_4 = C_6H_5O.CO_2.C_{10}H_{12}.CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalze des Aldehydes und $CaCO_3.C_2H_5$ (D., R.). — Schmelzp.: 63° .

Paratertiärbutylsalicylaldehyd ($C_{11}H_{14}O_2$)₂. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Tertiärbutylsalicylaldehyd mit Acetylchlorid (D., R., *Am.* 16, 642). — Monokline Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 158° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2 . Wird von Chamäleonlösung nicht verändert. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Tertiärbutylsalicylaldehyd regenerirt.

5-Brom-3-Tertiärbutylsalicylaldehyd $C_{11}H_{13}BrO_2 = C_4H_9.C_6H_2Br(OH).CHO$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalze des Tertiärbutylsalicylaldehyds, vertheilt in CS_2 , und (1 Mol.) Brom (DAINS, ROTHROCK, *Am.* 16, 642). — Monokline Tafeln (aus Ligroin). Schmelzpunkt: $86-87^\circ$. $FeCl_3$ erzeugt eine violette Färbung.

Oxim $C_{11}H_{14}BrNO_2 = OH.C_{10}H_{11}Br.CH:N.OH$. Monokline Tafeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 163° (D., R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroin, leicht in Aether und CS_2 .

Dibenzoat $C_{25}H_{22}BrNO_4 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{11}Br.CH:N.O.C_7H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187° (D., R.). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 .

B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_2$.

I. Aldehyde $C_8H_6O_2$.

1. Phenäthylal, Benzoylformaldehyd, Phenylglyoxal $C_6H_5.CO.CO.H + H_2O = C_6H_5.CO.CH(OH)_2$. *B.* 1²-Nitrosoacetophenon scheidet, beim Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von $NaHSO_3$, ein Salz aus, das beim Kochen mit der 10fachen Menge Schwefelsäure (von 30%), unter Abscheidung von Benzoylformaldehyd, zerfällt (PECHMANN, *B.* 20, 2904). $C_6H_5.CO.CH:N.OH + NaHSO_3 = C_6H_5.CO.CH:N.SO_3Na + H_2O$ und $C_6H_5.CO.CH:N.SO_3H + 2H_2O = C_6H_5O_2 + NH_4.HSO_4$. — *D.* Man schüttelt (30 g) Nitrosoacetophenon mit (120 g) einer 35procentigen Natriumdisulfidlösung, verrührt, nach dem Erkalten, mit Alkohol und (1 ccm) Eisessig zu einem dünnen Brei und saugt ab. Man kocht je 30–40 g des Niederschlages mit der 11fachen Menge Schwefelsäure (von 17%) (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2557). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 73° . Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O ; bei 142° bei 125 mm siedet der wasserfreie Aldehyd. Riecht stechend. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am wenigsten in kaltem

Wasser und Ligroin. 1 Thl. löst sich in ca. 35 Thln. Wasser von 20°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Alkalien in Mandelsäure übergeführt. Liefert, in wässriger Lösung mit Ammoniak, einen Körper $C_{22}H_{19}N_8O$ (s. u.). Mit Hydroxylamin entsteht ein Körper $C_{16}H_{13}N_3O_3$. Verbindet sich mit 3,4-Tolylendiamin zu Phenyltoluchinoxalin $C_{15}H_{12}N_2$.

Körper $C_{22}H_{19}N_3O$ (?) oder $C_{22}H_{17}N_3O$ (?). *B.* Aus Benzoylformaldehyd, gelöst in Wasser, und Ammoniak (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2559). — Glänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 192–193°. Destillirt unzersetzt. Wird aus der Lösung in Alkalien durch Säuren gefällt.

Körper $C_{18}H_{13}N_3O_3$. *B.* Aus Benzoylformaldehyd und Hydroxylamin (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2560). Entsteht, neben Phenylglyoxim, bei 3stündigem Kochen von (28 g) 1²-Nitrosoacetophenon mit (19,5 g) salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in Wasser (SCHOLL, *B.* 23, 3580). Man kocht den erhaltenen Niederschlag mit Aether aus. — Pulver. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 207–211° (SCHOLL), bei 219° (M., P.). Unlöslich in Alkohol u. s. w. Löst sich in Natron und in heifer Salzsäure.

p-Bromphenylglyoxal $C_8H_7BrO_3 = C_6H_4Br.CO.CH(OH)_2$. *B.* Beim Kochen des (Hydrates des) Acetylderivates des Isonitroso-p-Bromacetophenons mit Wasser (SÖDERBAUM, *Privatmitth.*). — Nadeln. Schmelzp.: 132–133°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Monoxim = Isonitrosobromacetophenon s. d.

Dioxim $C_8H_7BrN_2O_2 = C_6H_4Br.C(N.OH).CH:N.OH$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 169–170° (SÖDERBAUM). Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

2. *Phendimethylal(1, 2), Phthalaldehyd* $C_6H_4(CHO)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1¹, 1¹, 2¹, 2¹-Tetrachlor-o-Xylol mit Wasser (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 26). Man neutralisirt genau mit K_2CO_3 und schüttelt mit Aether aus. — Schmelzp.: 52°. Beim Kochen mit wässrigem N_2H_4 entsteht Phthalazin $C_6H_6N_2$.

Phthalaldoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol. Phthalaldehyd mit 4 Mol. $NH_3O.HCl$, 4 Mol. $NaOH$ und Alkohol (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 509). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°.

3. *Phendimethylal(1, 3), Isophtalaldehyd* $C_6H_4(CHO)_2$. Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 89–90° (V. MEYER, *B.* 20, 2005).

Isophtalaldoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OH)_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol) (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 508). Schmelzp.: 180° (MEYER, *B.* 20, 2005). Wird von Acetylchlorid, schon in der Kälte, glatt in Isophtalnitrid und Wasser zerlegt.

Dimethyläther $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_8H_6N_2(OCH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 77° (MÜNCHMEYER).

Diäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_8H_6N_2(OC_2H_5)_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 165° (M.).

4. *Phendimethylal(1, 4), Terephtalsäurealdehyd* $C_6H_4(CHO)_2$. *B.* Beim Kochen von 1¹, 1¹, 4¹, 4¹-Dichlor-p-Xylol mit (1 Thl.) Bleinitrat und (20 Thln.) Wasser (GRIMAUD, *J.* 1876, 490). Beim Auflösen von 1¹, 1¹, 4¹, 4¹-Dibrom-p-Xylol in rauch. Salpetersäure (W. Löw, *B.* 18, 2073). Beim Erwärmen von p-Tolylenalkoholäthyläther $OH.CH_2.C_6H_4.CH_2.OC_2H_5$ mit PCl_5 und Behandeln des Produktes mit Wasser (COLSON, *Bl.* 42, 154). — *D.* Man kocht 1 Thl. 1¹, 1¹, 4¹, 4¹-Dibrom-p-Xylol mit 1 Thl. $Pb(NO_3)_2$ und 20 Thln. Wasser, fällt die heisse Lösung mit Na_2SO_4 und filtrirt kochend heiss. Der auskristallisirte Aldehyd wird mit Soda gewaschen (Löw, *A.* 231, 363). Man kocht 1 Thl. 1¹, 1¹, 4¹, 4¹-Tetrachlor-p-Xylol 6–8 Stunden lang mit 150–200 Thln. Wasser und neutralisirt dann mit der theoretischen Menge Natron (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 508). Man erhitzt (1 Thl.) 1¹, 1¹, 4¹, 4¹-Tetrabrom-p-Xylol mit 3 Thln. Vitriolöl auf 120–130° und gießt das Reaktionsprodukt in Wasser (HÖNIC, *M.* 9, 1153). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 116°; Siedep.: 245–248° (HÖNIC). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in 60 Thln. siedenden Wassers, wenig in kaltem, sehr schwer in kaltem Aether, sehr leicht in Alkohol. Wird von konzentrierter Natronlauge lebhaft zersetzt in Terephtalsäure, p-Oxymethylbenzoesäure $C_8H_6O_3$ und p-Tolylenglykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$. Liefert, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, p-Aldehydozimmitsäure $C_{10}H_8O_3$. Wird von alkoholischem KCN in Benzöindialdehyd $C_{16}H_{12}O_4$ (s. Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_4$) umgewandelt. Verbindet sich, in Gegenwart von Vitriolöl, mit Benzol u. s. w., ganz nach Art der Aldehyde der Fettreihe. $C_8H_6O_2 + 2C_6H_6 = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CHO + H_2O$. Beim Erwärmen mit Aceton und Natronlauge entsteht erst p-Phenylendimilchsäuremethylketon $C_6H_4[CH(OH).CH_2.CO.CH_3]_2$, das aber leicht Wasser verliert und in p-Phenylendiakrylmethylketon $C_6H_4(CH:CH.CO.CH_3)_2$ übergeht (W. Löw, *A.* 231, 379). Liefert, mit wässrigem Ammoniak, die Verbindungen

dung $N_2(CH.C_6H_4.CHO)_3$ und mit alkoholischem die Verbindung $C_6H_4(CH:NH)_2$. Beim Erhitzen von Terephtaldehyd mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Leukomalachitgrünaldehyd $CHO.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]$ gebildet.

Nitroterephtaldehyd $C_8H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(CHO)_2$. *B.* Man trägt eine Lösung von KNO_3 in Vitriolöl in eine auf 105° erwärmte Lösung von Terephtaldehyd in Vitriolöl ein, erwärmt 10—15 Minuten lang auf $110-115^\circ$, lässt erkalten, gießt in Wasser und schüttelt mit Aether aus (W. Löw, *A.* 231, 364). — Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.: 86° . Sublimiert in Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und in heißem Wasser. Liefert, beim Erwärmen mit Aceton und Natronlauge, die Indigoreaktion. Mit wässrigem KCN entsteht Azoxytereptaldehydsäure $[C(OH).C_6H_3(CO_2H)_2]_2N_2O$.

Ammoniakderivate. Hydrobenzamidtrialdehyd $C_{24}H_{18}N_2O_3 = N_2(CH.C_6H_4.CHO)_3$. *B.* Beim Uebergießen von Terephtaldehyd mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak (OPPENHEIMER, *B.* 18, 575). — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Indifferent. Wird durch verdünnte Säuren in NH_3 und Terephtaldehyd zerlegt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Mit $KMnO_4$ entsteht Hydrobenzamidtricarbonsäure $C_{24}H_{18}N_2O_6 = N_2(CH.C_6H_4.CO_2H)_3$, die in perlmutterglänzenden, rhomboëdrischen Täfelchen kristallisiert, und deren Silbersalz die Formel $C_{24}H_{18}N_2O_6.Ag_3$ besitzt.

p-Xylylidendiamin $C_8H_8N_2 = C_6H_4(CH:NH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Terephtaldehyd oder über festen Terephtaldehyd (OPPENHEIMER, *B.* 19, 576). — Glasartige Krystalle. Unschmelzbar. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in NH_3 und Terephtaldehyd gespalten. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Terephtalaldoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Digeriren einer Lösung von Terephtaldehyd in wenig Alkohol mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung (WESTENBERGER, *B.* 16, 2995). — Krystalle. Schmelzp.: 200° . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OC_2H_5)_2$. *D.* Aus Terephtalaldoxim, C_2H_5J und Natriumäthylat (WESTENBERGER, *B.* 16, 2995). — Krystalle. Schmelzp.: 55° .

Diacetat $C_{12}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4(CH.N.O.C_2H_3O_2)_2$. *D.* Aus Terephtalaldoxim und Acetylchlorid (WESTENBERGER). — Krystalle. Schmelzp.: 155° .

Verbindung $C_{24}H_{20}Br_2O_4 = C_6H_4(CH_2.O.CHBr.C_6H_4.CHO)_2$. *B.* Entsteht, neben Terephtaldehyd und Terephtaldehydsäure, beim Auflösen von 1 Thl. $1^1,4^1$ -Dibrom-p-Xylol in 5 Thln. rauchender Salpetersäure (W. Löw, *B.* 18, 2073). Man fällt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wäscht man mit Soda, verdunstet sie dann und wäscht den Rückstand mit kaltem Aether, wobei Terephtaldehyd zurückbleibt. Aus dem ätherischen Filtrate kristallisiert, beim Verdunsten, die Verbindung $C_{24}H_{20}Br_2O_4$. — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 80° . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in $NaHSO_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr , Terephtaldehyd und den Glykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$.

Das Phenylhydrazinderivat des Terephtalaldehyds schmilzt bei 230° (Löw, *A.* 231, 364).

2. Aldehyde $C_9H_8O_2$.

1. **2-Phenolpropenylal, o-Cumaraldehyd** $OH.C_6H_4.CH:CH.CHO$. *B.* Bei 3—4 tägigem Stehen von 10 Thln. Glyko-o-Cumaraldehyd mit Wasser und 1 Thl. Emulsin (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1962). $C_8H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.CHO + H_2O = C_9H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, konzentriert die ätherische Lösung und schüttelt sie dann mit (nicht zu viel) $NaHSO_3$. Die Lösung des $NaHSO_3$ wird bei $50-60^\circ$ durch verdünnte H_2SO_4 zerlegt. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 133° . Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. In der wässrigen Lösung bewirkt Eisenchlorid einen schmutzig rothen Niederschlag.

β -Methyläthercumaraldehyd $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3.O.C_6H_4.C_2H_2.CHO$. *V.* Im Cassiöle (von Cinnamomum Cassia) (BERTRAM, KÜRSTEN, *J. pr.* [2] 51, 316). — *B.* Bei längerem Stehen von Methyläthersalicylaldehyd mit Acetaldehyd und verd. Natronlauge (BERTRAM, KÜRSTEN). — Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: $45-46^\circ$. Siedet nicht unzersetzt gegen 295° . Siedep.: $160-161^\circ$ bei 12 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroin. — Das Oxim schmilzt bei $125-126^\circ$.

Glyko-o-Cumaraldehyd $C_{15}H_{12}O_7 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.CHO + H_2O$. *B.* Aus Helicin, Acetaldehyd und Natronlauge (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1958). $C_{15}H_{16}O_7$

+ $C_2H_4O = C_{15}H_{18}O_7 + H_2O$. — *D.* In eine auf 50° erwärmte, durch NaOH schwach alkalisch gemachte Lösung von 15 Thln. Helicin in 300 Thln. Wasser gießt man allmählich eine Lösung von 3 Thln. Acetaldehyd in 40 Thln. Wasser. Durch Zutropfen von Natronlauge (von 5%) wird die Lösung stets schwach alkalisch erhalten. Man neutralisirt mit H_2SO_4 und krystallisirt den gewässerten Glykocumaraldehyd aus Wasser um. — Hellgelbe Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 199° . Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Linksdrehend. Wird von verdünnten Mineralsäuren nur langsam zerlegt. Emulsion bewirkt Spaltung in Glykose und o-Cumaraldehyd.

Glykocumaraldoxim $C_{15}H_{19}NO_7 + 2H_2O = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot CH:N \cdot OH + 2H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Glykocumaraldehyd mit salzsaurer Hydroxylamin und Soda (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1961). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 230° . Leicht löslich in heißem Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether.

o-Akrylaldehydphenoxyessigsäure $C_{11}H_{10}O_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$. *B.* Eine verdünnte Lösung von o-Aldehydphenoxyessigsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ wird mit Natronlauge (von 5%) genau neutralisirt und bei $50-60^\circ$ mit einer eiskalten, wässrigen Lösung von (etwas über 1 Mol.) Acetaldehyd allmählich versetzt und gleichzeitig mit etwas Natronlauge, so dass die Lösung stets schwach alkalisch bleibt (ELKAN, *B.* 19, 3048). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 153° .

Nitrocumaraldehyd $C_9H_7NO_4 = OH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot COH$. *a.* 3-Nitroderivat. *B.* Bei 6stündigem Stehen von 100 g des trockenen Natriumsalzes des 3-Nitrosalicylaldehydes mit $2\frac{3}{4}$ l Wasser, 70 g käuflichem Acetaldehyd und 180 g Natronlauge (von 10%) (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1933). Man fällt durch 125 g Salzsäure (von 20%) — Goldgelbe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 133° . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Eisessig, weniger in Aether. Die wässrige Lösung färbt die Haut ziegelroth.

Methyläther $C_{10}H_9NO_4 = CH_3O \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot C_3H_2 \cdot CHO$. *B.* *B.* Aus dem Silber Salz und CH_3J (MILLER, KINKELIN, *B.* 22, 1716). Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 115° . Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 140° entsteht Nitrochinolin (Schmelzp.: 91°).

b. 5-Nitroderivat. *B.* Bei 6stündigem Stehen von 100° des trockenen Natriumsalzes des 5-Nitrosalicylaldehydes mit 2,5 l Wasser, 60 g käuflichem Acetaldehyd und 150 g Natronlauge (von 10%) (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1932). Man fällt durch 105 g Salzsäure (von 20%). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

2. 3-Phenolpropenylal, m-Cumaraldehyd $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$. **m-Akrylaldehydphenoxyessigsäure** $C_{11}H_{10}O_4 + H_2O = CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO + H_2O$. *B.* Aus m-Aldehydphenoxyessigsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge (ELKAN, *B.* 19, 3048). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 100° unter Verlust des Krystallwassers.

3. 4-Phenolpropenylal, p-Cumaraldehyd $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$. **p-Akrylaldehydphenoxyessigsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$. *B.* Aus p-Aldehydphenoxyessigsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge (ELKAN, *B.* 19, 3049). — Undeutliche Krystalle (aus Wasser). Schmelzpunkt: 182° .

4. Phenpropylonal(I'), Benzoylacetalddehyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Natrium (1 Atom) in 20–30 Thln. Alkohol unter Eiskühlung, mit 1 Mol. Acetophenon und dann mit (1 Mol. Ameiseneester (CLAISEN, FISCHER, *B.* 20, 2192). Man lässt 2–3 Tage an einem kühlen Orte stehen, saugt dann ab, wäscht das Salz mit Alkohol und dann mit Aether und zerlegt es durch verdünnte Essigsäure (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1135). — Wenig beständiges Oel. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Verbindet sich mit einem Molekül primärer oder sekundärer Basen. Hydrazinhydrat erzeugt Phenylpyrazol. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu dem Körper $C_9H_8O \cdot N_2 \cdot H \cdot C_6H_5$. — Das Natriumsalz zersetzt sich, erst bei längerem Kochen mit Wasser, zu Acetophenon und Ameisensäure. Die mit viel Alkohol versetzte wässrige Lösung des Salzes wird durch wenig $FeSO_4$ dunkelviolett-roth und durch mehr $FeSO_4$ bordeauxroth gefärbt. Das Salz liefert mit salzsaurer Hydroxylamin bei 0° ein Oxim und in der Wärme einen Körper $C_{15}H_{17}N_3O_3$ (s. u.); beim Erwärmen mit $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ und Natron entsteht Benzoylessigsäurenitril. — $Cu(C_9H_7O_2)_2$.

Hellgrüner Niederschlag, aus feinen Nadelchen bestehend, der sich bald in dunkelolivengrüne Prismen verwandelt.

Verbindung $C_{15}H_{15}NO_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer ätherischen Lösung von Benzoylacetalddehyd mit einer Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1138). — Haarfeine, gelbe Prismen (aus Toluol). Schmelztp.: 219–220°. Sehr schwer löslich.

Anilid $C_{15}H_{13}NO = C_7H_5O.CH_2.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit einem Anilinsalz (CLAISEN, FISCHER, *B.* 20, 2192). — Gelbe, kurze Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelztp.: 140–141°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methylanilid $C_{16}H_{15}NO = C_9H_7O:N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylacetalddehyd und Methylanilin (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1137). — Krystalle. Schmelztp.: 103°.

Benzylanilid $C_{22}H_{19}NO = C_9H_7O:N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Krystalle. Schmelztp.: 130° (CLAISEN, FISCHER).

p-Toluid $C_{16}H_{15}NO = C_7H_5O.CH_2.CH:N.C_6H_4.CH_3$. Gelbe Kryställchen (aus Eisessig). Schmelztp.: 160–163° (CLAISEN, FISCHER).

β-Naphtalid $C_{19}H_{15}NO = C_7H_5O.CH_2.CH:N.C_{10}H_7$. Kleine, bronzefarbene, schwer lösliche Krystalle. Schmelztp.: 180–182° (CLAISEN, FISCHER).

Oxim $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH:(N.OH)$. *B.* Aus (1 Thl.) Natriumbenzoylacetalddehyd, gelöst in (7 Thln.) Wasser und einer konz. wässrigen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid bei 0° (CLAISEN, STOCK, *B.* 24, 132). — Prismen (aus Benzol). Schmelztpunkt: 86–87°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroin und CS_2 , ziemlich leicht in heissem Wasser und in heissem Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt. Natronlauge erzeugt Benzoylessigsäurenitril. Ebenso wirkt Essigsäureanhydrid. Acetylchlorid erzeugt Phenylisoxazolin C_9H_7NO .

Phenylisoxazol $C_9H_7NO = \begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ \backslash \\ CH=N \end{matrix} > O$. *B.* Man übergießt Benzoylacetaldoxim mit Acetylchlorid (CLAISEN, STOCK, *B.* 24, 134). Man destillirt das überschüssige Acetylchlorid ab, gießt den Rückstand in kalte verd. Natronlauge und fraktionirt das ausgeschiedene Oel. — Krystallmasse. Schmelztp.: 22–23°; Siedep.: 246–248°. Leicht löslich in Alkohol. Wird beim Erwärmen mit verd. Natron allmählich, durch alkoholisches Natriumäthylat sofort in Benzoylessigsäurenitril umgewandelt.

Körper $C_{18}H_{17}N_3O_3$. *B.* Bei 6–8stündigem Erwärmen auf 100° von (1 Mol.) Natriumbenzoylacetalddehyd, gelöst in (6 Thln.) Wasser, mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ (CLAISEN, *B.* 24, 137). — Nadelchen (aus Isoamylacetat). Schmelztp.: 197–198°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Natronlauge.

5. **Methylphenäthylonal(A), p-Tolylglyoxal** $C_9H_8O_2 + H_2O = CH_3.C_6H_4.CO.CHO + H_2O$. *B.* Man löst Isonitroso-p-Methyltolylketon $CH_3.C_6H_4.CO.CH(N:OH)$ in Natriumdisulfidlösung und kocht das erhaltene Produkt mit verd. Schwefelsäure (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2560). Beim Kochen des Hydrates des Acetylderivates des Isonitroso-methyl-p-Tolylketons mit Wasser (SÖDERBAUM, *Privatmüth.*). — Nadeln. Schmelztp.: 111 bis 112° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Wasser und Ligroin. Salpetersäure oxydirt zu Toluylameisensäure. Beim Schütteln mit thio-phenhaltigem Benzol und Vitriolöl färbt sich letzteres grün.

Oxim identisch mit Isonitrosomethyl-p-Tolylketon (s. d.).

Dioxim $C_9H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).CH:N.OH$. Feine Nadeln (aus Toluol). Schmelztp.: 165° (SÖDERBAUM, *Privatmüth.*). Schwer löslich in $CHCl_3$ und Toluol.

6. **Methylphenäthylonal(A), Tolylketonaldehyd (?)** $CH_3.C_6H_4.CO.CHO$. *B.* Aus Dibrommethyl-p-Tolylketon $CHBr_2.CO.C_6H_4.CH_3$ und alkoholischem Kali (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 402). — Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelztp.: 170°. Sublimirt in Nadeln.

Müsste mit der vorhergehenden Verbindung identisch sein.

3. **Phen-1^l-Butylonal, Benzoylpropionaldehyd** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.H$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 471). $C_6H_5.CO.C_3H_7.2CrO_2Cl_2 + H_2O = C_{10}H_{10}O_2 + Cr_2O_3(?) + 4HCl$. — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 245° bei 775 mm. Spec. Gew. = 1,005 bei 0°; = 0,998 bei 15°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Aether und $CHCl_3$. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

C. Aldehyd $C_nH_{2n-14}O_2$ bis $C_nH_{2n-18}O_2$

1. β -Naphtholmethylal, β -Naphthol- α -Aldehyd $C_{11}H_8O_2 = OH.C_{10}H_6.CHO$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 50–60 g Chloroform in eine Lösung von 40 g β -Naphthol in 60 g NaOH und 250 ccm Wasser (KAUFFMANN, *B.* 15, 805). Man erwärmt einige Stunden im Wasserbade, filtrirt dann den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig warmem Wasser, behandelt ihn mit HCl und saugt ihn ab. Er wird nun mit Ligroin behandelt, wobei das Hauptprodukt der Reaktion, ein bei 210° schmelzender Körper, ungelöst zurückbleibt. Der aus dem Ligroin auskrystallisirte Aldehyd wird durch Lösen in Natronlauge, von einem in Natron unlöslichen, bei 144° schmelzenden Körper getrennt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, leicht löslich in Alkalien. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid braun gefärbt. Liefert, bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali, β -Naphthol. Wird von Acetylchlorid in Dioxynaphthaldehyd übergeführt. — $Na.C_{11}H_7O_2$. Gelbe Blättchen.

Triacetat $C_{17}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6.CH(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Man kocht einige Stunden lang ein Gemenge von 1 Thl. Naphtholaldehyd, 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid (KAUFFMANN, *B.* 16, 683). — Krystallpulver oder feine Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Liefert bei der Destillation etwas Naphthocumarin $C_{13}H_8O_2$. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

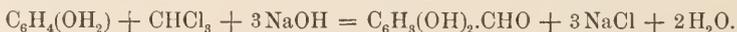
Di-Oxynaphthaldehyd $C_{22}H_{14}O_3$. *B.* Beim Versetzen einer essigsäuren Lösung von β -Naphtholaldehyd mit Acetylchlorid (BRADLEY, DAINS, *Am.* 14, 298). — Schmelzp.: 241°. Schwer löslich. Wird von kaltem Vitriolöl in Naphtholaldehyd zurückverwandelt.

2. Diphenyläthanomethylal, Benzoylphenylacetaldehyd, Formyldeoxybenzoin $C_{15}H_{13}O_2 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).COH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen eines Gemisches von gepulvertem Natriumäthylat und absol. Aether in ein gekühltes Gemenge von Desoxybenzoin und Ameisensäureäthylester (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3278). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Natron und Soda.

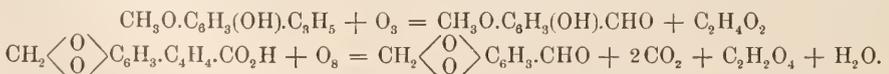
III. Aldehyde mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$.

Gleichwie die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ dargestellt werden können, so gelingt auch die Darstellung der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Einführung des Aldehydrestes CHO in die zweiatomigen Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$. Man behandelt zu diesem Zweck die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ mit einem Gemenge von Chloroform und Natronlauge:



Auch hier erfolgt der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der o- oder p-Stelle im Verhältnis zu einer der Hydroxylgruppen. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppen kann durch Alkohol- und Säureradikale ersetzt werden. Die alkylierten Aldehyde zeigen eine größere Beständigkeit im freien Zustande als die Stammsubstanzen. Sie entstehen bei der Oxydation von alkylierten Oxyphenolen oder Dioxysäuren mit langer Seitenkette, wobei — ähnlich wie bei der Bildung von Bittermandelöl aus Zimmtsäure — die Seitenkette bis zur Aldehydgruppe verbrennt.



Die Aldehyde $C_nH_{2n-6}O_3$ können durch Oxydation in die zugehörigen Säuren übergeführt werden; sie reduciren die Lösungen edler Metalle, verbinden sich mit Alkalidisulfiten (außer dem Orylaldehyd $C_6H_5O_3$), geben mit Eisenchlorid meist Farbenreaktionen u. s. w. Die Elimination der in die Hydroxylgruppen eingeführten Alkohol- und Säureradikale erfolgt wie bei den analogen Derivaten der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

I. Aldehyde $C_7H_6O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CHO$.

1. **2,3-Phendiolmethylal, 2,3-Dioxybenzaldehyd.** '3-Methyläther (β - oder *m*-Methoxylsalicylaldehyd) $C_7H_6O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$. *B.* Entsteht, neben Vanillin, bei sechsständigem Kochen von 5 g Guajakol $CH_3O.C_6H_4.OH$ mit 40 g Chloroform, 600 ccm H_2O und 36 g NaOH (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2021). — *D.* Man säuert an, schüttelt mit Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfatlösung und behandelt letztere Lösung mit H_2SO_4 und Aether. Das Gemenge der beiden Aldehyde wird mit Wasserdampf bei $1\frac{1}{2}$ –2 Atmosphären Druck destillirt, wobei sich zunächst nur Methoxylsalicylaldehyd verflüchtigt. — Flüssig. Siedet im Kohlsäurestromer unzersetzt bei 264–268°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Färbt die Haut gelb. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien. Riecht nach Salicylaldehyd. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, mit einem Stich ins Violette. — Das Ammoniaksalz ist ein in Alkohol wenig löslicher, gelber, amorpher Niederschlag. — Das Kaliumsalz krystallisirt (aus Alkohol) in tiefgelben Nadeln.

2. **2,4-Phendiolmethylal, Dioxybenzaldehyd, Resorecydaldehyd.** *B.* Entsteht, neben Resorecydialdehyd $C_8H_6O_4$, beim Erwärmen von 5 Thln. Resorecin mit 80 Thln. NaOH, 500–600 Thln. Wasser und 80 Thln. allmählich zugesetzten Chloroforms (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). — *D.* Das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsprodukt wird im Dampfstromer destillirt, um Resorecydialdehyd zu entfernen. Den erkalteten und filtrirten Rückstand schüttelt man mit Aether aus und entzieht dem Aether den Resorecydaldehyd durch $NaHSO_3$, oder man verdunstet den Aether und krystallisirt den resorecinhaltigen Rückstand aus Benzol um. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134–135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, schwer in kaltem Benzol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Höchst unbeständig; wird durch Säuren und Alkalien leicht verändert. Zerfällt aus feuchter Luft allmählich zu einem rothen, in Aether unlöslichen Pulver. Wird von wasserentziehenden Mitteln (H_2SO_4 , P_2O_5 , Acetylchlorid . . .) in einen rothen Farbstoff verwandelt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, CO_2 und Resorecin. Giebt mit $NaHSO_3$ ein leicht lösliches Additionsprodukt.

Methyläther $C_7H_6O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$. a. 2-Methyläther, *o*-Methoxyl-*p*-Oxybenzaldehyd. *B.* Entsteht in großer Menge, neben *p*-Methoxylsalicylaldehyd und zwei isomeren Resorecydaldehydmethyläthern (CH_3O). $C_6H_3(OH)(COH)_2$, beim Behandeln des Resorecinmonomethyläthers mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2366). — *D.* Eine Lösung von 5 Thln. Resorecinmethyläther in 500 Thln. H_2O und 80 Thln. NaOH wird allmählich mit 80 Thln. $CHCl_3$ versetzt und dann $4\frac{1}{2}$ bis 5 Stunden lang gekocht. Hierauf übersättigt man mit H_2SO_4 , schüttelt mit Aether aus und behandelt die ätherische Lösung mit $NaHSO_3$. Die in das Natriumdisulfat übergegangenen Aldehyde werden durch H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und mit Wasser destillirt. Hierbei bleibt *o*-Methoxyl-*p*-Oxybenzaldehyd zurück. Die überdestillirten Aldehyde zieht man mit Aether aus, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kaltem Ligroin, wobei α -Resorecydaldehydmethyläther ungelöst bleibt. Die in Lösung gegangenen Aldehyde trennt man durch siedendes Wasser; dieses löst β -Resorecydaldehydmethyläther und hinterlässt *p*-Methoxylsalicylaldehyd. — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt; färbt sich nicht mit Alkalien. Reducirt langsam Fehling'sche Lösung in der Hitze. Giebt mit Bleiacetat oder $AgNO_3$ und HN_3 weisse, krystallinische Niederschläge. Das Silbersalz schwärzt sich nicht bei kurzem Kochen mit Wasser.

Oxim $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.OH$. Schmelzp.: 171° (MARCUS, *B.* 24, 3653).

b. 4-Methyläther, *p*-Methoxylsalicylaldehyd. *B.* und *D.* siehe *o*-Methoxyl-*p*-Oxybenzaldehyd (TIEMANN, PARRISIUS). Entsteht nur in geringer Menge. Bildet sich auch, und zwar in größerer Menge, beim Behandeln von Resorecydaldehyd mit (1 Mol.) KOH und (1 Mol.) CH_3J . — Blättchen. Schmelzp.: 62–63°. Sehr leicht flüchtig. Riecht charakteristisch, angenehm aromatisch. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Löst sich in Alkalien mit tief gelber Farbe. Das Silbersalz schwärzt sich bei gelindem Erwärmen.

Dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.COH$. *B.* Beim Behandeln von Resorecydaldehyd oder *o*-Methoxyl-*p*-Oxybenzaldehyd mit Kali und Methyljodid (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2370). Bei der Oxydation von Dimethyläther- α - oder β -Umbellsäure (CH_3O).

$C_6H_3C_2H_2CO_2H$ mit $KMnO_4$, in der Kälte (W. WILL, *B.* 16, 2117). — Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 68–69°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin.

Diäthyläther $C_4H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2C_6H_3CHO$. *B.* Beim Kochen von Resorecyaldehyd mit (2 Mol.) KOH , Aethyljodid und absolutem Alkohol (TIEMANN, LEWY). — Glänzende Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 71–72°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

2-Acetmethoxy-p-Oxybenzaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = C_2H_5O_2.C_6H_3(OCH_3).COH$. *B.* Durch Stehenlassen der Kaliverbindung des 4-Methyläthers $KO.C_6H_3(OCH_3).CHO$ mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid (TIEMANN, PARRISIUS). — Nadeln. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Durch direktes Behandeln von Methoxy-p-Oxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid erhält man das Triacetat $C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).CH(C_2H_3O_2)_2$.

Resorecyaldoxim $C_7H_7NO_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH:N.OH$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 191° (MARCUS, *B.* 24, 3651). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Resorecylsäurenitrildiäacetat.

3. 2,5-Phendiolmethylal, 2,5-(p)-Dioxybenzaldehyd, Gentisinaldehyd. *B.* Bei 6–8stündigem Erhitzen von 10 g Hydrochinon mit 100 g Chloroform und 550 ccm (18procentiger) Natronlauge im Wasserbade (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1986). Die Flüssigkeit wird mit H_2SO_4 angesäuert, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Man concentrirt den ätherischen Auszug durch Abdampfen und schüttelt ihn dann mit 100 ccm einer 25procentigen Lösung von $NaHSO_3$. Die Lösung des Disulfites wird mit H_2SO_4 und Aether behandelt und der freie Aldehyd abermals mit überschüssiger Natriumdisulfitlösung behandelt. Man entzieht Letzterer, durch Schütteln mit Aether, beigemengtes Hydrochinon und Harze und giebt dann H_2SO_4 und Aether hinzu. Der freie Aldehyd wird aus Benzol umkrystallisirt. — Glänzende, gelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroin. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien intensiv gelbroth gefärbt; mit Eisenchlorid entsteht eine bald verschwindende blaugüne Färbung. Mit H_2S und alkoholischer HCl , bei -20° , entsteht nur β -Trithiogentisinaldehyd. Liefert, beim Schmelzen mit (10 Thln.) KOH , Gentisinsäure.

Anilid $C_{13}H_{11}NO_2 = (HO)_2.C_6H_3.CH:N.C_6H_5$. *D.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Gentisinaldehyd und Anilin (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1987). — Rothe, flache Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rasch verschwindende, grüne Färbung.

5-Methyläther, m-Methoxysalicylaldehyd $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$. *D.* Durch Kochen von 7,5 g Hydrochinonmethyläther mit 75 g Chloroform und 750 ccm (18procentiger) Natronlauge (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1990). — Aromatisch riechendes, gelbes Oel. Erstarrt im Kältegemisch strahlig-krySTALLINISCH und schmilzt dann bei $+4^\circ$. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 247–248°. Färbt die Haut intensiv gelb. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in wässrigem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine beständige und charakteristische, blaugüne Färbung. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Wird von Salzsäure bei 150° in Methylchlorid und Gentisinaldehyd gespalten.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.C_6H_5$. *D.* Durch Erwärmen von (1 Thl.) des Aldehyds mit (0,62 Thln.) Anilin und Alkohol (TIEMANN, MÜLLER). — Flache, rothe Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 59°.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$. *B.* Aus m-Methoxysalicylaldehyd, CH_3J und $CH_3O.Na$ (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1986). Bei der Oxydation von 2,5-Dimethoxylzimmtsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (SCHNELL, *B.* 17, 1387). — *D.* Man löst 0,8 Thle. Natrium in einem Gemisch von Holzgeist und m-Methoxysalicylaldehyd, giebt 5 Thle. Methyljodid hinzu und kocht. Dann wird der Holzgeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt und das Destillat aus heißem Wasser umkrystallisirt (TIEMANN, MÜLLER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 51°. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 270°. Im trocknen Zustande geruchlos; beim Erwärmen der Lösungen entwickelt sich ein Geruch nach Kohlrüben. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Wird der ätherischen Lösung nicht durch verdünnte Kalilauge entzogen. (Unterschied vom Methoxysalicylaldehyd). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von Vitriolöl orangeroth gefärbt. Mit H_2S und alkoholischer HCl , in der Kälte, entstehen α - und β -Trithiodimethyläthergentisinaldehyd.

2-Acet-5-Methoxysalicylaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_5O_2).CHO$. *D.* Eine methylalkoholische Lösung von 2 Thln. 5-Methoxysalicylaldehyd und 0,6 Thln. NaOH wird zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit 1,5 Thln. Essigsäureanhydrid und absolutem Aether 4—5 Stunden stehen gelassen (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1995). — Nadeln. Schmelzp.: 63°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch Alkalien sehr leicht in Essigsäure und Methoxysalicylaldehyd zerlegt.

Triacetat $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_5O_2).CH(C_2H_5O_2)_2$. *D.* Durch Kochen von 2-Acetmethoxysalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid (T., M.). — Nadeln. Schmelzp.: 69—70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Vitriolöl orangeroth gefärbt.

5-Aethyläther. Aethoxysalicylaldehyd $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(OH).CHO$. *B.* Entsteht, wenn 15 Thle. $CHCl_3$ allmählich in eine 60° warme Lösung von 14 g Hydrochinonmonoäthyläther in 20 g NaHO und 30—35 Thln. H_2O eingetropfelt werden (HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 464). — Kurze, dicke, gelbe Prismen. Schmelzp.: 51,5°; Siedep.: 230°. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Wird von HCl oder HBr bei 200° nicht angegriffen, mit HJ tritt bei 200° Verkohlung ein. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxysalicylsäure. — Die Alkalisalze sind gelb. — $C_9H_{10}O_3.NaHSO_4$. Fettartiger Brei.

Diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CHO$. *D.* Durch Behandeln von 5-Aethoxysalicylaldehyd mit KOH, C_2H_5J und Alkohol (HANTZSCH). — Feine Nadelchen. Schmelzpunkt: 60°; Siedep.: 280—285°. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (Ag_2O); wird von Chromsäuremischung total verbrannt. Verdünnte Salpetersäure wirkt nitrend. Natriumamalgam wirkt nicht ein.

2-Acet-5-Aethoxysalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5O.C_6H_3(C_2H_5O_2).CHO$. *D.* Aus 5-Aethoxysalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid (HANTZSCH). — Nadeln. Schmelzp.: 69°. Siedet unter Zersetzung bei 285°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verliert leicht die Acetylgruppe: durch Vitriolöl schon bei gewöhnlicher Temperatur.

5-Aethoxynitrosalicylaldehyd $C_9H_9NO_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)(OH).CHO$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von Aethoxysalicylaldehyd mit rauchender Salpetersäure (HANTZSCH). — Dünne, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Nicht unzersetzt flüchtig. In heißem Wasser viel löslicher als Aethoxysalicylaldehyd.

Dibromveratrumaldehyd $(CH_3O)_2.C_6HBr_2.CHO$. *B.* Bei der Oxydation des Acetats des Dibrom Eugenolmethylätherdibromids $(CH_3O)_2.C_6HBr_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$ mit CrO_3 (+ Eisessig) (HELL, *B.* 28, 2087). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 122°.

β -Trithiogentisinaldehyd $C_{21}H_{14}S_3O_6 = [(OH)_2.C_6H_3.CHS]_3$. *B.* Beim Sättigen, bei -20°, der mit 2 cem alkoholischer HCl versetzten Lösung von 5 g Gentisinaldehyd in 20 cem Alkohol, mit H_2S (WÖRNER, *B.* 29, 148). Man versetzt, nach mehreren Stunden, mit (2 Vol.) $CHCl_3$ (oder Aceton). — Kleine Nadeln (aus Alkohol + $CHCl_3$). Krystallisirt, bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung, mit 2 Mol. $C_6H_5.OH$. Schmilzt bei 190°, unter theilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, fast unlöslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Wird von Jod (+ C_2H_5J) nicht verändert.

Trithiodimethyläthergentisinaldehyd $C_{27}H_{30}S_3O_6 = [(CH_3O)_2.C_6H_3.CHS]_3$.

a. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Sättigen, in der Kälte, mit H_2S der mit (1/4 Vol.) alkoholischer HCl versetzten 5procentigen Lösung von Dimethyläthergentisinaldehyd in Alkohol (WÖRNER, *B.* 29, 148). Man krystallisirt das getrocknete Produkt aus heißem Benzol um; beim Erkalten scheidet sich das β -Derivat aus. — Krystallpulver (aus heißem Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und $CHCl_3$, sehr schwer in Alkohol und Aether. Wird durch Jod in das β -Derivat übergeführt.

b. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (WÖRNER, *B.* 29, 149). Aus dem α -Derivat, mit Jod (W.). — Krystallisirt aus Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6 , in Nadelchen. Schmelzp.: 180°. Ziemlich schwer löslich in kaltem $CHCl_3$, fast unlöslich in Alkohol.

4. **3,4-Phendiolmethylal, (α -)o-Dioxybenzaldehyd, Protocatechualdehyd.** *B.* Beim Erhitzen von Dichlorpiperonal (aus Piperonal und PCl_5) mit Wasser auf 100° (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 148). $C_8H_4Cl_2O_3 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + CO_2 + 2HCl$. Beim Erhitzen von Piperonal mit sehr verdünnter Salzsäure auf 200° (FITTIG, REMSEN, *A.* 168, 97). $CH_3O_2.C_6H_3.CHO = (OH)_2.C_6H_3.CHO + C$. Beim Erhitzen von Opianisäure $(CH_3O)_2.C_6H_3(CHO).CO_2H$ mit verdünnter HCl auf 170° (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 792). Aus Vanillin und verdünnter Salzsäure bei 200° (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 620). Beim Behandeln von (1 Thl.) Brenzkatechin mit (10 Thln.) Chloroform und 60 Thln. 16procentiger

Natronlauge (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1269; TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2015). Entsteht, neben anderen Körpern, beim Schmelzen von Leucotin mit Aetzkali (JOBST, HESSE, *A.* 199, 44). — *D.* Man mischt 1 Thl. Piperonal mit $4\frac{2}{7}$ Thln. PbCl_2 , unter Abkühlen, erwärmt dann 4 Stunden auf 108° , lässt über Nacht stehen, gießt hierauf 54 Thle. Wasser hinzu, lässt 6 Stunden stehen und kocht dann $2\frac{1}{2}$ Stunden lang. Man schüttelt endlich mit Aether aus, welcher den Protokatechualdehyd aufnimmt (WEGSCHEIDER, *M.* 14, 382). — Flache Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (F., R.); $153\text{--}154^\circ$ (W.). Löst sich in 20 Thln. kalten Wassers. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in heissem Toluol, fast gar nicht in kaltem. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün; auf Zusatz von Soda geht die Färbung in Violett und dann in Roth über. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure über. — $\text{Pb.C}_7\text{H}_4\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$. Hellgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen mit Bleizucker. Bleiessig erzeugt einen hellgelben Niederschlag $\text{Pb.C}_7\text{H}_4\text{O}_8 + \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (W.).

Methyläther $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CHO}$. a. 3-Methyläther, Vanillin. *V.* Bildet den krystallinischen Überzug der Vanille (der Früchte von *Vanilla planifolia*) (GOBLEY, *J.* 1858, 534; STOKKEBYE, *J.* 1864, 612). In dem Siam-Benzoëharz (JANNASCH, RUMP, *B.* 11, 1635). Findet sich in sehr kleiner Menge in manchen Röhrenrohrzuckern (SCHEIBLER, *B.* 13, 335; LIPPMANN, *B.* 13, 662). Findet sich, in kleiner Menge, sehr allgemein verbreitet, in der Holzsubstanz der Pflanzen (SINGER, *M.* 3, 409). In den Blüten von *Nigritella suaveolens* (Lauterbrunner Thal) (LIPPMANN, *B.* 27, 3409). — *B.* Bei der Oxydation von Coniferin oder Coniferylalkohol mit Chromsäuregarnisch (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 613). Beim Glühen von vanillinsäurem Calcium mit Calciumformiat (TIEMANN, *B.* 18, 1124). Beim Behandeln von Vanillinsäure mit CHCl_3 und Kalilauge (MENDELSSOHN, TIEMANN, *B.* 9, 1280). Beim Behandeln von Guajakol $\text{OH.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$ mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, *B.* 9, 424), neben *m*-Methoxysalicylaldehyd $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CHO}$ (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2023). Bei der Oxydation von Eugenol mit alkalischer Chamäleonlösung (ERLENMEYER, *B.* 9, 273). Acetvanillin entsteht, neben Acetvanillinsäure, bei der Oxydation von Acetegenol u. s. w. (s. Acetvanillinsäure). Glykovanillin $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8$ zerfällt, beim Behandeln mit Emulsin oder mit verdünnten Säuren, in Glykose und Vanillin (TIEMANN, *B.* 18, 1597). Aus *p*-Nitro-*m*-Oxybenzaldehydmethyläther $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2).\text{CHO}$ durch Austausch der Nitrogruppe gegen OH (ULRICH, *B.* 18, 2573). Bei der Oxydation von Olivil mit alkalischer Chamäleonlösung (SCHNEIDER, *J.* 1885, 2039). — *D.* Das Vanillin wird aus der Vanille u. s. w. durch Alkohol und Aether ausgezogen. Zur Reinigung krystallisiert man es aus Ligroin (Siedep.: 90°) um. Es ist darin, in der Kälte, fast unlöslich, dagegen reichlich löslich bei Siedehitze (JANNASCH, RUMP).

Quantitative Bestimmung in der Vanille. In einer Stöpselflasche bleiben 30–50 g fein zerschnittene Vanille mit $1\text{--}1\frac{1}{2}$ l Aether stehen, dann wird der Rückstand noch einmal mit 800–1000 ccm extrahirt, der Aether durch ein Filter abgezogen und der Rückstand ein drittes Mal mit 500–600 ccm Aether extrahirt. Jetzt bringt man die Vanille auf's Filter, wäscht sie mit Aether aus und destillirt den Aether bis auf 150 bis 200 ccm ab. Den Rückstand schüttelt man 10–20 Minuten lang mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Theile Wasser und gesättigter Natriumdisulfitlösung, gießt die Disulfitlösung ab und schüttelt nochmals mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Disulfitlösung. Alle Disulfitlösung wird nun mit 180–200 ccm reinen Aethers ausgeschüttelt und dann in einem passenden Gefäß durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (auf 100 ccm Disulfitlösung 150 ccm Schwefelsäure, bestehend aus 3 Vol. H_2SO_4 und 5 Vol. H_2O) zerlegt. Man schüttelt sie dann 3–4 mal mit je 400–500 ccm Aether aus, verdunstet den Aether bei höchstens $50\text{--}60^\circ$ und wägt den Rückstand, nach dem Trocknen über Schwefelsäure (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 8, 1118). — Vanille enthält $1\frac{1}{2}\text{--}2\frac{1}{2}\%$ Vanillin. Außer dem Vanillin kommen keine Riechstoffe in der Vanille vor (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 9, 1287).

Konstitution des Vanillins. Da Vanillin aus Brenzkatechinmonomethyläther entsteht, so muss ihm die Konstitution $\text{CHO}:\text{OH}:\text{OCH}_3 = 1:2:3$ oder $1:4:5$ zukommen, weil die eintretende CHO-Gruppe sich zum Hydroxyl in *o*- oder *p*-Stellung begiebt. Die Formel $\text{CHO}:\text{OH}:\text{OCH}_3 = 1:2:3$ ist unmöglich, weil beim Schmelzen des Vanillins mit KOH keine *v*-Dioxybenzoësäure ($\text{CO}_2\text{H}:\text{OH}:\text{OH} = 1:2:3$) entsteht, sondern Protokatechusäure ($\text{CO}_2\text{H}:\text{OH}:\text{OH} = 1:3:4$). Daher ist im Vanillin $\text{COH}:\text{OH}:\text{OCH}_3 = 1:4:5$. Hierbei stimmt überein, dass das Vanillin sich durchaus analog dem *p*-Oxybenzaldehyd verhält.

Monokline Nadeln (SCHADWELL, *J.* 1881, 602). Riecht und schmeckt sehr stark nach Vanille. Schmelzp.: $80\text{--}81^\circ$ (CARLES, *Bl.* 17, 2). Siedet, im Kohlensäurestrom, unzersetzt bei 285° . Lösungswärme in $\text{H}_2\text{O} = -5,2$ Cal.; Neutralisationswärme durch Natron = 9,26 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 186). Mol.-Verbrennungswärme = 914,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). 1 g löst sich in 90–100 ccm Wasser bei 14° und in 20 ccm bei

75–80° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 211). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2 . Bei der Destillation an der Luft wird viel Brenzkatechin gebildet. Sublimirt unzersetzt. Reagirt sauer; zerlegt Carbonate und verbindet sich mit Basen. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; beim Kochen mit Eisenchloridlösung wird Dehydrodivanillin (CH_8O_2), $C_{12}H_4(OH)_2(COH)_2$ gebildet. Wird von concentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Oxydirt sich an feuchter Luft langsam zu Vanillinsäure $C_8H_8O_4$. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°, in Methylchlorid und Protokatechualdehyd. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure über. Beim Behandeln einer alkoholischen Vanillinlösung mit Natriumamalgam entstehen Vanillylalkohol $C_8H_{10}O_3$ und Hydrovanilloin. Beim Erhitzen von Vanillinnatrium mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Acetvanillin und Vanillecumarin $C_{10}H_8O_8$ (Ferulasäureanhydrid). Mit H_2S (und alkoholischer HCl) entsteht nur β -Trithiovanillin. Vanillin liefert mit Alkalidisulfiten vermuthlich sehr leicht lösliche Doppelsalze; wenigstens wird einer ätherischen Vanillinlösung durch Alkalidisulfit alles Vanillin entzogen. — Kaninchen sterben beim Eingeben von 13 g Vanillin; Vanillin, innerlich eingenommen, wird zu Vanillinsäure oxydirt und geht in den Harn, größtentheils als Aethersäure, über (PREUSSE, *H.* 4, 209).

Salze: CARLES; TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 614. — Das Natriumsalz krystallisirt (aus Alkohol) in Nadeln; es ist wenig löslich in concentrirter Natronlauge. — $Mg(C_8H_7O_3)_2$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Baryumsalz wird als Pulver gefällt. — $Zn(C_8H_7O_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag (C.). — Pb.Ä. Niederschlag; krystallisirt aus der Lösung in heissem Wasser in Schuppen.

p-Oxy-m-Methoxybenzyliden-o-o-Aminobenzylalkohol, Vanilliden-o-Aminobenzylalkohol $C_{15}H_{15}NO_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$. Große Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2972). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Bromvanillin $C_8H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_4Br(OH).CHO$. *B.* Bei Versetzen einer wässrigen Vanillinlösung mit Brom (CARLES; TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 615). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 160–161°. Geruchlos. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Jodvanillin $C_8H_7JO_3 = CH_3O.C_6H_4J(OH).CHO$. *B.* Beim Erwärmen von Vanillin mit alkoholischer Jodlösung (CARLES). — Nadeln. Schmelzp.: 174°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Dijodvanillin $C_8H_6J_2O_3$. *B.* Aus Vanillin und überschüssigem (alkoholischem) Jod (CARLES). — Krystalle. Unlöslich in $CHCl_3$, löslich in Alkohol und Aether.

b. 4-Methyläther, Isovanillin. *B.* Das Acetylderivat entsteht durch Oxydation von Acetylisoferulasäure $C_9H_9O_2.C_6H_3(OCH_3).C_8H_3O_2$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 968). Bei dreistündigem Erhitzen eines Gemenges von 4 g Opiansäure ($CH_3O_2.C_6H_4(CHO).CO_2H$, 30 cem Wasser und 8 cem Salzsäure (spec. Gew. = 1,196) auf 160 bis 170° (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 791). Die ausgeschiedenen Krystalle löst man in heissem Wasser. — Glasglänzende, monokline Säulen oder Tafeln (aus Wasser). Erweicht bei 115° und schmilzt bei 116–117°. Spec. Gew. = 1,196 (WEGSCHEIDER, *M.* 14, 383). In der Kälte geruchlos; riecht in der Wärme nach Vanille und Anisöl. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Wenig mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Essigäther; wenig löslich in Ligroin und CS_2 . Leicht löslich in NH_3 und besonders in Kali, wenig in Soda. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Bildet mit Alkalidisulfiten lösliche Additionsprodukte. Reducirt ammoniakalische Silberlösung nur in der Wärme.

Dimethyläther, Vanillinmethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$. *B.* Beim Kochen von Vanillinkalium mit Methyljodid und Holzgeist (TIEMANN, *B.* 8, 1135). Beim Glühen von opiansaurem Natrium $(CH_3O)_2.C_6H_3(CHO)(CO_2H)$ mit Natronkalk (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 808). — Nadeln. Schmelzp.: 42–43° (TIEMANN, *B.* 11, 663); Siedep.: 280–285° (B., W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Riecht deutlich nach Vanille.

3-Methyl-4-Aethyläther, Vanillinäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_5O).CHO$. *B.* Beim Kochen von Vanillinkalium mit Aethyljodid und absolutem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1120). — Prismen. Schmelzp.: 64–65°. Sublimirt unzersetzt. Sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Vanillin-2-4-Dinitrophenyläther $C_{14}H_{10}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_3(CHO).O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Isocugenyldinitrophenyläther (EINHORN, FREY, *B.* 27, 2455). Beim Eintragen von (1 Mol.) alkoholischem Kali in eine erwärmte, alkoholische Lösung von (1 Mol.) Vanillin und (1 Mol.) Chlor-2,4-Dinitrobenzol (E., F.). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 131°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin.

Pikrylvanillin $C_{14}H_9N_3O_9 = CHO.C_6H_3(OCH_3).O.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Oxydiren von (4 g) Isoeugenolpikryläther, gelöst in Eisessig, mit (2,7 g) Chromsäure (EINHORN, FREY, *B.* 27, 2459). Aus Vanillin, Pikrylchlorid und KOH, in alkoholischer Lösung (E., F.). — Große Tafeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzpt.: 114—116°. Mit Phenylhydrazin entsteht sofort Phenylhydrazinpikrat.

Trithiovanillin $C_9H_2S_3O_6 = [CH_2O.C_6H_8(OH).CHS]_3$. *B.* Beim Sättigen der, mit (3—5%) alkoholischer HCl versetzen, Lösung von Vanillin in Alkohol, mit H_2S (WÖRNER, *B.* 29, 143). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Krystallisirt, aus Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6 . Schmilzt bei 235—237°, unter Rothbraunfärbung. Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig. Wird von Jod nicht verändert.

Trithiomethyläthervanillin $C_{27}H_{30}S_3O_6 = [(CH_3O)_2.C_6H_3.CHS]_3$. a. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Sättigen, bei -15 bis -20° , der mit 10 cem alkoholischer HCl versetzten Lösung von 5 g Vanillinmethyläther in 10 cem Alkohol (WÖRNER, *B.* 29, 145). Das nach einigen Stunden abfiltrirt und getrocknete Produkt wird mit kaltem Benzol behandelt, wobei nur das α -Derivat gelöst wird. — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Schmelzpt.: 168°. Aeuferst leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol. Geht, mit Jod (+ Benzol), in das β -Derivat über.

b. β -Derivat $C_{27}H_{30}S_3O_6$. *B.* Siehe das α -Derivat (WÖRNER, *B.* 29, 146). Aus dem α -Derivat, gelöst in Benzol, und wenig Jod (W.). — Krystallisirt (aus Benzol), mit 2 Mol. C_6H_6 , in Nadeln. Krystallisirt, aus Thiophen, mit 2 Mol. Thiophen. Schmelzpt.: 220°.

Protokatechualdehydmethylenäther, Piperonal $C_8H_6O_3 = CH_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix} C_6H_3.CHO$.

B. Bei der Oxydation von Piperinsäure mit Chamäleonlösung (FRITZ, MIELCK, *A.* 152, 35). $CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_4.CO_2H + O_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHO + 2CO_2 + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) + H_2O . Aus Protokatechualdehyd, KHO, Holzgeist und CH_3J_2 (WEGSCHEIDER, *M.* 14, 388). Das Benzylaminderivat entsteht aus Isosafrolnitrosit und Benzylamin (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [1] 11). — *D.* Man löst 1 Thl. piperinsaures Kalium in 40 Thln. heißem Wasser und fügt, unter beständigem Umrühren, langsam eine Lösung von 2 Thln. $KMnO_4$ in 40 Thln. Wasser hinzu. Der Niederschlag wird abfiltrirt, anhaltend mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat destillirt. Das erste Destillat scheidet nach 24stündigem Stehen, in der Kälte, einen Theil Piperonal ab. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der wässerigen Destillate mit Aether. — Zolllange, glänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzpt.: 37°; Siedep.: 263°; 171° bei 50 mm. (Wird als „künstliches Heliotropin“ in der Parfümerie benutzt). Mol.-Verbrennungswärme = 870,6 Cal. (STOJMAN, *Ph. Ch.* 10, 415). Löslich in 500—600 Thln. kaltem Wasser, leicht in Alkohol. In jedem Verhältnis löslich in Aether und in heißem Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Natronlaue unverändert, wird aber beim Kochen mit alkoholischem Kali zur Piperonylsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°, in Protokatechualdehyd und Kohle. Mit PCl_5 entsteht zunächst Piperonalchlorid $C_8H_6O_2.Cl_2$ und dann Dichlorpiperonalchlorid $C_8H_4Cl_2O_2.Cl_2$. Mit H_2S und alkoholischer HCl entstehen α - und β -Tri-thiopiperonal. Verhält sich im Allgemeinen wie Benzaldehyd: Natriumamalgam erzeugt Piperonylalkohol $C_8H_8O_3$ und zwei isomere Hydropiperone $C_{16}H_{14}O_6$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht die Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_6$; in Gegenwart von etwas Blausäure erhält man eine isomere Verbindung. Verbindet sich mit Anilin zu dem Anilid $C_{14}H_{11}NO_2$.

Piperonal liefert mit $NaHSO_3$ eine in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirende Verbindung, die bei 100° unverändert bleibt und sich in Wasser und Alkohol wenig löst.

Piperonalphenylmerkaptal $C_{20}H_{16}O_2S_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH(S.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol. Piperonal und 2 Mol. Thiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 886). — Krystalle (aus Aceton). Schmelzpt.: 48°.

Piperonalhydrocyanid $C_8H_6O_3.CNH$ (?). *B.* Bei sechsständigem Digeriren von 5 Thln. Piperonal mit 5,3 Thln. Blausäure (von 17%) bei 60—70° (LORENZ, *B.* 14, 793). — Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak, das Nitril des Methylendioxyphenylglycins $C_9H_8N_2O_2$ und, beim Kochen mit Salzsäure, Methylätherdioxymandelsäure $C_9H_8O_5$.

Piperonalchlorid $C_8H_6O_2.Cl_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHCl_2$. *B.* Aus Piperonal und PCl_5 (FRITZ, REMSEN, *A.* 159, 144). — Flüssig. Siedet nicht ohne Zersetzung bei 230—240°. Zerfällt mit Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HCl und Piperonal.

Dichlorpiperonal $C_8H_4Cl_2O_3 = CCl_2.O_2.C_6H_3.CHO$. *B.* Das Chlorid dieses Körpers $C_8H_4Cl_2O_2.Cl_2 = CCl_2.O_2.C_6H_3.CHCl_2$ entsteht beim Erwärmen von Piperonal mit (3 Mol.) PCl_5 (FRITZ, REMSEN). Es ist ein Oel, das sich beim Siedepunkt (280°) größtentheils zersetzt. Mit kaltem Wasser setzt es sich sofort um in HCl und Dichlorpipe-

ronal. Dieses krystallisirt aus Toluol in Nadeln, die bei 90° schmelzen. Mit Wasser bildet es ein Hydrat $C_8H_4Cl_2O_3 + H_2O$ (?), das über Schwefelsäure langsam das Wasser verliert. Erwärmt man es mit Wasser, so zerfällt es in Salzsäure, CO_2 und Protocatechualdehyd. $CCl_2 \cdot O_3 \cdot C_6H_3 \cdot CHO + 2H_2O = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHO + 2HCl + CO_2$.

Brompiperonal $C_8H_5BrO_3 = CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br \cdot CHO$. *B.* Man verreibt Piperinsäure mit (2–3 Mol.) Brom und etwas Wasser und destillirt das Produkt mit Sodalösung (FIRTH, MIELCK). Aus Piperonal, gelöst in CS_2 mit etwas über 2 At. Brom (und etwas Jod) (OELKER, *B.* 24, 2593). — Lange Nadeln (aus Alkohol); Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 129° . Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol oder Benzol, wenig in kaltem Alkohol. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Natriumamalgam zu Piperonal reducirt.

6-Nitropiperonal $C_8H_5NO_6 = CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2) \cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von Piperonal mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (FIRTH, REMSEN, *A.* 159, 134). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $95,5^\circ$. Sublimirbar. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (das rohe Nitropiperonal verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol. Mit $Su +$ Eisessig entsteht Dioxyanthranilmethylenäther.

Bromnitropiperonal $C_8H_4BrNO_5 = CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2) \cdot Br \cdot CHO$. *B.* Aus Brompiperonal, gelöst in Eisessig und einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) bei höchstens 50° (OELKER, *B.* 24, 2593). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90° . Leicht löslich.

Bromdinitropiperonal $C_8H_3BrN_2O_7 = CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot Br \cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen von Brompiperonal in kleinen Portionen, in stark gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (OELKER, *B.* 25, 2594). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173° . Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Trithiopiperonal $C_{24}H_{18}S_3O_6 = (CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHS)_3$. *a.* α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Sättigen der, mit (30 cem) alkoholischer HCl versetzten und auf -15° abgekühlten, Lösung von (10 g) Piperonal in (70 cem) Alkohol (WÜRNER, *B.* 29, 146). Man extrahirt das nach mehreren Stunden abfiltrirte, mit Alkohol gewaschene und getrocknete Produkt mit lauwarmem Benzol, wobei fast nur α -Derivat gelöst wird. — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 183° . Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Geht, mit Jod (+ Benzol), in das β -Derivat über.

b. β -Derivat $C_{24}H_{18}S_3O_6$. *B.* Siehe das α -Derivat (WÜRNER). Aus dem α -Derivat, gelöst in Benzol, und etwas Jod (W.). — Krystallisirt (aus Benzol) mit 2 Mol. C_6H_6 , in Nadeln. Schmilzt bei 236° , unter Rothfärbung. Schwerer löslich in Alkohol u. s. w., als das α -Derivat.

Piperonal und Basen (LORENZ, *B.* 14, 791). **Verbindung** $C_{24}H_{18}N_2O_6$. *B.* Beim Digeriren von Piperonal mit gesättigter, alkoholischer Ammoniaklösung bei $60-70^\circ$, zuletzt unter Zusatz von etwas Aether. — Große Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 172° . Unlöslich in Wasser und Aether. Unlöslich in Salzsäure; scheidet, beim Erwärmen mit Essigsäure, Piperonal ab.

Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_6$. *B.* Beim Digeriren von Piperonal mit alkoholischem Ammoniak, in Gegenwart von etwas Blausäure. $3C_8H_6O_3 + 2NH_3 = C_{24}H_{18}N_2O_6 + 3H_2O$. — Schiefe Prismen. Schmelzp.: 213° . Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Indifferent.

Piperonalanilid $C_{14}H_{11}NO_2 = CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen gleicher Moleküle Piperonal und Anilin. — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 65° .

Piperonalacetalamin $C_{14}H_{19}NO_4 = CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: $238,5^\circ$ bei 50 mm; spec. Gew. = 1,1106 bei $20^\circ/4^\circ$; $n_D = 1,5283$ (FRITSCH, *A.* 186, 7). Beim Behandeln mit konc. HCl entsteht Hydrohydrastinin.

Piperonyliden-o-Aminobenzylalkohol $C_{15}H_{13}NO_3 = CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 78° (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2972). Leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol.

Hydropiperoin $C_{16}H_{14}O_6 = CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O_2 \cdot CH_2$. *B.* Entsteht, neben Piperonylalkohol $C_8H_6O_3$ und Isohydropiperoin, beim Behandeln von Piperonal mit siedendem Wasser und Natriumamalgam (FIRTH, REMSEN, *A.* 159, 130). — *D.* Die beiden Hydropiperoinen scheiden sich, beim Erkalten der alkalischen Flüssigkeiten, allein aus. Man trennt sie durch Behandeln mit wenig Alkohol in gelinder Wärme, wobei nur Isohydropiperoin in Lösung geht. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202° .

Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit konzentrierter, wässriger Kalilauge. Wird von starker Salpetersäure in Nitropiperonal übergeführt.

Chlorid $C_{16}H_{12}O_4Cl_2$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von Hydropiperoin mit Acetylchlorid (F., R.). — Undeutlich krystallinische Masse. Schmelzp.: 198°. Fast unlöslich in siedendem Wasser oder Alkohol.

Isohydropiperoin $C_{16}H_{14}O_6$. *B.* Siehe Hydropiperoin (FITTIG, REMSEN). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°; die einmal geschmolzene und erstarrte Substanz schmilzt bei 132°. Nicht sublimierbar. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, in jedem Verhältniss in heissem. Löst sich leicht in Acetylchlorid (Hydropiperoin nicht) und liefert nach einiger Zeit dasselbe Chlorid $C_{16}H_{12}O_4Cl_2$ wie Hydropiperoin. Wird von konzentrierter Salpetersäure in Nitropiperonal übergeführt.

Acetvanillin $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$. *B.* Bei längerem Stehen von bei 100° getrocknetem Vanillinatrium $C_8H_7O_3.Na$ mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 647). — Grobse, platte Nadeln. Schmelzp.: 77°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Essigsäures Acetvanillin $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Acetvanillin, bei mehrstündigem Erhitzen von Vanillin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1143). Man fällt das Produkt mit Wasser, löst den Niederschlag in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfitlösung, wodurch Vanillin und Acetvanillin entfernt werden. — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 88—89°. Riecht nicht nach Vanille.

Vanillinoxysäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3O.C_6H_3(O.CH_2.CO_2H).CHO$. *B.* Man schmilzt Vanillin mit 1 Mol. Chloressigsäure zusammen und erhitzt das Gemenge mit überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) 4 Stunden lang auf dem Wasserbade (ELKAN, *B.* 19, 3055). Bei allmählichem Eintragen von 21,1 g $KMnO_4$, gelöst in 525 g Wasser und 16 g Essigsäure (von 50%), in die Lösung von 21,6 g Isoeugenollessigsäure in 200 g Wasser und 4 g $NaOH$ (GASSMANN, KRAFFT, *B.* 28, 1871). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroin und in heissem Wasser. — Das Kupfersalz ist in Wasser leicht löslich. — Äg.Ä. Niederschlag.

Vanillinbenzoat $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_3(O.C_7H_5O).CHO$. Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 75° (WÖRNER, *B.* 29, 144). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

Trithiobenzoylvanillin $C_{45}H_{36}S_3O_9 = [CH_3O.C_6H_3(O.C_7H_5O).CHS]_3$. *B.* Beim Schütteln von (1 Mol.) Trithiovanillin, gelöst in überschüssiger Natronlauge (von 10%), mit (1 Mol.) Benzoylchlorid (WÖRNER). Beim Einleiten von H_2S in die Lösung von Vanillinbenzoat in alkoholischer Salzsäure (W.). — Nadelchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, sehr wenig in Alkohol und Aether.

Vanillinaldoxim $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.OH$. Schmelzp.: 117° (LACH, *B.* 16, 1787; MARCUS, *B.* 24, 3654); 121—122° (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1664). Riecht aromatisch. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Vanillinsäurenitrilacetat.

Piperonaloxim $C_8H_9NO_3 = CH_2O_2.C_6H_3.CH:N.OH$. a. Antiderivat. Schmelzp.: 104° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 526; vgl. MARCUS, *B.* 24, 3656); 110—112° (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [1] 11).

b. Synderivat. Schmelzp.: 146°. — Das Acetat schmilzt bei 99° (HANTZSCH).

Brompiperonaloxim $C_8H_6BrNO_3 = CH_2O_2.C_6H_2Br.CH:N.OH$. Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (OELKER, *B.* 24, 2593). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

6-Nitropiperonaloxim $C_8H_5N_2O_6 = CH_2O_2.C_6H_2(NO_2).CH:N.OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° (HABER, *B.* 24, 625).

6-Aminopiperonaloxim $C_8H_8N_2O_3 = CH_2O_2.C_6H_2(NH_2).CH:N.OH$. *B.* Aus 6-Nitropiperonaloxim mit Schwefelammonium (HABER, *B.* 24, 625). — Blättrige Krystallmasse. Schmelzp.: 175,5°.

Diacetylderivat $C_{12}H_{17}N_2O_6 = C_8H_6N_2O_3(C_2H_3O)_2$. Krystallwarzen. Schmelzp.: 188° (HABER, *B.* 24, 626).

2. Aldehyde $C_8H_8O_3$.

1. **Methylphenliol(3,5)-Methylal(2), Orcylaldehyd** $CH_3.C_6H_3(OH)_2.CHO$. *B.* Entsteht, neben zwei isomeren Aldehyden $C_8H_8O_4$ (α - und β -Orcendialdehyd), beim Behandeln von 5 Thln. Orcin mit 40–50 Thln. KOH, gelöst in 200–250 Thln. heissen Wassers, und 20–24 Thln. Chloroform (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* 12, 999). Homoumbelliferon (s. Bd. II, S. 1781) zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Orcylaldehyd und Essigsäure (PECHMANN, WELSCH, *B.* 17, 1650). — Man säuert das Produkt mit Schwefelsäure an und destillirt mit Wasser, wobei nur α -Orcendialdehyd entweicht. Den Rückstand schüttelt man mit Aether aus und behandelt den ätherischen Auszug mit Natriumdisulfatlösung. Dadurch wird β -Orcendialdehyd entfernt. Man verdunstet den Aether, löst den Rückstand in Natronlauge, fällt mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag erst aus Benzol und dann aus Wasser um. — Nadeln. Schmelztp.: 177–178°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, heissem Benzol und siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = (OH)_2.C_6H_3(CH_3).CH:N.C_6H_5$. Große, gelbe Prismen. Schmelzpunkt: 125–126° (TIEMANN, HELKENBERG). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

2. **Methylphenliol(4,5)-Methylal(3), m-Homo-o-Salicylaldehyd** $CH_3.C_6H_3(OH)_2.CHO$. **5-Methyläther** $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH)(CH_3).CHO$. *B.* Aus Kresol $CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH$, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2026). — Gelbes Öl. Siedet bei Luftabschluss unzersetzt bei 270–275°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Färbt die Haut gelb.

3. 2-Aethylphenliol(4,5)-Methylal(I) $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5.C_6H_3(OH)_2.CHO$.

Hydrastinin $C_{11}H_{13}NO_8 = CH_2 \langle O \rangle C_6H_3(CHO).CH_2.CH_2.NH(CH_3)$. *B.* Entsteht, neben Opianensäure, beim Erwärmen von je 10 g Hydrastin mit 500 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) und 25 ccm Wasser auf 50–60° (FREUND, WILL, *B.* 19, 2800; 20, 90) oder mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 (SCHMIDT, WILHELM, *Privatmitth.*), $C_{21}H_{21}NO_6 + O = C_{11}H_{11}NO_2 + C_{10}H_{10}O_5$. — Wenn die Lösung durch NH_3 nicht mehr gefällt wird, so übersättigt man sie mit starker Kalilauge und krystallisirt den auf Thonplatten getrockneten Niederschlag aus Ligroin um. — Nadeln (aus Ligroin). Schmelztp.: 116–117°. Aufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in heissem Wasser. Zersetzt sich etwas beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Essigäther. Die wässrige Lösung schmeckt intensiv bitter und reagirt stark alkalisch. Wird, aus saurer Lösung, durch Kali, nicht aber durch NH_3 oder Na_2CO_3 , gefällt. Wird von Zink und Salzsäure zu Hydrohydrastinin reducirt. Hydrastinin zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Hydrohydrastinin und Oxyhydrastinin. Wird von $KMnO_4$ zu Oxyhydrastinin, dann zu Hydrastininsäure oxydirt. Mit verd. HNO_3 entsteht Apophyllensäure. Verbindet sich mit CH_3J zu der Verbindung $C_{18}H_{19}NO_3J$; in Gegenwart von Holzgeist entsteht aber eine isomere Verbindung. — $C_{11}H_{11}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 212°. Leicht löslich in Wasser; die Lösung schmeckt sehr bitter und ist optisch inaktiv. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rothe Nadeln. — $C_{11}H_{11}NO_2.HJ.J_2$. Braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 132–134° (FREUND, *B.* 22, 457). — $C_{11}H_{11}NO_2.H_2SO_4$. Krystalle, die grün fluoresciren. Leicht löslich. Zersetzt sich gegen 216°. — $(C_{11}H_{11}NO_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Schwer löslicher Niederschlag, der aus heissem Wasser in feinen, goldgelben Nadeln krystallisirt. Zersetzt sich bei 175° unter Gasentwicklung.

Oxim $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_{10}H_{12}NO_2.CH:N.OH$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 145 bis 146° (FREUND, *B.* 22, 458). — $C_{11}H_{14}N_2O_3.HCl$. Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{14}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Monoacetylhydrastininnoxim $C_{15}H_{16}N_2O_4 + 2H_2O = C_{11}H_{13}N_2O_3(C_2H_5O) + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Diacetylhydrastininnoxim mit verd. Natronlauge (FREUND, *B.* 22, 1157). Man neutralisirt die Lösung durch HCl. — Schmelztp.: 90°. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 139–140°. Löslich in Alkalien und Salzsäure.

Diacetylhydrastininnoxim $C_{15}H_{18}N_2O_5 = (C_2H_5O)_2N.C_{10}H_{11}O_2.CH:N(O.C_2H_5O)$. Blättchen. Schmelztp.: 121–122° (FREUND, *B.* 22, 1156). Leicht löslich in Salzsäure.

Jodmethylat (Trimethylhydrastylammoniumjodid) $C_{13}H_{18}NJO_3 = CHO.C_6H_3O_2.N(CH_3)_3.J$. *B.* Aus Hydrastinin und CH_3J (FREUND, *B.* 22, 2330). — Nadeln. Schmelztp.: 267°. Zerfällt, beim Erwärmen auf Kalilauge, in Trimethylamin, KJ und Hydrastal $CHO.C_6H_7O_2$. — $(C_{18}H_{18}NO_2Cl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Oxim $C_{13}H_{19}N_3JO_3 = OH.N:CH.C_9H_8O_2.N(CH_3)_3J$. Glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 250° (FREUND, B. 22, 2331). Leicht löslich in Alkalien.

Hydrastininmethinmethyljodid $C_{13}H_8NJO_3$. B. Aus Hydrastinin und CH_3J , in Gegenwart von Holzgeist (FREUND, B. 22, 2337). — Krystalle. Schmelzp.: $230-232^\circ$. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge. — $(C_{13}H_{18}NO_3Cl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch.

Acetylhydrastinin $C_{13}H_{15}NO_4 = C_{10}H_9O_3N(CH_3).C_2H_3O$. B. Aus Hydrastinin, gelöst in Benzol, und Essigsäureanhydrid (FREUND, A. 271, 388). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105° .

Methylphenylhydrastylthioharnstoff $C_{18}H_{18}N_2O_3S = C_{10}H_9O_3.N(CH_3).CS.NH.C_6H_5$. B. Aus Hydrastinin und Phenylsenföhl (FREUND, A. 271, 390). — Schmelzp.: 126° .

Benzoylhydrastinin $C_{18}H_{17}NO_4 = C_{10}H_9O_3.N(CH_3).C_7H_5O$. Schmelzp.: $98-99^\circ$ (FR., A. 271, 387).

Oxim $C_{18}H_{18}N_2O_4 = C_7H_4O_2(CH:NOH).C_2H_4.N(CH_3).C_7H_5O$. Schmelzp.: 146° (FR.).

Benzoyloxyhydrastininhydrat $C_{18}H_{17}NO_5 = C_7H_4O_2.(CO_2H).C_2H_4.N(CH_3).C_7H_5O$. B. Aus Benzoylhydrastinin und alkalischer Chamäleonlösung (FR., A. 271, 387). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: $169-170^\circ$.

Dibromhydrastinin $C_{11}H_9Br_2NO_2$. B. Bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf eine wässrige Lösung von Hydrohydrastinin (FREUND, B. 22, 488). Man zerlegt das gebildete Salz durch Alkalien. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125° .

B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_3$ bis $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. Aldehyde $C_8H_6O_3 = OH.C_6H_3(CHO)_2$.

1. *4-Phenyloläthylonal* $OH.C_6H_4.CO.CHO$. *p-Aethoxyphenylglyoxal* $C_{10}H_{12}O_4 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH(OH)_2$. B. Beim Erhitzen des Acetylderivates des Isonitroso-p-Acetylphenoläthyläthers mit Wasser (SÖDERBAUM, *Privatmitth.*). — Nadeln. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 98° . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Monoxim $C_9H_5O.C_6H_4.CO.CH:N.OH =$ Isonitroso-p-Acetylphenoläthyläther (s. d.).

Dioxim $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C(N.OH).CH:N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 170 bis 171° (SÖDERBAUM). Schwer löslich in Benzol, sehr leicht in abs. Alkohol.

2. *2-Phenoldimethylal(1,3)*, (*v*) β -*Oxyisophtalaldehyd*. B. Entsteht, neben (α -)Oxyisophtalaldehyd, beim Kochen von Salicylaldehyd mit $CHCl_3$ und Natronlauge (VOSWINCKEL). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 88° . Leicht löslich in Ligroin (Trennung von α -Oxyisophtalaldehyd). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

3. *4-Phenoldimethylal(1,3)*, (α -)Oxyisophtalaldehyd. B. Beim Kochen von Salicylaldehyd oder p-Oxybenzaldehyd mit $CHCl_3$ und Natronlauge (VOSWINCKEL, B. 15, 2022). $C_7H_6O_2 + CHCl_3 + 3NaOH = C_8H_6O_3 + 3NaCl + 2H_2O$. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 108° . Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwerer in Alkohol, schwer in siedendem Wasser; fast unlöslich in Ligroin. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, α -Oxyisophtalsäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

2. Aldehyde $C_9H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CHO$.

1. *3,4-Phendiolpropenylal*, *Ferulaaldehyd* $C_{10}H_{10}O_3 = (CH_3O.OH).C_6H_3.C_2H_3O.CHO$. B. Bei 3tägigem Stehen bei $30-40^\circ$ von Glykoferulaaldehyd (s. u.) mit Wasser und 2–5% Emulsion (TREMANN, B. 18, 3484). Man zieht den gebildeten Ferulaaldehyd mit Aether aus, bindet ihn an $NaHSO_3$, wäscht das Bisulfitdoppelsalz mit Alkohol und zerlegt es durch verdünnte H_2SO_4 . Der freie Aldehyd wird in Benzol gelöst und durch Ligroin ausgefällt. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 84° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; beim Kochen mit Eisenchlorid tritt starker Vanillengeruch auf.

Glykoferulaaldehyd $C_{16}H_{20}O_8 + 2H_2O = (CH_3O.C_6H_{11}O_6).C_6H_3.C_2H_2.CHO + 2H_2O$. B. Zu der auf 70° erwärmten Lösung von 6 Thln. Glykovanillin in 70 Thln. Wasser und einigen Tropfen Natron lässt man allmählich die Lösung von 1 Thl. Acetaldehyd in 20 Thln. Wasser einfließen und tröpfelt gleichzeitig so viel Natronlauge (von 5%) hinzu, dass die Lösung stets schwach alkalisch bleibt. Dann übersättigt man mit verdünnter

H_2SO_4 (TIEMANN, B. 18, 3482). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei $200-202^\circ$. Linksdrehend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Emulsin in Glykose und Ferulaaldehyd gespalten.

Glykoferulaaloxim $C_{16}H_{21}NO_8 = (CH_3O, C_6H_{11}O_8).C_6H_3.C_2H_2.CH:N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 163° (TIEMANN, B. 18, 3484). Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

Methylenäther, Piperonylakrolein $C_{10}H_8O_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CHO$. B. Bei 48stündigem, gelindem Erwärmen unter häufigem Umschütteln von 10 g Piperonal mit 15 g Acetaldehyd, 900 g Wasser und 10 g Natronlauge (von 10%) (LADENBURG, SCHOLTZ, B. 27, 2958). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70° ; Siedep.: $180-190^\circ$ bei 20 mm.

Anilid $C_{16}H_{13}NO_2 = C_{10}H_8O_2:N.C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 118° (L., S.).

2, 2-Aethenylphendiol (4, 5)-Methylal $(OH)_2.C_6H_2(C_2H_3).CHO$. **Hydrastal** $C_{10}H_8O_3 = CH_2 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2(C_2H_3).CHO$. B. Beim Kochen von Trimethylhydrastylammoniumjodid mit Kalilauge (FREUND, B. 22, 2333). $CH_2 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_2(CHO).CH_2.CH_2.N(CH_3)_3J + KOH = C_{10}H_8O_3 + N(CH_3)_3 + KJ + H_2O$. — Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: $78-79^\circ$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

3. Methyl-4-Methoäthylphenol (5)-Dimethylal (2, 6), Thymodialdehyd $C_{12}H_{11}O_3 = (CH_3)_2.CH.C_6H(OH, CH_3)(CHO)_2$. B. Entsteht, neben p-Thymotinaldehyd $OH.C_{10}H_{12}.CHO$, beim Erwärmen eines Gemisches aus Thymol, Chloroform und Natronlauge (KOBEL, B. 16, 2104). — D. Siehe Thymotinaldehyd S. 90. Scheidet sich im wässrigen Destillat ab und wird, durch Lösen in Soda, vom beigemengten Thymol befreit. — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: $79-80^\circ$. Wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt.

4. 3, 4-Phendiolpentyldiänal $C_{11}H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CHO$. **Methylenäther, Piperinsäurealdehyd** $C_{12}H_{10}O_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_1.CHO$. B. Man trägt 10 g Acetaldehyd in die Lösung von 5 g Piperonylakrolein in 50 g Alkohol ein, versetzt erst, bis zur Trübung, mit Wasser, und dann unter Kühlung und Umschütteln mit 4 g Natronlauge (von 4%) (SCHOLTZ, B. 28, 1368). — Rothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: $89-90^\circ$.

IV. Aldehyde mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_4$.

I. Trioxybenzaldehyde $C_7H_6O_4$.

1. Phentriolmethylal $(OH)_3.C_6H_2.CHO$. **Triäthyläther** $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CHO$. B. Beim Versetzen einer Lösung von (4 g) Triäthyläther- α - oder β -Aeskuletinsäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CHO$ in 250 ccm Wasser und etwas Natron mit einer verdünnten Lösung von $KMnO_4$, so lange noch rasche Entfärbung erfolgt (W. WILL, B. 16, 2112). — Spiessige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich, bei gelindem Erwärmen, in $NaHSO_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, nach 2stündigem Erwärmen, mit Spiegelbildung. Wird von kalter, verdünnter Chamäleonlösung nicht angegriffen, geht aber beim Erwärmen damit in Triäthoxybenzoesäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$ über.

2. 2, 3, 4-Phentriolmethylal, Pyrogallolcarbonaldehyd $(OH)_3.C_6H_2.CHO$. **Triäthyläther** $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CHO$. B. Beim Versetzen einer Lösung von Triäthylätherdaphnetinsäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (W. WILL, JUNG, B. 17, 1088). — Krystallmasse. Schmelzp.: 70° . Leicht löslich in Alkalidisulfiten.

3. 3, 4, 5-Phentriolmethylal $(OH)_3.C_6H_2.CHO$. **3, 5-Dimethyläther, Syringaldehyd** $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CHO$. B. Beim Behandeln von Glykosyringaldehyd (Bd. II, S. 1117) mit Emulsin oder mit verd. H_2SO_4 (KÖRNER, G. 18, 215).

$C_{15}H_{20}O_9 + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). — Kleine Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 111,5°. Riecht nach Vanille.

Methylenmethyläther, Myristicinaldehyd $C_9H_8O_4 = CH_2:O_2:C_6H_7(OCH_3).CHO$. *B.* Man übergießt (4 g) fein gepulvertes $KMnO_4$ mit (3 g) geschmolzenem Myristicin und trägt das im Kältegemisch erstarrte und dann gepulverte Gemenge allmählich in 98–100° heißes Wasser (SEMMLER, *B.* 24, 3819). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Siedet gegen 290–295°.

Glykosyringaaldehyd s. Bd. II, S. 1117.

4. **2,4,5-Phentriolmethylal** $C_7H_6O_4$. **Trimethyläther, Asarylaldehyd** $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Asaron durch CrO_3 oder durch $KMnO_4$ (BUTLEROW, RIZZA, *Z.* 19, 3). — *D.* Man vermischt 5 g fein zerriebenes Asaron mit 7,5 g fein gepulvertem $KMnO_4$ und trägt das Gemisch allmählich in 750 g kochenden Wassers ein. Man filtrirt siedend heiß. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Trimethyläthers $C_{10}H_{12}O_4$ aus. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 114°, fängt aber bereits bei 100° an zu sublimiren. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Aether, Benzol und Ligroin. Löst sich in $NaHSO_3$. Liefert ein in gelben Prismen krystallisirendes Phenylhydrazinderivat $C_{10}H_{12}O_3.N_2H(C_6H_5)$.

Oxim $C_{10}H_{13}NO_4 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CH:N.OH$. *B.* Aus Asarylaldehyd und NH_3O (FABINYI, *Z. ph. Ch.* 12, 578). Das Hydrochlorid entsteht durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Asaron mit Isoamylnitrit und HCl (F.). — Fettglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 138,3°. — $C_{10}H_{13}NO_4.HCl$. Wird in goldgelben Krystallen erhalten, beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Oxims. Schmelzpunkt: 155,4°. Gibt, an Wasser, alle Salzsäure ab. Tröpfelt man HCl in ein Gemisch aus Asaron, absol. Alkohol und Isoamylnitrat, so erhält man ein Hydrochlorid, das (aus Eisessig) in gelblichgrünen, glänzenden Pyramiden krystallisirt und bei 159,4° schmilzt. Tröpfelt man, umgekehrt, $C_6H_{11}NO_2$ in ein Gemisch aus Asaron, absol. Alkohol und konc. HCl , so resultirt ein Hydrochlorid, das (aus Eisessig) in metallglänzenden, ziegelrothen Prismen krystallisirt und bei 161,6° schmilzt. — $C_{10}H_{13}NO_4.HBr$. Schmelzp.: 161,9–163,7°. — $C_{10}H_{13}NO_4.H_2SO_4$. Hellgrünlichgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 144°.

Das Acetylderivat schmilzt bei 14° (F.).

2. Phen-1¹,1²,1³-Butyltriolal, Phenyltetrose $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$. *B.* Durch Reduktion einer stets sauer gehaltenen Lösung von 5 g Phenyltrioxybuttersäure in 30 g Alkohol und 40 g Wasser mit 100 g Natriumamalgam (von 2,5%) bei 0° (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2559). — Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. 3,5-Phendioldimethylal (1,2), Resorecyldialdehyd $C_7H_6O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CHO)_2$. *B.* Entsteht, neben Resorecydaldehyd $C_7H_6O_3$, beim Behandeln von Resorcin mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). $C_6H_4(OH)_2 + 2CHCl_3 + 6NaOH = (OH)_2.C_6H_2(CHO)_2 + 6NaCl + 4H_2O$. — *D.* Man versetzt eine Lösung von 5 g Resorcin in 500–600 ccm Wasser und 80 g $NaOH$, allmählich mit 80 g Chloroform, kocht schließlich 10 Minuten lang, säuert mit H_2SO_4 an und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich Resorecyldialdehyd, während Resorecydaldehyd zurück bleibt. — Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 127°. Sublimirt schon bei 110°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen. Gibt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in kochender Kalilauge. Liefert mit Anilin und Alkohol gelbe Nadeln, die bei 199° schmelzen.

Methyläther $C_9H_8O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH)_2$. a. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Methyläther und zwei isomeren Aldehyden $C_8H_6O_3$, durch Behandeln von Resorcinmonomethyläther mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2369). — *D.* Siche Resorecydaldehyd $C_8H_6O_3$ S. 97. — Feine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 179°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Löst sich in Alkalien mit schwach

gelber Farbe. Giebt mit Bleiacetat und NH_3 eine gelbe Fällung; durch $AgNO_3$ und NH_3 wird Silber ausgeschieden.

b. β -Derivat. *B.* und *D.* siehe den α -Methyläther (TIEMANN, PARRISIUS). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 88–89°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien gelb, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Giebt mit Bleiacetat und NH_3 einen gelblichen, mit $AgNO_3$ und NH_3 einen weifsen Niederschlag.

Oxim $C_8H_8N_2O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CH:N.OH)_2$. Schmelzp.: 209° (MARCUS, *B.* 24, 3652). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

2. Orcendialdehyd $C_9H_8O_4 = (HO)_2.C_6H(CH_3)(CHO)_2$. *B.* Bei der Einwirkung eines Gemenges von Chloroform und Kalilauge auf Orcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$ entstehen zwei isomere Aldehyde $C_9H_8O_4$ und Orcylaldehyd $C_8H_8O_3$ (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* 12, 1003). — *D.* s. o.

a. α -Orcendialdehyd. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 117–119°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Wird einer ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ leicht entzogen.

Dianilid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_7H_4(OH)_2(CH:N.C_6H_5)_2$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von α -Orcendialdehyd in absolutem Alkohol mit Anilin (T., H.). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 281°. Wird von verdünnten Säuren leicht in Anilin und Orcendialdehyd gespalten.

b. β -Orcendialdehyd. Lange, schwach gelbe Spiefse (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 168° (T., H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und auch in siedendem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt; überschüssiges Ammoniak löst den anfangs erzeugten rothbraunen Niederschlag nicht auf (Unterschied von α -Aldehyd). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (Trennung von α -Aldehyd). Wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen.

C. Aldehyd $C_nH_{2n-20}O_4$.

Diphenyläthanolondimethylal ($I^4, 2^4$), **Benzoindialdehyd** $C_{16}H_{12}O_4 = COH.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.CO$. *B.* Man versetzt eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Terephtaldehyd mit einer kalt gesättigten Lösung von KCN und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser (OPPENHEIMER, *B.* 19, 1874; vgl. GRIMAUZ, *C. r.* 83, 826). $2C_8H_8O_2 = C_{16}H_{12}O_4$. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 170–174°. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in siedendem Alkohol. Reducirt, in der Kälte, alkalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Löst sich in Natroulauge, dabei in Benzoindicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_6$, p-Xylylenalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$, Terephtalsäure u. s. w. zerfallend.

V. Aldehyde mit fünf und sechs Atomen Sauerstoff.

I. Aldehyd $C_8H_8O_6$.

Apiolaldehyd $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_7H_9O_2.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Apiol oder Isapiol durch CrO_3 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1626; vgl. GINSBERG, *B.* 21, 1193). — *D.* Man gieft die Lösung von 6 g CrO_3 in 100 ccm Essigsäure (spec. Gew. = 1,06) in eine Lösung von 4 g Isapiol in 40 ccm Eisessig (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 2130). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 102°; Siedep.: 315°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Wird von $KMnO_4$ zu Apiolsäure oxydirt. Liefert, beim Auflösen in (3 Thl.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48), Oxalsäure und ein bei 116° schmelzendes Nitroderivat, das in goldglänzenden Nadeln krystallisirt (GINSBERG, *B.* 21, 1193). Beim Erwärmen mit 20 Thln. Brom entsteht aus diesem Nitroderivat ein Körper $C_{10}H_8Br_4O_2$, der (aus Alkohol) in silberglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 159° schmilzt (G., *B.* 21, 2516).

Apiolaldoxim $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_9O_4.CH:N.OH$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 160–161° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1628). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether und in heifsem Alkohol.

Acetylderivat $C_{12}H_{18}NO_6 = C_{10}H_{10}O_4.N.OC_2H_5O$. *B.* Aus Apiolaldoxim und Essigsäureanhydrid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 2130). — Lange, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_7H_7NO_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen der Lösung von 1 g Apiolaldehyd in 10 ccm Eisessig in 40 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1629). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°.

2. Biphenyltetroidmethylal $C_{14}H_{10}O_6 = CHO.C_6H_2(OH)_2.C_6H_2(OH)_2.CHO$.

Dehydrodivanillin $C_{16}H_{14}O_8 = (CH_3O, OH).C_6H_2(CHO).C_6H_2(CHO)(CH_3O, OH)$. *B.* Beim Kochen von Vanillin mit einer wässerigen Eisenchloridlösung (TIEMANN, *B.* 18, 3493). Man löst den gebildeten Niederschlag in Natron und fällt die Lösung mit CO_2 . — Nadeln. Schmelzp.: 304—305°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in Natronlauge. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dehydrodiprotocatechusäure $C_{14}H_{10}O_6$.

Tetramethyläther $C_{18}H_{18}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).C_6H_2(CHO)(OCH_3)_2$. *B.* Aus Dehydrodivanillin, $C_6H_5O.Na$ und CH_3J (TIEMANN, *B.* 18, 3494). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Aether.

VI. Ketone und Oxyketone.

A. Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

Isomere Ketone s. Bd. I, S. 1011.

I. Keton C_6H_8O .

Heptachlorcyclohexanon, Heptachlorketotetrahydrobenzol C_6HCl_7O .

a. α -Derivat $CCl_2 \left\langle \begin{array}{l} CCl-CCl \\ CHCl.CCl_2 \end{array} \right\rangle CO$ (?). *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 Thl. *m*-Chloranilin in 10 Thln. Eisessig und 1 Thl. konc. HCl, ohne zu kühlen, mit Chlor und lässt die Lösung einige Tage bei Luftabschluss stehen (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 548). Man destilliert die Hälfte des Eisessigs im Vakuum ab und lässt den Rückstand an der Luft verdunsten. Man zieht von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit von den sich ausscheidenden Krystallen ab. Erst krystallisiert das α -Derivat, später das β -Derivat, das man aus Aether + Ligroin umkrystallisiert und durch mechanisches Auslesen der Krystalle rein erhält. — Große, monokline, glänzende Säulen (aus Aether + Ligroin), die beim Aufbewahren matt werden. Schmelzp.: 98°. Riecht nach Campher. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2 , schwerer in kaltem Ligroin. Zerfällt, bei 170° in Hexachlorcyclohexadiënon C_6Cl_6O und HCl. Wird von $SnCl_2$ (oder KJ) und Eisessig zu 2,3,4,6-Tetrachlorphenol reducirt. Beim Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig entsteht Pentachlorphenol. Mit Natriummethylat und Holzgeist entsteht der Aether $(CH_3O)_4.C_6Cl_3.OH$.

b. β -Derivat $CCl \left\langle \begin{array}{l} CHCl.CCl_2 \\ CCl.CCl_2 \end{array} \right\rangle CO$ (?). *B.* Siehe das α -Derivat (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 549). — Glänzende Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 80°. Beim Erhitzen auf 220° entsteht Perchlorphenylenoxyd. Wird von $SnCl_2$ (und Eisessig) zu 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, von KJ (und Eisessig) zu Pentachlorphenol reducirt. Beim Kochen mit Kaliumacetat (und Eisessig) entsteht Hexachlorcyclohexadiënon. Natriummethylat erzeugt den Aether $(CH_3O)_4.C_6Cl_3.OH$.

Oktochlorcyclohexadiënon C_6Cl_8O . a. α -Derivat $CCl \left\langle \begin{array}{l} CCl.CCl_2 \\ CCl_2.CCl_2 \end{array} \right\rangle CO$ oder $CCl_2 \left\langle \begin{array}{l} CCl:CCl \\ CCl_2.CCl_2 \end{array} \right\rangle CO$. *B.* Entsteht, neben Hexachlorcyclohexadiënon, beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. Pentachlorphenol in 10 Thln. Eisessig mit Chlor (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 607; ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 550). Das Produkt wird aus Ligroin umkrystallisiert. Beim Chloriren von Phenol in Gegenwart von $SbCl_5$ oder $FeCl_3$ (BARRAL, *Bl.* [3] 13, 491). Entsteht auch beim Erhitzen von Hexachlorcyclohexadiënon (Schmelzp.: 106°) für sich oberhalb 210° oder mit Brom auf 165° (BARRAL). — Zolllange, glänzende Säulen. Schmelzp.: 102—103°. Destilliert unzersetzt. Reduktionsmittel erzeugen Pentachlorphenol. Mit Essigsäureanhydrid entsteht Pentachlorphenolacetat.

b. β -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem α - und γ -Derivat, beim Chloriren von Phenol in Gegenwart von $SbCl_5$ (BARRAL, *B.* [3] 13, 492). — Fläche, orthorhombische Prismen. Schmelztp.: 89,5—90°.

c. γ -Derivat. *B.* Siehe das β -Derivat (BARRAL). — Monokline Prismen. Schmelzpunkt: 88—89° (BARRAL).

2. 1-Methyl-1-Cyclohexanon (3), Δ^2 -1-Methyl-3-Ketohexenylen $C_7H_{10}O = CH_2 \left\langle \begin{array}{l} C(CH_3):CH \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \right\rangle CO$. *B.* Man kocht die beiden Δ^2 -1-1-Methyl-3-Ketohexenylen-carbonsäure-Äthylester $C_{10}H_{14}O_3$ (20 g) mit 200 ccm Schwefelsäure (von 5—10%) (HAGEMANN, *B.* 26, 884). Man kocht 2 Tag lang 1 Thl. Methylendiacetessigester mit 10 Thln. Schwefelsäure (von 10%) und destillirt mit Wasserdampf (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 97). Das Destillat wird mit K_2CO_3 gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Kochen von Dihydrolutidindicarbonsäureester mit konc., alkoholischem Kali (SCHIFF, PROSIO, *G.* 25 [1] 76). — Oel. Siedep.: 200—201° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9714 bei 20°/4°. Mischbar mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Bernsteinsäure und Toluchinon (?). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung, bei 0°, entsteht 5-Hexanonsäure. Beim Erhitzen mit ameisensaurem Ammoniak auf 220° entsteht Tetrahydro-*m*-Toluidin. Liefert, mit PCl_5 , 3-Chlor-1-Methylhexadien(1,3).

Dibromid $C_7H_{10}Br_2O = CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CO.CHBr \\ CH_2, CH_2 \end{array} \right\rangle CBr.CH_3$. Oel (KN., KL.). Sehr unbeständig. Zerfällt leicht in HBr und *m*-Kresol.

3. Ketone $C_8H_{12}O$.

1. **2,4-Dimethyl-1-Cyclohexanon (6)** $CH \left\langle \begin{array}{l} C(CH_3).CH_2 \\ CO - CH_2 \end{array} \right\rangle CH.CH_3$. Ist in Bd. I, S. 1012 beschrieben.

Oxim $C_8H_{13}NO = CH \left\langle \begin{array}{l} C(CH_3).CH_2 \\ C(N.OH).CH_2 \end{array} \right\rangle CH.CH_3$. Prismen (aus Ligroin. Sublimirt in Blättchen. Schmelztp.: 72—74°; Siedep.: 140—141° bei 19 mm (HANTZSCH, *B.* 18, 2582; KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 113). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Sehr flüchtig. — $C_8H_{13}NO.HCl$. Nadeln. Schmelztp.: 169—170°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. *Granatol* s. d.

B. Ketone $C_nH_{2n-6}O$.

1. **Pyron, Pyrokoman** $C_6H_4O_2 = \begin{array}{l} CH.O.CH \\ \text{---} \\ \dot{C}H.CO.\dot{C}H \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Chelidonsäure (WILDE, *A.* 127, 165; HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 363). $C_7H_4O_6 = C_6H_4O_2 + 2CO_2$. Beim Kochen von Pyrontetracarbonsäureester mit Schwefelsäure (von 25%) (PERTATONER, STRAZZERI, *G.* 21, 309). $C_9O_{10}(C_2H_5)_4 + 4H_2O = C_6H_4O_2 + 4C_2H_5.OH + 4CO_2$. Beim Erhitzen von Komansäure (OST, *J.* 1884, 1174). $C_6H_4O_4 = C_6H_4O_2 + CO_2$. — Kleine Krystalle. Schmelztp.: 32,5° (L., H.). Siedep.: 210—215° (O.). Aeußerst leicht löslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt, mit Jod und Kalilauge, CHJ_3 . Beim Abdampfen mit NH_3 entsteht γ -Oxypyridin.

2. Keton C_6H_6O .

Tetrachlorocyclohexadienon, Tetrachlorketodihydrobenzol $C_6H_2Cl_4O = CCl \left\langle \begin{array}{l} CH:CCl \\ \text{---} \\ CH.CCl_2 \end{array} \right\rangle CO$ oder $CCl_2 \left\langle \begin{array}{l} CH:CCl \\ \text{---} \\ CH:CCl \end{array} \right\rangle CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in 2,4,6-Trichlorphenol (BENEDIKT, *M.* 4, 233). — *B.* Man versetzt eine Lösung von 20 g Trichlorphenol in 60 g Eisessig allmählich mit 150—200 g einer Chlorkalklösung (mit etwa 5% $HClO$), schüttelt gut durch und hebt die Oelschicht ab. Der wässrigen Lösung kann, durch Aether, noch öliges Tetrachlorocyclohexadienon entzogen werden. Das Oel löst man in Eisessig und verdunstet die Lösung in der Kälte (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 545). — Monokline, glasglänzende Säulen (aus Aether + Ligroin). Schmelztp.: 122°. Die Krystalle färben sich, auf Zusatz von konc. Kalilauge, blau. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren entsteht Trichlorphenol. Kalte Salpetersäure ist ohne Wirkung. Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, HCl und zerfällt in Trichlorphenol und Chloranil. $3C_6H_2Cl_4O + H_2O = 2HCl + 2C_6H_2Cl_3O + C_6Cl_4O$.

Hexachloreyclohexadiënon, Hexachlorketodihydrobenzol $C_6Cl_6O =$

$CCl_2 \left\langle \begin{array}{c} CCl:CCl \\ CCl:CCl \end{array} \right\rangle CO = CCl \left\langle \begin{array}{c} CCl:CCl \\ CCl:CCl_2 \end{array} \right\rangle CO (?)$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Eisessig angerührtes, Pentachloranilin (LANGER, A. 215, 122). Beim Chloriren von Anisol, bei 110° , in Gegenwart von $SbCl_5$ (HUGOUNENQ, A. ch. [6] 20, 559). Beim Erhitzen von α -Heptachloreyclohexenon C_6HCl_7O auf $200-210^\circ$ oder von β -Heptachloreyclohexenon mit überschüssigem Kaliumacetat und Eisessig; aus 3,5-Dichloranilin oder 3,4,5-Trichloranilin, gelöst in Eisessig, und Chlor (ZINCKE, SCHAUM, B. 27, 546). — *D.* Man sättigt 500 g reines Phenol mit trockenem Chlor, zuletzt bei $90-100^\circ$, fügt dann 25 g $SbCl_5$ hinzu und leitet weiter Chlor ein, zugleich langsam bis auf $125-130^\circ$ erwärmend, bis das Totalgewicht der Masse 1106 g beträgt. Man lässt dann 3—4 Tage stehen, wäscht das zerkleinerte Produkt mit verd. HCl und krystallisiert es aus wenig Ligroin um (BARRAL, Bl. [3] 11, 559). — Große, weingelbe, tetragonale (MOREL, A. ch. [6] 20, 561) Säulen oder Tafeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: 106° . Unlöslich in Wasser und Kalilauge. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Zerfällt oberhalb 200° in Perchlorphenylenoxyd ($C_6Cl_4O_2$), Chlor und wenig Perchlorbenzol. Wird, in $CHCl_3$ gelöst, von Chlor nicht verändert. Beim Erhitzen mit Essigsäure (von 90%) oder beim Behandeln mit Reduktionsmitteln oder mit alkoholischem Kali entsteht Pentachlorphenol. Mit Natriummethylat (und Holzgeist) entsteht der Aether $(CH_3O)_4C_6Cl_5OH$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° oder schneller mit HCl entstehen Pentachlorphenol und Chloranil (BARRAL, Bl. [3] 11, 706). Auch beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° entsteht Chloranil. CrO_3 (und Essigsäure) erzeugt Pentachlorphenol (BARRAL, Bl. [3] 11, 706). Beim Erhitzen mit $(1/3)$ Mol. $AlCl_3$, im Rohr, auf 160° entstehen Pentachlorphenol und Chloranil; mit $1/2$ Mol. $AlCl_3$ resultiert Perchlorbenzol. Kocht man mit $AlCl_3$ und CS_2 , so entsteht nur wenig C_6Cl_5OH , dafür aber Cl_2 , $COCl_2$ und Pentachlorphenolcarbonat (BARRAL, Bl. [3] 13, 345). Beim Erwärmen von C_6Cl_6O mit Säurechloriden (+ $AlCl_3$ und CS_2) resultieren Ester des Pentachlorphenols. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Oktochlorcyclohexadiën C_6Cl_8 .

Isomeres Hexachlorhexadiënon s. Bd. II, S. 672.

Oktochlorcyclohexadiën (1,4) $C_6Cl_8 = CCl \left\langle \begin{array}{c} CCl_2:CCl_2 \\ CCl_2:CCl \end{array} \right\rangle CCl$. *B.* Bei 48stündigem

Erhitzen auf 130° von 300 g Hexachlorcyclohexadiënon (Schmelzpt.: 106°) mit $215^\circ PCl_5$ (BARRAL, Bl. [3] 13, 418). Beim Erhitzen von 30 g Chloranil mit 52 g PCl_5 und 3 g PCl_3 auf 135° (BARRAL). Man trägt das zerkleinerte Produkt in kaltes Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit warmem Wasser, dann mit Natronlauge (von 10%) und löst ihn in kaltem Benzol. Die beim Verdunsten der Benzollösung an der Luft erhaltenen Krystalle von C_6Cl_8 und C_6Cl_6 werden mechanisch ausgelesen. — Trikline Prismen. Schmelzpt.: $159-160^\circ$. Spec. Gew. = 2,0618 bei 18° . Ziemlich löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem, absol. Alkohol und Ligroin. Zerfällt oberhalb 200° in Chlor und Perchlorbenzol. Beim Erwärmen mit rauch. HNO_3 entsteht Chloranil. Mit rauch. Schwefelsäure entstehen Chloranil und C_6Cl_6 . Wird von Sn und HCl nicht angegriffen.

2,5,6-Trichloreyclo-1,5-Hexadiënon (4)-1,3,3-triol, Trichlortrioxyketodihydrobenzol $C_6H_3Cl_3O_4 = C(OH) \left\langle \begin{array}{c} CCl - CCl \\ CCl: C(OH)_2 \end{array} \right\rangle CO$. 3,3-Dimethyläther $C_8H_7Cl_3O_4 =$

$(CH_3O)_2C_6Cl_3O(OH)$. *B.* Beim Erwärmen des 1,3,3-Trimethyläthers (s. u.) oder von 2,5,6-Trichloreyclo-1,5-Hexadiënpentol (1,3,3,4,4)-1,3,3,4-Tetramethyläther mit verdünnter Natronlauge (ZINCKE, SCHAUM, B. 27, 558). — Schmelzpt.: $159-160^\circ$. Krystallisiert (aus Benzol) in benzolhaltigen Nadeln. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren entsteht Trichloroxychinon(1,4). — $Ba(C_8H_5Cl_3O_4)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe, glänzende Täfelchen.

1,3,3-Trimethyläther $C_8H_9Cl_3O_4 = (CH_3O)_3C_6Cl_3O$. *B.* Beim Erhitzen von 2,5,6-Trichloreyclo-1,5-Hexadiënpentol (1,3,3,4,4)-1,3,3,4-Tetramethyläther mit Holzgeist, oder besser für sich auf 130° (ZINCKE, SCHAUM, B. 27, 553). — Dicke, gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 78° . Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit Holzgeist und einigen Tropfen Natron entsteht Trichloreyclohexadiënpentol-tetramethyläther. Reduktionsmittel erzeugen 3,5,6-Trichlor-1,2,4-Trioxylbenzol-1,2-Dimethyläther.

Acetat des 3,3-Dimethyläthers $C_{10}H_5Cl_3O_6 = (CH_3O)_2C_6Cl_3O(O.C_2H_3O)$. Dicke Prismen oder Tafeln aus Ligroin. Schmelzpt.: 91° (ZINCKE, SCHAUM).

3. Ketone $C_{10}H_{14}O$.

1. Carvon $CH_3.C \left\langle \begin{array}{c} CH.CH_2 \\ CO.CH_2 \end{array} \right\rangle CH.C(CH_3):CH_2$ ist in Bd. II, S. 768 als Carvol beschrieben

Oxim $C_{10}H_{15}NO = C_{10}H_{14}:N.OH$. a. Inaktives Carvoxim, Nitrosodipentin. *B.* Aus Carvon und Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 1578; GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1729). Beim Erwärmen von Dipentinnitroschlorid mit alkoholischem Kali (WALLACH, *A.* 245, 268). Beim Vermischen der Lösungen von gleichen Theilen Rechts- und Links-Carvoxim (WALLACH, *A.* 246, 271). — *D.* Man gießt die heiße Auflösung von 25 g $NH_3O.HCl$ in 28 ccm Wasser in die Lösung von 25 g Carvon in 100 ccm Alkohol, fügt dann die warme Lösung von 25 g KOH in 20–25 ccm Wasser hinzu und gießt, nach dem Erkalten, sofort in kaltes Wasser (WALLACH, *A.* 275, 118; 277, 134). — Monokline (LIEBISCH, *A.* 281, 133) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 92–93°. Löslich in konc. HCl. Inaktiv. Löst sich in kalter, konc. Natronlauge nur beim Erwärmen und krystallisiert, beim Erkalten, wieder aus. In Lösungsmitteln schwerer löslich als + oder –Carvoxim. Beim Erhitzen mit Kali auf 235° entsteht Carvakrylammin $C_{10}H_{15}N$. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (oder Zinkstaub) und verd. Essigsäure entstehen zwei isomere Carvylamine $C_{10}H_{17}N$ und, beim Behandeln mit Natrium und Alkohol, Hydrocarvylamin $C_{10}H_{19}N$. Vitriolöl erzeugt 6-Aminothymol.

Methyläther $C_{11}H_{17}NO = C_{10}H_{14}NO.CH_3$. *B.* Aus Isonitrosoterpen, Natriumäthylat und CH_3J (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1730). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destilliren.

Acetat $C_{19}H_{17}NO_2 = C_2H_3O.C_{10}H_{14}NO$. *B.* Aus Isonitrosoterpen und Acetylchlorid (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 17, 2073). — Gelbliches Oel. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Benzoat $C_{17}H_{19}NO_2 = C_7H_5O.C_{10}H_{14}NO$. Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 95° (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1730). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei $p = 5,716$, $t = 21^\circ$ $[\alpha]_D = -26,97^\circ$ (WALLACH, *A.* 252, 149).

Das Hydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_2.HCl$ entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von salzsaurem Carvoxim mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 2222). — Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114–115°.

Das Derivat aus +Carvoxim ist linksdrehend; $[\alpha]_D = -10,58^\circ$; für das Derivat aus –Carvoxim ist $[\alpha]_D = +9,92^\circ$ (WALLACH, *A.* 270, 179).

Verbindung $C_{10}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_{14}N.OH + NH_3.OH$ (?). *B.* Entsteht, neben Carvoxim, aus 50 g Carvon, gelöst in 250 ccm Alkohol und versetzt mit 50 g $NH_3O.HCl$, gelöst in 50 ccm Wasser, und 50 g KOH, gelöst in 40 ccm Wasser (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 367). — Schmelzp.: 174–175°.

b. Linkscarvoxim, Isonitrosoterpen, Nitrosohesperiden. *B.* Entsteht, beim Behandeln von Isonitrosylchloridterpen mit alkoholischem Kali (TILDEN, SHENSTONE, *J.* 1877, 428) und schon bei kurzem Kochen mit Alkohol (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 2220). Aus –Limonennitrosylchlorid und alkoholischem Kali (WALLACH, *A.* 246, 227). — Flache Prismen (aus Alkohol). Krystallisiert ebenfalls monoklin, wie Nitrosoterpen, aber in anderen Formen (MASKELYNE, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 72°. Löslich in Alkalien und Säuren. Sublimirbar. Polymerisirt sich beim Erhitzen. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -39,34^\circ$ (WALLACH, *A.* 246, 227). In Alkohol löslicher als Nitrosoterpen. Fügt man zur Chloroformlösung von Isonitrosoterpen Brom, so scheidet sich eine halbkristallinische Masse $C_{10}H_{15}(NO)Br_2$ aus. Liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderivat. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Isonitrosoterpen fällt ein Hydrochlorid aus; verwendet man eine Lösung in Holzgeist, so resultirt Isonitrosylchloridterpen, und bei längerem Stehen erfolgt Spaltung in Carvol und NH_3O . — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Krystallmasse, erhalten beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Isonitrosoterpen (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1730). Entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Carvolhydrochlorid mit $NH_3O.HCl$ und Natron (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 488). Entsteht auch beim Schmelzen von Isonitrosylchloridterpen. Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt. Löst sich in kalter Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt (*G., Z., B.* 18, 2221).

c. Rechtscarvoxim. *B.* Beim Behandeln von linksdrehendem Limonennitrosylchlorid mit alkoholischem Kali (WALLACH, *A.* 246, 227). — Gleicht dem Linkscarvoxim. Schmelzp.: 72°. $[\alpha]_D = +39,71^\circ$ (WALLACH, *A.* 246, 227). Verbindet sich mit Linkscarvoxim zu inaktivem Carvoxim.

Carbanilidocarvoxim $C_{17}H_{20}N_2O_2 = C_{10}H_{14}NO.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Rechtscarvoxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3104). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 133°. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = 89,94^\circ$.

Carbotoluido-r-Carvoxim $C_{18}H_{22}N_2O_2 = C_{10}H_{14}NO.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. o-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +81,65^\circ$ (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ih.* *Ch.* 14, 399).

m-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +88,77^\circ$ (G., F.).

p-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +91,64^\circ$ (G., F.).

r-Carvoximbenzoat $C_{17}H_{19}NO_2 = C_7H_5O_2 \cdot C_{10}H_{14}N$. Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpunkt: 97° (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 402). Spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 26,47^\circ$ (WALLACH, *A.* 252, 149).

r-Carvoximbrombenzoat $C_{17}H_{18}BrNO_2 = C_7H_4BrO_2 \cdot C_{10}H_{14}N$.

o-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +90,34^\circ$ (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 404).

m-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +63,48^\circ$ (G., F.).

p-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +54,42^\circ$ (G., F.).

r-Carvoximnitrobenzoat $C_{17}H_{18}N_2O_4 = C_7H_4(NO_2)_2 \cdot C_{10}H_{14}N$.

o-Derivat. Inaktiv.

m-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +64,94^\circ$ (G., F.).

p-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +54,42^\circ$ (G., F.).

Toluylcarvoxim $C_{15}H_{21}NO_2 = C_{10}H_4N \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH_3$.

o-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +76,64^\circ$ (G., F.).

m-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +76,01^\circ$ (G., F.).

p-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +66,34^\circ$ (G., F.).

Phenacetylcarvoxim $C_{15}H_{21}NO_2 = C_{10}H_{14}N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = 114,98^\circ$ (G., F.).

d. Isocarvoxim. *B.* Entsteht, neben wenig Carvoxim, bei mehrstündigem Stehen von 4 g Hydrobromcarvol (in alkoholischer Lösung) mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 1,8 g Natron (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2073). Entsteht auch beim Behandeln von Hydrobromcarvoxim mit alkoholischem Kali. — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: $142-143^\circ$. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; löslich in Alkalien und in verdünnten Säuren. Verbindet sich nicht mit HCl oder HBr. Zerfällt, beim Destillieren mit verd. H_2SO_4 , in NH_3O , Carvakrol und Carvolin (s. u.). — $Na \cdot C_{10}H_{14}NO$.

Carbanilidoisocarvoxim $C_{17}H_{20}N_2O_2 = C_{10}H_{14}NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isocarvoxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3104). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 150° .

Benzoylderivat $C_{17}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}N \cdot OC_7H_5O$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Isocarvoxim mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2074). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 112° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Carvolin $C_{10}H_{15}NO$. *B.* Entsteht, neben Carvakrol, beim Destillieren von Isocarvoxim mit verdünnter H_2SO_4 (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2075). Man fällt den sauren Rückstand mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Dünne, große, glasglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 94° . Riecht nach Indol. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem. Verbindet sich mit Säuren.

2. *Isocarvon*. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Pinylalkohol $C_{10}H_{16}O$ in 40 ccm Eisessig mit 10 g CrO_3 , gelöst in 5 ccm Wasser (WALLACH, *A.* 277, 150; 279, 387). — Oel. Siedep.: $222-224^\circ$; spec. Gew. = 0,989 bei 19° . $n_D = 1,5067$. Verbindet sich mit H_2S .

Oxim $C_{10}H_{15}NO = C_{10}H_{14}N \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° (WALLACH, *A.* 277, 150). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. *Eucarvol* $C_{10}H_{14}O$ s. Bd. II, S. 769.

4. Keton $C_{11}H_{16}O$.

Oxymethylencampher $C_{11}H_{16}O_2 = \begin{array}{c} CH_2 - CH - C : CH.OH \\ | \\ CH_3 - \dot{C}.CH_3 \\ | \\ CH_2 - \dot{C}(CH_3).CO \end{array}$. *B.* In 50 ccm absol.

Aether bringt man 31 g Natriumdraht, dann 200 g Campher, gelöst in 750 ccm absol. Aether und tröpfelt, unter Abkühlen, 175 g Isoamylformiat hinzu (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 282, 331). Man lässt 12 Stunden stehen, gießt dann 1 l Eiswasser hinzu, schüttelt gut und hebt die wässrige Schicht ab. Dieselbe wird nochmals mit Aether ausgeschüttelt, hierauf, durch Einleiten von Luft, vom gelösten Aether befreit und bei 0° mit Essigsäure (von 30%) ausgefällt. Der abgesogene Niederschlag wird im Dampfstrom überdestilliert. — Blättchen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: $80-81^\circ$; Siedep.: 251° (i. D.); 138° bei 28 mm. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, weniger in Ligroin. Reagiert sauer; leicht löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ intensiv rothviolett gefärbt. Natronlauge bewirkt erst bei 150° theilweise Spaltung in Ameisensäure und Campher.

Mit Brom (+ Natronlauge) entsteht Bromcampher. Mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Campherchinon; alkalische Chamäleonlösung oxydirt zu Camphersäure. Mit Diazobenzolchlorid (+ Natronlauge) wird Campherchinonphenylhydrazon gebildet. Hydroxylamin erzeugt ein Oxim $C_{11}H_{17}NO_2$, das durch mehr NH_3O (+ Natron) in Cyancampher übergeht. Verbindet sich mit NH_3 zu dem Amid $C_{11}H_{15}O.NH_2$; ebenso mit Anilin zu $C_{11}H_{15}O.NH.C_6H_5$. Phenylhydrazin erzeugt die Verbindung $C_{11}H_{15}.N_2.C_6H_5$. Mit PCl_3 entsteht das Chlorid $C_{11}H_{15}OCl$. Nimmt direkt 1 Mol. CNH auf. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. — $Fe(C_{11}H_{15}O_2)_3$. Schwarzvioletter Niederschlag, erhalten aus Oxymethylenecampher, gelöst in Holzgeist, und $FeCl_3$ (+ Kaliumacetat). Fast schwarze, glänzende Blättchen (aus verd. Holzgeist). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Holzgeist, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Essigsäure nicht zerlegt; alkoholische Kalilauge scheidet aber sofort Eisenoxydhydrat ab. — $Cu(C_{11}H_{15}O_2)_2Cu + 2C_{11}H_{16}O_2$. *D.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Oxymethylenecampher mit Kupferacetat. — Zeisigrüne Nadelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 126° .

Methyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_{11}H_{15}O_2.CH_3$. *B.* Aus Oxymethylenecampher, Natriumäthylat und CH_3J (B., CL., S., A. 281, 367). Entsteht auch aus Oxymethylenecampher $CH_3.OH$ und HCl . — Prismen. Schmelzp.: 46° ; Siedep.: 262° . Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht verseift. Nimmt direkt 2 At. Brom auf.

Dibromid $C_{12}H_{18}Br_2O_2 = C_8H_{14} \begin{matrix} \left\langle CBr.CHBr.OCH_3 \\ \text{C}O \right. \end{matrix}$. *B.* Aus Oxymethylencampher-methyläther, gelöst in CCl_4 , und Brom (ASCHAN, BRÜHL, *B.* 27, 2403). — Schmilzt gegen 78° . Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Stehen im Vakuum, in Formylbromcampher und CH_3Br .

Aethyläther $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{15}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: $269-270^\circ$; spec. Gew. = 1,007 bei 15° (B., CL., S.). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 142.

Phenyläther $C_{17}H_{20}O_2 = C_{11}H_{15}O_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid $C_{11}H_{15}OCl$ (s. u.) und trockenem Kaliumphenylat (B., CL., S.). — Flüssig. Siedep.: $214-215^\circ$ bei 13 mm.

Benzyläther $C_{15}H_{22}O_2 = C_{11}H_{15}O_2.CH_2.C_6H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: $45-46^\circ$; Siedep.: $222-224^\circ$ bei 16 mm (B., CL., S.).

Phosphit $C_{11}H_{17}PO_4 = C_{10}H_{14}O:CH.OP(OH)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Chlorid $C_{11}H_{15}OCl$, beim Eintröpfeln von 1 Thl. PCl_3 auf 2 Thle. Oxymethylenecampher und Eintragen des Produktes in Wasser (B., CL., S., A. 281, 363). Durch Sodalösung wird das Phosphit vom Chlorid getrennt; man fällt die Sodalösung durch verd. H_2SO_4 . — Nadelchen (aus Benzol). Schmelzp.: $113-115^\circ$. Löslich in heißem Wasser, leicht in $CHCl_3$, fast gar nicht in Ligroin.

Acetat $C_{15}H_{18}O_3 = C_{11}H_{15}O_2.C_2H_3O$. *B.* Aus Oxymethylenecampher und Essigsäureanhydrid bei 150° (B., CL., S., A. 281, 371). — Schmelzp.: $63-64^\circ$; Siedep. $290-293^\circ$ (i. D.).

Benzolat $C_{18}H_{20}O_3 = C_{11}H_{15}O_2.C_6H_5O$. a. α -Derivat. *B.* Aus Oxymethylenecampher, Natronlauge (von 10%) und Benzoylchlorid (B., CL., S.). — Trimetrische (NEUFVILLE, A. 281, 375) Täfelchen und Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: $119-120^\circ$. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird, durch Kochen mit Natriumäthylat, in Natriumoxymethylenecampher und Aethylbenzoat zerlegt.

b. β -Derivat. *B.* In ein auf -15° bis -20° abgekühltes Gemisch von (1 Thl.) Oxymethylenecampher und 5 Thl. absol. Aether trägt man allmählich gepulvertes Natriumäthylat ein, nach 1 Stunde, allmählich (etwas weniger als 1 Mol.) Benzoylchlorid und lässt 2 Stunden bei -15° stehen (B., CL., S.). — Monokline (ARZRUNI, A. 281, 376) Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: $91-92^\circ$. In Alkohol, Ligroin, Benzol etwas löslicher als das α -Derivat. Geht, bei der Destillation oder durch Kochen mit Alkohol und etwas HCl , in das α -Derivat über. Wird, durch Kochen mit Natriumäthylat, in Natriumoxymethylenecampher und Aethylenbenzoat zerlegt.

Chlorid $C_{11}H_{15}O.Cl$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. PCl_3 auf 2 Thle. Oxymethylenecampher (B., CL., S., A. 281, 361). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei $11-12^\circ$; Siedep.: $241-242^\circ$; spec. Gew. = 1,09 bei 15° . Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Mit $1\frac{1}{2}$ Mol. NH_3 entsteht Iminomethylenecampher, mit 2 Mol. NH_3 das Amid $C_{11}H_{15}O.NH_2$.

Bromid $C_{11}H_{15}O.Br$. Lange Nadeln. Schmelzp.: $31-32^\circ$; Siedep.: $260-261^\circ$; 158° bei 40 mm (B., CL., S.).

Cyanid $C_{10}H_{14}O:CH.CN$. Siehe die Säure $C_{12}H_{16}O_3$ (Bd. II, S. 1594).

Hydrocyanid $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{14}O:CH(OH).CNH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (1 Mol.) KCN in die auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Thl. Oxymethylenecampher in

2 Thln. Eisessig (B., CL., S., A. 281, 387). Man lässt 12 Stunden bei 0° stehen, verdünnt dann mit Wasser, neutralisirt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 122—123°. Zerfällt, bei der Destillation oder beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge, in HCN und Oxymethylenecampher. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Cyanid C₁₀H₁₄O:CH.CN.

Anhydrid C₂₂H₃₀O₃ = (C₁₀H₁₄O:CH)₂O. *B.* Aus trockenem Kaliumoxymethylenecampher und dem Chlorid C₁₁H₁₅OCl (B., CL., S., A. 281, 364). — Starkglänzende, monokline (ARZRUNI, A. 281, 365) Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 188—189°. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali rasch in Oxymethylenecampher übergeführt.

Amid, Aminomethylenecampher C₁₁H₁₇NO = C₁₁H₁₄O:CH.NH₂. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Oxymethylenecampher mit konc. wässerigem NH₃ auf 100° (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, A. 281, 355). Aus dem Chlorid C₁₁H₁₅O.Cl und überschüssigem alkoholischem NH₃ bei 100°. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, CHCl₃, Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Wird, durch Uebergießen mit verd. HCl oder durch Erhitzen für sich, in NH₃ und Iminomethylenecampher zerlegt.

Iminomethylenecampher C₂₂H₃₁NO₂ = (C₁₀H₁₄O:CH)₂NH. *B.* Beim Schmelzen von Aminomethylenecampher oder beim Auflösen desselben in konc. HCl (B., CL., S., A. 281, 357). — Krystallpulver. Schmelzp.: 220—221°. Fast unlöslich in Wasser.

Anilid C₁₇H₂₁NO = C₁₀H₁₄O:CH.NH.C₆H₅. *B.* Beim Vermischen einer konc. Lösung von Oxymethylenecampher in Holzgeist mit (1 Mol.) Anilin, gelöst in Essigsäure (von 30%) (B., CL., S., A. 281, 357). — Glänzende, kurze Prismen (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 167—170°. Leicht löslich in Alkohol und CHCl₃, schwer löslich in Ligroïn.

Methylanilid C₁₈H₂₃NO = C₁₀H₁₄O:CH.N(CH₃)₂.C₆H₅. *B.* Aus Oxymethylenecampher, gelöst in Holzgeist, und Methylanilin, gelöst in Essigsäure (von 30%) (B., CL., S.). — Trimetrische (SCHMELCHER, A. 281, 360) Prismen (aus CHCl₃ + Ligroïn). Schmelzp.: 124°.

p-Toluid C₁₈H₂₂NO = C₁₀H₁₄O:CH.NH.C₆H₄.CH₃. Lange, dünne Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 188—189° (B., CL., S.).

Oxim C₁₁H₁₇NO₂ = C₁₀H₁₅O:CH.N.OH. *B.* Beim Eingießen von NH₃O.HCl in eine kalte Lösung von Natriumoxymethylenecampher (B., CL., S., A. 281, 348). — Zähflüssig; erstarrt langsam krystallinisch. Geht, durch Acetylchlorid oder Alkalien, in Cyanecampher über.

Phenylpyrazolderivat C₁₇H₂₀N₂ = C₈H₁₄ <math display="block">\begin{array}{l} \text{C.CH:N} \\ \dots \diagdown \diagup \\ \text{C.N.C}_6\text{H}_5 \end{array}. *B.* Beim Verdunsten einer

Lösung von 1 Thl. Oxymethylenecampher in 3 Thln. Eisessig mit 1 Mol. Phenylhydrazin (B., CL., S., A. 281, 352). — Monokline (ARZRUNI, A., 281, 353) Tafeln und Säulen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 124—125°.

Bromoxymethylenecampher, Formylbromecampher C₁₁H₁₅BrO₂ = C₈H₁₄ <math display="block">\begin{array}{l} \text{CBr.CHO} \\ \dots \diagdown \diagup \\ \text{CO} \end{array}.

B. Bei allmählichem Eintragen von (4,4 g) Brom, gelöst in CCl₄, in eine abgekühlte Lösung von (5 g) Oxymethylenecampher in CCl₄ (ASCHAN, BRÜHL, B. 27, 2402). — Glasglänzende Blätter. Schmelzp.: 44°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, mit Kalilauge, in Bromecampher und Ameisensäure.

5. Ketone C₁₃H₂₀O.

1. Iron, 3,3,5-Trimethylcyclohexen(1)A¹-Butenylon

CH.C(CH₃)₂.CH.CH:CH.CO.CH₃. *V.* Ist der in der Veilchenwurzel riechende Bestandtheil (TIEMANN, KRÜGER, B. 26, 2679). — *D.* Man extrahirt Veilchenwurzel mit Aether und destillirt die neutralen Bestandtheile des ätherischen Extrakts, fraktionirt im Dampfstrom. Die zuerst übergelenden Antheile löst man in Alkohol, versetzt die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem Kali und gießt in Wasser. Die wässrige Lösung extrahirt man sofort mit Aether und destillirt das in den Aether übergegangene Oel fraktionirt im Dampfstrom. Die zuerst übergelenden Antheile lässt man einige Tage mit Phenylhydrazin stehen und destillirt im Dampfstrom. Das zurückbleibende Phenylhydrazon zersetzt man durch verd. H₂SO₄ (T., KR.). — Oel. Siedep.: 144° bei 16 mm. Spec. Gew. = 0,939 bei 20 mm. Brechungsquotient n_D = 1,50113. Rechtsdrehend. Kann löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CHCl₃, Ligroïn und Benzol. NaClO spaltet CHCl₃ ab. Wird von HJ + Phosphor zu Iren C₁₃H₁₈ reducirt.

Ironsemicarbazon $C_{14}H_{23}N_3O = C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Analog dem Iononsemicarbazon (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 28, 1755). — Erstarrt nicht in der Kälte. Viel leichter löslich in ligroinähnlichem Benzol, als das Iononsemicarbazon.

Oxim $C_{13}H_{21}NO = C_{11}H_{17}.C:(N.OH).CH_3$. Blättchen (aus Ligroin). Schmelzpt.: 121,5° (TIEMANN, KRÜGER).

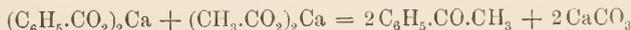
2. **Pseudoionon, 2,6-Dimethyl-4,6,8-Undekatriënon (10)** $CH_3.CO.CH:CH.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_2.CH(CH_3).CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Schütteln von 1 Thl. Citral mit 1 Thl. Aceton und einer gesättigten Barytlösung (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 26, 2692). — Oel. Siedep.: 143—145° bei 12 mm. Spec. Gew. = 0,9044. Brechungsquotient = 1,5275. Geht, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 , in Ionon $C_{13}H_{20}O$ über.

3. **3,5,5-Trimethylcyclohexen(1)-4'-Butenylon, Ionon** $CH \left\langle \begin{array}{l} CH_3.C(CH_3)_2 \\ CH.CH(CH_3) \end{array} \right\rangle CH$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 20 Thln. Pseudoionon mit 100 Thln. Wasser, 2,5 Thln. H_2SO_4 und 100 Thln. Glycerin (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 26, 2693). — Oel. Siedep.: 126—128° bei 12 mm; spec. Gew. = 0,9351 bei 20°. Brechungsquotient $n_D = 1,507$. Riecht nach Veilchen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor entsteht Ionen $C_{13}H_{18}$.

Iononsemicarbazon $C_{14}H_{23}N_3O = C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Man trägt schwefelsaures Semicarbazid in, mit (1 Mol.) Natriumacetat versetzten, Eisessig ein, versetzt, nach 24 Stunden, mit Ionon, und lässt 3 Tage lang stehen (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 28, 1754). Man verdünnt mit viel Wasser und extrahiert mit Aether. — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 109—110°. Fast unlöslich in Ligroin.

C. Ketone $C_nH_{2n-8}O = C_nH_{2n-7}.CO.C_nH_{2n+1}$.

Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ enthalten ein Alkoholradikal der Fettreihe und ein solches der aromatischen Reihe. Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ entstehen, wie jene der Fettreihe, durch Glühen der gemischten Kalksalze:



oder aus einem Säurechlorid und einem Zinkradikal:



viel leichter aber durch Behandeln eines Gemenges von einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} und Säurechlorid $C_nH_{2n-1}O.Cl$ mit Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 507).



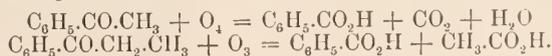
Wendet man Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe an, so geht das CO in p-Stellung zum Halogen.

Die Einwirkungsprodukte von $CrO_2.Cl_2$ auf Homologe des Benzols mit längerer Seitenkette werden durch Wasser, unter Bildung von Ketonen, zerlegt (MILLER, RONDE, *B.* 23, 1079). $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3 + 2CrO_2.Cl_2 = C_6H_5.CH_2.C(O.CrCl_2.OH)_2.CH_3$ und $3C_6H_5.CH_2.C(O.CrCl_2.OH)_2.CH_3 + 3H_2O = 3C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 + 2Cr_2O_3 + 2CrO_3 + 12HCl$.

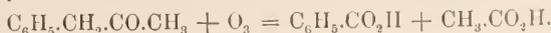
Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ entstehen beim Behandeln von 1'-Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit salpetriger Säure.

Sie entstehen ferner beim Kochen der ungesättigten Ketonensäuren $C_nH_{2n-12}O_3$ mit Barytwasser $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 + CHO.CO_2H$.

Die Ketone der aromatischen Reihe verhalten sich, im Allgemeinen, ganz wie jene der Fettreihe. Von Natriumamalgam werden die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ in sekundäre Alkohole $C_nH_{2n-6}O$ und in Pinakone $C_nH_{2n-14}O_2$ übergeführt. Die Oxydation (durch Chromsäurelösung) erfolgt in solcher Weise, dass die mit dem Kohlenoxyd direkt verbundene Phenylgruppe nicht abgetrennt wird.



Ist aber zwischen CO und der C_6H_5 -Gruppe eine Kohlenstoffgruppe vorhanden, so geht das Kohlenoxyd zum Fettsäureradikal:



Durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz werden die Homologen des Acetophenons in α -Ketonsäuren umgewandelt. $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$.

Die Ketone der aromatischen Reihe nehmen, in Gegenwart von absol. Aether, ein Atom Natrium auf, ohne dafs dabei Wasserstoff entweicht (BECKMANN, PAUL, A. 266, 28). Die gebildeten Salze oxydieren sich sofort an der Luft. Wasser zerlegt dieselben, wobei das Keton regeneriert wird, und Reduktionsprodukte entstehen (Pinakone, sekund. Alkohole). Die Natriumsalze absorbieren direkt CO_2 ; Wasser zerlegt diese Additionsprodukte unter Bildung von alkylirten Glykolsäuren. $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Na})_2 + 2\text{CO}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Na}\cdot\text{CO}_2)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Na}\cdot\text{CO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{NaHCO}_3$.

Mit Pyroschwefelsäure verbinden sich die Ketone, in der Kälte, zu Sulfonsäuren. Diese entstehen auch bei längerem Digeriren der Ketone mit überschüssigem Vitriolöl auf dem Wasserbade. Erhitzt man stärker mit Vitriolöl, so erfolgt Spaltung in Fettsäure und aromatische Alkylsulfonsäure. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$.

Die Hydroxylaminderivate der Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}$ [und $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}\text{O}$] gehen, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Acetylchlorid, PCl_5 u. s. w. in Amidderivate von Säuren über. $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Ketone von der Form $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = 1:2:3$ liefern mit NH_3O keine Oxime (BAUM, B. 28, 3211).

Nomenklatur der Ketoxime: HANTZSCH, B. 24, 348.

Die Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}\text{O}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}\text{O}$ verhalten sich gegen Phenylhydrazin wie die Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, nur sind die gebildeten Produkte $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{N}_2\cdot\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ u. s. w. krystallinisch und eignen sich, wegen ihrer geringen Löslichkeit im Wasser, zum Nachweis der Ketone.

Aus den aromatischen Ketonen lässt sich ein Alkyl als Aminoderivat abspalten (BECKMANN, B. 19, 992). Aus Diphenylketon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}$ und Hydroxylamin entsteht Diphenylacetoxim $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}:\text{N}\cdot\text{OH}$, welches mit PCl_5 Benzanilidchlorid liefert. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}:\text{N}\cdot\text{OH} + \text{PCl}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}:\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$. Das entstandene Imidchlorid wird durch wasserhaltigen Alkohol in HCl und Benzanilid zerlegt, welches dann leicht weiter gespalten werden kann in Anilin und Benzoësäure. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$.

Beim Erhitzen der Ketone mit einem Alkyl $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, wie z. B. die Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}$, mit gelbem Schwefelammonium auf 250° entstehen Amide und Ammoniakalze der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$ u. s. w. (WILLGERODT, B. 21, 534). $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{NH}_3 + \text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{S}$.

Aminoderivate der Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}$ entstehen beim Kochen von Gemengen aus Fettsäureanhydriden und Anilin oder seinen Homologen mit Chlorzink. $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5) + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 = \text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{OH}$. Die Aminogruppe begiebt sich in die p-Stellung zum CO. Säurederivate von Aminoketonen liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 170° , Basen. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3):\text{N} \\ \text{N}:\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \right\rangle + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Oxyketone können als Ketonalkohole und Ketonphenole unterschieden werden. Das Benzoylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ ist ein Ketonalkohol und entsteht aus dem 1-Chloracetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ durch Kochen mit Soda oder mit Bleioxyhydrat. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{HCl}$.

Aether der Ketonphenole entstehen sehr leicht beim Eintragen von AlCl_3 in ein Gemisch aus einem Phenoläther, Säurechlorid und CS_2 (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, B. 23, 1200). $\text{CH}_3\cdot\text{COCl} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OCH}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3 + \text{HCl}$. Das Säureradikal tritt hierbei in p-Stellung zum Hydroxyl des Phenols. Gleichzeitig erfolgt aber zuweilen die Bildung von Alkylderivaten (GATTERMANN, B. 22, 1129). $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OCH}_3 + \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3 + \text{HCl}$ und $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OCH}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Die mehratomigen Ketonphenole wie $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$ entstehen durch Behandeln eines Gemenges von mehratomigen Phenolen (Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol) und Eisessig mit Chlorzink. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

I. Aethylonphen, Acetophenon, Methylphenylketon, Acetylbenzol, Methylbenzoyl $\text{C}_8\text{H}_8\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. B. Bei der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumacetat (FRIEDEL, J. 1857, 270). Aus Zinkmethyl und Benzoylchlorid

(POPOW, *B.* 4, 720). Beim Schütteln von Phenylacetylen mit Schwefelsäure von 75% (FRIEDEL, BALSCHN, *Bl.* 35, 55) oder bei 3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phenylacetylen mit 3 Thln. Wasser auf 325° (DESGREZ, *A. ch.* [7] 3, 231). Beim Kochen von Dibromhydratropasäure mit Wasser (FIRTH, WURSTER, *A.* 195, 160). $C_8H_8Br_2O_2 + H_2O = C_8H_8O + CO_2 + 2HBr$. Entsteht, neben Hydratropaaldehyd $C_8H_{10}O$, bei der Oxydation von Isopropylbenzol mit CrO_2Cl_2 (MILLER, ROHDE, *B.* 24, 1358). Beim Erhitzen von 1¹-Bromstyrol $C_8H_5.CBr.CH_3$ mit viel Wasser auf 180° (FRIEDEL, BALSCHN, *Bl.* 32, 614). Entsteht, neben Benzoësäure, beim Oxydiren von Aethylbenzol mit Essigsäure und CrO_8 (FRIEDEL, BALSCHN, *Bl.* 32, 616). Beim Behandeln des, durch Einwirkung von CrO_2Cl_2 auf Aethylbenzol entstandenen, Niederschlages mit Wasser (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1078). Beim Behandeln von 1¹-Nitroäthylbenzol mit HNO_2 (M. KONOWALOW, *Ж.* 25, 522). Aus Benzol und Acetylchlorid (oder Essigsäureanhydrid) in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 507; 14, 455). — GroÙe Krystallblätter. Schmelzp.: 20,5° (STAEDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 836). Siedep.: 202° (i. D.). Spec. Gew. = 1,032 bei 15°. Molekul. Verbrennungswärme = 988,5 Cal. (SROHMANN, *Ph. Ch.* 10, 420). Brechungsvermögen: BRÜHL, *J. pr.* [2] 50, 140. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Zerfällt, beim Durchleiten durch ein hellroth glühendes Rohr, in Benzol, Biphenyl, p-Diphenylbenzol, CO, CH_4 , Wasserstoff und kleine Mengen von C_8H_4 und Toluol (BARBIER, ROUX, *Bl.* 46, 273). Bei 10stündigem Erhitzen auf 300° entstehen Dypnon, Triphenylbenzol, $\alpha\beta^1$ -Diphenylfuran $C_{16}H_{12}O$ u. A. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoylameisensäure, Benzoësäure und CO_2 oxydirt. Beim Behandeln mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz entstehen Benzoësäure und das Nitril einer Säure $C_{16}H_{16}O_4$. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen Diphenyldinitrosacyl $C_6H_5.CO.C(NO).C(NO).CO.C_6H_5$ und Diketone $C_{16}H_{12}O_2$. Nimmt direkt ein At. Natrium auf; beim Behandeln des Salzes mit CO_2 entsteht Benzylessigsäure. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Methylphenylcarbinol und das Pinakon $C_{16}H_{18}O_2$ über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130 bis 150° entstehen das Keton $C_{16}H_{18}O$ und Dimethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18}$ (GRAEBE, *B.* 7, 1626). N_2H_4 erzeugt Methylphenylmethylendiazin und Bismethylphenylazimethylen. Mit Zinkäthyl oder Salzsäuregas entsteht Dypnon $C_8H_9.CO.C_6H_5$; bleibt mit Salzsäuregas gesättigtes Acetophenon einige Tage stehen, so resultirt Triphenylbenzol. Bei mehrtäglichem Kochen mit Zinkäthyl (und Aether) entsteht Dypnopinakon $C_{30}H_{26}(OH)_2$. Chlor liefert die Derivate $C_6H_5.CO.CH_2Cl$, $C_6H_5.CO.CHCl_2$ und $C_6H_5.CO.CCl_3$ (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 344). Ebenso wirkt in CS_2 gelöstes Brom, und zwar schon in der Kälte. Mit PCl_5 entsteht, in der Kälte, das Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$. Bleibt das rohe Einwirkungsprodukt längere Zeit mit Wasser stehen, so bildet sich zunächst dichloracetophosphorige Säure $C_6H_5.CO.CCl_2.PO(OH)_2$ und dann Chlorstyrol $C_6H_5.CCl.CH_2$, Acetophenon und etwas Triphenylbenzol (BÉHAL, *Bl.* 50, 635). Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in Benzoësäure und Benzolsulfonsäure (KREKELER, *B.* 19, 678). Aus Acetophenon, (2 Mol.) Oxaläther und alkoholfreiem Natriumäthylat entsteht Oxalyldiacetophenon $C_2O_2.(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. Verbindet sich, in Gegenwart von wenig verdünnter Natronlauge, mit Salicylaldehyd zu Oxybenzalacetophenon $OH.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. Verwendet man aber concentrirte Natronlauge, so entsteht hauptsächlich Oxybenzaldiacetophenon $OH.C_6H_4.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. Beim Kochen mit Cuminol + KCN (und verd. Alkohol) entsteht Phenacyl-desoxycuminol; mit Piperonol und KCN entsteht ebenso Phenacyl-desoxy-piperonol. Lässt man auf, mit Ammoniakgas gesättigtes, Acetophenon P_2O_5 einwirken, so werden Acetophenin $C_{23}H_{17}N$ und Triphenylbenzol gebildet. Letzteres entsteht auch bei direkter Behandlung des Acetophenons mit P_2O_5 . Mit H_2S (+ HCl) entstehen Thioacetophenon, Trithioacetophenon und Anhydroacetophenondisulfid $C_{24}H_{22}S_2$. Mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ entsteht α -Phenyläthylsulfid $[C_6H_5.CH(CH_3)]_2S_2$. Beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium auf 250° entstehen Phenylessigsäure und Phenylacetamid $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$. Verbindet sich mit Opianensäure zum Körper $C_{18}H_{16}O_5$. Beim Erhitzen mit Formanilid entsteht Py-2-Phenylchinolin, und beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 120° entsteht 4-Oxy-2-Phenylchinolin.

$C_8H_8O.HgCl_2$. GroÙe Nadeln. Schmelzp.: 59° (VOLHARD, *A.* 267, 185). — Verbindung $C_8H_8O.2CrO_2Cl_2$. *D.* Durch Vermischen der Lösungen der beiden Komponenten in viel $CHCl_3$ (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 480). — Chokoladebrauner Niederschlag. Pikrat $C_8H_8O.C_6H_3N_3O_7$. Grünlichgelbe, quadratische Krystalle. Schmelzp.: 53° (GÖDIKE, *B.* 26, 3046).

Chloracetophenon C_8H_7ClO . a. 1²-Chloracetophenon, ω -Chloracetylbenzol, Phenacylchlorid $C_6H_5.CO.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon (GRAEBE, *B.* 4, 35; STÄDEL, *B.* 10, 1830). Aus Benzol und Chloracetylchlorid, in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 507). — *D.* Man leitet Chlor in eine durch Eis abgekühlte Lösung von 1 Thl. Acetophenon in 1 Thl. CS_2 , bei hellem Tageslicht (H. GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 379). — Tafeln (aus schwachem Weingeist). Schmelz-

punkt: 58—59°; siedet unzersetzt bei 244—245°. Spec. Gew. = 1,324 bei 15°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Unlöslich in Wasser. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Beim Behandeln mit Kaliumacetat entsteht Benzoylcarbinolacetat $C_8H_7O \cdot C_2H_3O_2$. Bei der Destillation mit PCl_5 wird Dichlorstyrol $C_8H_6Cl_2$ gebildet. Wässriges Ammoniak erzeugt Isoindol $C_{16}H_{14}N_2$, während beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloracetophenon zwei isomere Verbindungen $C_{16}H_{14}ClO_3$ gebildet werden. Von Chromsäure wird Chloracetophenon zu Benzoësäure oxydirt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Verbindungen $C_{16}H_{13}ClO_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloracetophenon und trennt die im Niederschlage, neben NH_4Cl , befindlichen isomeren Verbindungen (STÄDEL, RÜGHEIMER, *B.* 9, 1759) durch Krystallisation aus Benzol (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 836). $2C_8H_7ClO = C_{16}H_{13}ClO_2 + HCl$.

α - $C_{16}H_{13}ClO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 117°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt nicht unzersetzt. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzoësäure übergeführt.

β - $C_{16}H_{13}ClO_2$. Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.; 154—155°. In Alkohol, Aether u. s. w. schwerer löslich als α - $C_{16}H_{13}ClO_2$. Sublimirt unzersetzt. Wird von Chromsäure schwerer angegriffen als der α -Körper, unter Bildung von Benzoësäure.

b. 4-Chloracetophenon, Methyl-p-Chlorbenzoyl, Acetyl-p-Chlorbenzol $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Chlorbenzol und Acetylchlorid bei 50—60° (H. GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 373). Man versetzt das Produkt mit Wasser und fraktionirt das gefällte Oel. Der bei 225—235° übergehende Antheil wird stark abgekühlt und abgesogen. — Schmelzp.: 20°; Siedep.: 232°; spec. Gew. = 1,188 bei 20°. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, p-Chlorbenzoësäure.

Dichloracetophenon $C_8H_6Cl_2O$. *a.* 1²,1²-(ω -)Derivat $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon. Lässt man die Wirkung des Chlors längere Zeit andauern, so bilden sich $C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_3$ (H. GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 348) und dann Benzoylchlorid und $C_{16}H_{13}ClO_2$ (DYCKERHOFF, *B.* 10, 531). Entsteht auch beim Chloriren von Acetophenon in Gegenwart von etwas Jod oder von $AlCl_3$ (GAUTIER). Bei der Destillation der dichloracetophenonphosphorigen Säure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot PO(OH)_2$ (BÉHAL, *Bl.* 50, 634). Aus 50 g Dichloracetylchlorid, 100 g Benzol und 10 g $AlCl_3$ (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 388). — *D.* Man leitet, bei diffusum Tageslicht, Chlor durch Acetophenon bei höchstens 50° (G.). — Erstarrt sehr schwer krystallinisch und schmilzt dann bei +19°. Siedep.: 143° bei 25 mm; siedet nicht unzersetzt bei 247—248° (G.); spec. Gew. = 1,340 bei 16° (flüssig). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Benzoësäure oxydirt. Wird durch Kochen mit Wasser kaum verändert. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat wird alles Chlor als KCl ausgeschieden.

b. 1²,4-Dichloracetophenon $C_6H_4Cl_2CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Chloracetophenon in CS_2 (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 395). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°; Siedep.: 270°. Liefert, bei der Oxydation, p-Chlorbenzoësäure.

Dichloracetophenonphosphorige Säure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot PO(OH)_2$. Siehe Phosphorverbindungen.

Trichloracetophenon $C_6H_5Cl_3O$. *a.* 1²,1²,1²-(ω -)Trichlorderivat $C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 100° erhitztes, Acetophenon, an der Sonne; aus 60 g Trichloracetylchlorid, 100 g Benzol und 10 g $AlCl_3$ (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 398). — Flüssig. Siedep.: 145° bei 25 mm; spec. Gew. = 1,425 bei 16°. Wird durch Kochen mit Wasser kaum verändert. Alkalische Chamäleonlösung oxydirt langsam zu Benzoësäure. Alkoholisches Kali bewirkt leicht Spaltung in $CHCl_3$ und Benzoësäure.

b. 1²,1²,4-Trichloracetophenon $C_6H_4Cl_3CO \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor, bei 50—60°, in 4-Chloracetophenon (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 402). — Schmelzp.: 51°; Siedep.: 178° bei 45 mm. Bei der Oxydation entsteht p-Chlorbenzoësäure.

1²,1²,1²,4-Tetrachloracetophenon $C_8H_4Cl_4O = C_6H_4Cl_4CO \cdot CCl_3$. *B.* Beim Behandeln von 4- $C_6H_4Cl_2CO \cdot CHCl_2$ mit Chlor bei 200° (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 403). — Schmelzpunkt: 28°; Siedep.: 181° bei 45 mm.

Bromacetophenon C_8H_7BrO . *a.* 4(?)-Bromacetophenon, Methylbromphenylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Brombenzol, gelöst in CS_2 , mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEITZER, *B.* 24, 550). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether u. s. w.

b. 1^2 - (ω) -Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$. *B.* Aus Acetophenon und Brom (EMMERLING, ENGLER, *B.* 4, 148). Dibromtolaktinsäure $CHBr_2.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$ zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2 , HBr und Bromacetophenon (BÖTTINGER, *B.* 14, 1238). Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Poly- β -Bromzimmtsäure in Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 83). $C_6H_7BrO_2 = C_6H_7BrO + CO$. — *D.* Man bringt allmählich (1 Mol.) Brom zu, in CS_2 gelöstem, Acetophenon (HUNNIUS, *B.* 10, 2007) und leitet gleichzeitig trockene Kohlensäure hindurch (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 837; 16, 22). Aus Dibromtolaktinsäure. — Trimetrische (BERTRAM, *J.* 1882, 368) Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 50° . Reizt die Augen heftig zu Thränen. Löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen. Geht, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in Benzoesäure über (HUNNIUS; ENGLER, *B.* 11, 932). Natriumäthylat erzeugt Bromdiphenacyl. Beim Erwärmen mit β -Naphtolnatrium (und absol. Alkohol) wird Benzoylmethyl- β -Naphthyläther gebildet. Giebt, beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, Isoindol $C_{16}H_{14}N_2$. Liefert, mit Anilin, in der Kälte: Acetophenonanilid, und in der Wärme: Diphenyldiisindol. Methylanilin erzeugt, in der Kälte, Acetophenonmethylanilid, während bei Siedehitze Py-2-Phenylindol mit Py-1,2-Methylphenylindol(?) gebildet werden (CULMANN, *B.* 21, 2595). Mit Dimethylanilin entsteht Acetophenonmethylanilid. Auch Dimethyl-*m*-Toluidin und Tetramethyl-*m*-Phenylendiamin wirken ein, aber nicht Dimethyl-*o*-Toluidin (STÄDEL, SIEPERMANN, *B.* 13, 844). Lagert sich, nach Art der Alkyljodide, direkt an Basen (Pyridin, Chinolin) an. $C_6H_5N + C_6H_5CO.CH_2Br = C_6H_5N(CH_2.CO.C_6H_5).Br$. Beim Zusammenschmelzen mit Säureamiden entstehen Oxazolinderivate, mit Acetamid entsteht z. B. Phenylloxazol C_9H_9NO (s. Basen $C_nH_{2n-3}N$). Liefert, beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin, dasselbe Phenylglyoxim, wie Dibromacetophenon. Mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ entsteht Indigo. Liefert, mit Phenylhydrazin, Tetraphenyltetracarbazon $C_{28}H_{24}N_4$. Setzt sich mit Phenolen nicht um; wendet man Natriumsalze der Phenole an, so erfolgt leicht Bildung von Phenoläthern des Oxyacetophenons. Mit Natriummalonsäureester entstehen Benzoylisobornsteinsäureester $C_{11}H_9O_5(C_2H_5)_2$ und Diphenacylmalonsäureester $C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. Beim Kochen mit Salicylaldehyd und alkoholischem Kali entsteht α -Benzoylcumaron $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown O \end{matrix} C.CO.C_6H_5$.

1^2 , 1^2 - (ω) -Dibromacetophenon $C_6H_5Br_2O = C_6H_5.CO.CHBr_2$. *B.* Aus Acetophenon (in CS_2 gelöst) und (2 Mol.) Brom, in der Kälte (HUNNIUS, *B.* 10, 2010). — Rhombische Tafeln (aus CS_2 , $CHCl_3$ oder Ligroin) (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 161). Schmelzp.; $36-37^\circ$. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoesäure oxydirt. Beim Kochen mit Sodälösung entsteht Benzoesäure; mit verdünnter Kalilauge wird Mandelsäure gebildet. Liefert, mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak, in der Kälte, Isoindileucin (s. u.), Benzamid und CH_2Br_2 . Liefert, mit Hydroxylamin, Phenylglyoxim $C_8H_9N_2O_2$ (s. u.) und mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ Indigo.

Isoindileucin $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5.CO.C \begin{matrix} \diagdown C(C_6H_5) \\ \diagup N \end{matrix} CH:NH$ (?). *B.* Entsteht, neben

Benzamid, beim Schütteln einer Benzollösung von Dibromacetophenon mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* 18, 2241). $2C_6H_5Br_2O + 2NH_3 = C_{16}H_{12}N_2O + 4HBr + H_2O$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: $191-192^\circ$. Unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl wird, auf Zusatz von Phenol, karminroth. Wird von Zinn und HCl zu Hydroisindileucin reducirt. Liefert mit CH_3J ein Methylderivat. Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — Pikrat $C_{16}H_{12}N_2O.C_6H_5(NO_2)_3O + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 150° .

Methylisindileucin $C_{17}H_{14}N_2O = C_{16}H_{11}N_2O.CH_3$. *B.* Aus Isoindileucin, CH_3J und alkoholischem Kali bei $100-110^\circ$ (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* 18, 2242). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 115° . Löslich in Alkohol und Aether. Wird von CH_3J nicht angegriffen. Giebt mit Vitriolöl und Phenol keine Färbung.

Hydroisindileucin $C_{16}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH(OH).C \begin{matrix} \diagdown C(C_6H_5) \\ \diagup N \end{matrix} CH:NH$ (?). *B.* Beim

Behandeln einer alkoholischen Lösung von Isoindileucin mit Zinn und Salzsäure (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* 18, 2243). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 160° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Wird von CrO_3 zu Isoindileucin oxydirt.

p-Jodacetophenon $CH_3.CO.C_6H_4J$. *B.* Aus p-Amidoacetophenon durch Austausch der Aminogruppe gegen Jod (KLINGEL, *B.* 18, 2692). — Blättchen oder flache Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 79° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von CrO_3 und Eisessig zu p-Jodbenzoesäure oxydirt.

Dasselbe Methyljodphenylketon (?) entsteht aus Jodbenzol, Acetylchlorid und AlCl_3 (SCHWEITZER, *B.* 24, 551). — Lange Tafeln (aus Aether). Schmelzpt.: 85° . Leicht löslich in Alkohol, CS_2 , Eisessig und Benzol, schwerer in Aether, schwer in Ligroin.

1²-(ω -)Nitrosoacetophenon, Benzoylformoxim $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$. *B.* Bei 1—2tägigem Stehen in der Kälte von (1 Mol.) Acetophenon mit (1 Mol.) Isoamylnitrit und der Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. absolutem Alkohol (CLAISEN, *B.* 20, 656). Das ausgeschiedene Natriumsalz wird bei 0° durch die theoretische Menge Eisessig zerlegt und das freie Nitrosoacetophenon aus wenig heissem CHCl_3 (oder Essigäther) umkrystallisirt (CLAISEN, MANASSE, *B.* 20, 2194). — Monokline (LIEWE, *B.* 20, 2194) Tafeln (aus CHCl_3). Schmelzpt.: 126 — 128° . Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalien. Zerfällt mit Essigsäureanhydrid, schon in der Kälte, in H_2O und Benzoylcyanid. Acetylchlorid erzeugt das Hydrochlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{HCl}$. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Natronlauge, in HCN und Benzoësäure. Salzsaures Hydroxylamin erzeugt Phenylglyoxim und einen Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_8\text{O}_3$ (s. Phenylglyoxal S. 92). Verbindet sich mit NaHSO_3 zu einer Verbindung, welche, beim Kochen mit Schwefelsäure, in NH_3 , H_2SO_4 und Benzoylformaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ zerfällt. Die Lösung in Vitriolöl wird durch Phenol gelbroth gefärbt. Nitrosoacetophenon ist eine ziemlich starke Säure.

Acetylderivat $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}$. — $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$. *B.* Beim Schütteln von Benzoylformoxim mit Acetylchlorid (SÖDERBAUM, *B.* 24, 1383). — Krystallmehl. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 57° . Leicht löslich, unter Zersetzung, in Aether, CHCl_3 , heissem Ligroin und Benzol. Zersetzt sich beim Stehen an der Luft. Beim Lösen in verd. Natron entsteht Mandelsäure; beim Lösen in Soda entsteht Phenylglyoxalbenzoin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Wasser scheidet die freie Base $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}$ ab, die aus CHCl_3 in glänzenden, bei 131° schmelzenden Nadelchen krystallisirt und, beim Erwärmen mit verd. Salzsäure, in Benzoylformoxim übergeht. Sie löst sich schwer in Aether und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, CHCl_3 und in kochendem Wasser.

Chlorisonitrosoacetophenon $\text{C}_8\text{H}_6\text{ClNO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{OH}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Isonitrosoacetophenon in CHCl_3 (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 96). Aus Acetophenon mit Isoamylnitrit und rauch. HCl (CL, M.). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzpt.: 131 — 132° . Schwer löslich in Ligroin. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird Benzoësäure abgespalten.

1²-Isonitroso-p-Bromacetophenon, 4-Brombenzoylformoxim $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrNO}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$. *B.* Aus 4-Bromacetophenon, Natriumäthylat und Isoamylnitrit (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3465). — Flache, glänzende Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 164° . Leicht löslich in heissem Alkohol und Essigäther, schwer in CHCl_3 und Benzol. Verhält sich gegen Acetylchlorid wie Benzoylformoxim. Essigsäureanhydrid erzeugt, in der Kälte, ein Acetylderivat.

Acetylderivat $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}$. *B.* Aus p-Brombenzoylformoxim und Essigsäureanhydrid, bei Zimmertemperatur (SÖDERBAUM). — Vierseitige, schiefe Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 89° .

Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClBrNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CCl}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}$. *B.* Beim Stehen von 4-Brombenzoylformoxim mit Acetylchlorid (SÖDERBAUM). — Krystallpulver. Schmilzt gegen 120 — 150° . Unbeständig. Liefert mit Wasser das Derivat $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrNO}_4$ (s. u.).

Derivat $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrNO}_4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}$. *B.* Aus $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CCl}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}$ (s. o.) und Wasser (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3467). — Nadelchen (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 135° . Natronlauge erzeugt 4-Brommandelsäure. Beim Kochen mit Wasser entsteht p-Bromphenylglyoxal.

Nitroacetophenon $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Beim Auflösen von Acetophenon in rauchender Salpetersäure entstehen krystallisirtes m-Nitroacetophenon und syropförmiges o-Nitroacetophenon. Ersteres bildet sich hauptsächlich in der Kälte (ENGLER, EMMERLING, *B.* 3, 886), letzteres bei 30 — 40° (ENGLER, *B.* 18, 2238).

a. o-Nitroacetophenon. *D.* Man kocht je 25 g o-Nitrobenzoylacetessigester mit dem 5fachen Volumen eines Gemisches aus 1 Thl. H_2SO_4 und 2 Thln. H_2O 8 Stunden lang. Man schüttelt das Gemisch aus Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den, über CaCl_2 getrockneten, Rückstand im Vakuum (GEVEKOHT, *A.* 221, 325). — Eigenthümlich riechendes Oel. Erstarrt nicht bei -20° . Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 . Liefert mit PCl_5 sofort Chlor-o-Nitrostyrol $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}(\text{NO}_2)$ und beim Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium Indigo. Auch bei der Reduktion mit Zinkstaub (+ Natronkalk) entsteht Indigblau. Wird von KMnO_4 zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt.

b. *m*-Nitroacetophenon. *B.* Beim Nitriren von Acetophenon (s. o.). Beim Kochen von *m*-Nitrobenzoylacetessigester mit Wasser (GEVEKONT, *A.* 221, 334). — Nadeln. Schmelzpunkt: $80-81^\circ$ (BUCHKA, *B.* 10, 1714); $75-76^\circ$ (BIGINELLI, *G.* 24 [1] 438). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt, bei der Oxydation, *m*-Nitrobenzoesäure.

c. *p*-Nitroacetophenon. *B.* Beim Erwärmen von *p*-Nitrophenylpropionsäure mit einem Gemisch aus 3 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O (DREWSEN, *A.* 212, 160). $C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H + H_2O = C_6H_4(NO_2).CO.CH_3 + CO_2$. Beim Kochen von *p*-Nitrobenzoylacetessigester mit Schwefelsäure von 30% (GEVEKONT, *A.* 221, 335). — *D.* Man lässt *p*-Nitrophenylpropionsäure 10–12 Stunden lang mit Vitriolöl bei $35-40^\circ$ stehen, gießt die Lösung in viel Wasser und kocht, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 203). — Gelbliche Prismen. Schmelzpz.: $80-81^\circ$. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Reducirt nicht Ag_2O . Liefert mit PCl_5 *p*-Nitrophenylchloräthylen $C_6H_4Cl(NO_2)$ und HCl . Wird von Sn und HCl in *p*-Aminoacetophenon übergeführt.

$1^2, 1^2$ -Dichlor-*o*-Nitroacetophenon $C_6H_4Cl_2NO_2 = C_6H_4(NO_2).CO.CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von 1 Thl. *o*-Nitroacetophenon in 2 Thln. Eisessig (GEVEKONT, *A.* 221, 328). Man gießt die Lösung in Wasser, presst den erhaltenen Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Ligroin um. — Feine Blättchen (aus Ligroin). Schmelzpz.: 73° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroin.

Bromnitroacetophenon $C_6H_4BrNO_2 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2Br$. *a.* Brom-*o*-Nitroacetophenon. *D.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. *o*-Nitroacetophenon in 3 bis 4 Thln. Eisessig allmählich mit 1 Thl. Brom, erwärmt gelinde und gießt dann in kaltes Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst und aus Ligroin umkrystallisirt (GEVEKONT, *A.* 221, 327). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpz.: $55-56^\circ$. Reizt die Augen heftig zu Thränen. Löslichkeit wie bei Dichlor-*o*-Nitroacetophenon.

b. 1^2 -Brom-*m*-Nitroacetophenon. *B.* Beim Eintragen von 1^2 -Bromacetophenon in kalte, rauchende Salpetersäure (HUNNUS, *B.* 10, 228). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpz.: 96° . Sehr wenig löslich in Aether. Wird von Chamäleonlösung zu *m*-Nitrobenzoesäure oxydirt.

c. 1^2 -Brom-*p*-Nitroacetophenon. *B.* Bei langsamem Vermischen der eisessigsauren Lösungen von (1 Mol.) *p*-Nitroacetophenon und (1 Mol.) Brom (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 204). Man erhitzt zum Kochen und fällt mit Wasser. — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpz.: 98° . Löslich in heißem Alkohol, in Aether, CS_2 , Eisessig, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroin. Liefert, beim Kochen, mit Natriumacetat und Eisessig, *p*-Nitrobenzoylcarbinol $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.OH$.

Dibromnitroacetophenon $C_6H_4Br_2NO_2 = C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$. *a.* *o*-Nitroderivat. *D.* Wie beim Brom-*o*-Nitroacetophenon, nur wendet man zweimal so viel Brom an (GEVEKONT, *A.* 221, 328). — Kleine Prismen (aus Ligroin). Schmelzpz.: $85-86^\circ$. Reizt die Augen äußerst heftig zu Thränen. Löslichkeit wie bei Dichlor-*o*-Nitroacetophenon.

b. *m*-Nitroderivat. *B.* Beim Eintragen von 1^2 -Dibromacetophenon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4); aus 1^2 -Brom-*m*-Nitroacetophenon und Brom bei 100° (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* 18, 2240). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 59° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c. *p*-Nitroderivat. *B.* Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung von *p*-Nitroacetophenon mit (etwas mehr als 2 Mol.) Brom (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 204). Man erhitzt zum Kochen und fällt mit Wasser. — Grofse, dünne Tafeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpz.: $67,4^\circ$. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Aether, CS_2 , Eisessig, Aceton und Benzol. Liefert, beim Kochen, mit verdünnter Sodalösung, *p*-Azoxybenzoylameisensäure und äußerst wenig *p*-Nitromandelsäure.

Aminoacetophenon $C_6H_5NO = NH_2.C_6H_4.CO.CH_3$. *a.* *o*-Derivat. *B.* Beim Behandeln von *o*-Nitroacetophenon mit Sn und HCl (GEVEKONT, *A.* 221, 326). Beim Kochen von *o*-Aminophenylpropionsäure mit Wasser (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2153). $NH_2.C_6H_4.C:C.CO_2H + H_2O = NH_2.C_6H_4.CO.CH_3 + CO_2$. Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. *o*-Aminophenylacetylen in ein Gemisch aus 4 Thln. Wasser und 12 Thln. Vitriolöl (BAEYER, BLOEM). $NH_2.C_6H_4.C:CH + H_2O = C_6H_5NO$. Man lässt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, gießt dann auf Eis, neutralisirt mit Soda und destillirt im Dampfstrom. Das Destillat wird mit $NaCl$ gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 964). — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Destillirt fast unzersetzt bei $242-252^\circ$. Ein mit HCl befeuchteter Pichtenspan, in die wässrige Lösung getaucht, färbt sich beim Trocknen intensiv orangeroth. Versetzt man das salzsaure Salz mit $NaNO_2$ und dann mit Na_2SO_3 , so resultirt ein Salz der Methylindazolsulfonsäure $C_6H_4.CN_2(CH_3).SO_3Na$. Beim Kochen mit Ameisensäure entsteht Formyl-*o*-Amino-Py 4-Methyl-2-Phenylchinolin $C_{17}H_{14}N_2O$. Beim Erhitzen von

o-Acetaminoacetophenon mit alkoholischem NH_3 auf 140° entsteht 2,4-Dimethylchinazolin $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$. — $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}\cdot\text{HCl}$. Prismen, sehr leicht löslich in Alkohol (B., B.). Zersetzt sich bei 168° unter Gasentwicklung. — $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}\cdot\text{HCl} + \text{SnCl}_2$. Feine Nadeln (G.). — $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Schwer löslich in Wasser (B., B.). — $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Nadeln (G.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

o-Aethylaminoacetophenon $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. o-Aminoacetophenon mit 2 Thln. Aethylbromid 20 Stunden lang, auf 100° , destillirt dann das überschüssige Aethylbromid ab, löst den Rückstand in Wasser und destillirt die filtrirte Lösung, nach Zusatz von Soda. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand in verdünnter H_2SO_4 gelöst und mit Natriumnitrit gefällt. Das gebildete Nitrosoderivat behandelt man mit SnCl_2 (BAEYER, *B.* 17, 791). — Gelbliches Oel. Bei der Reduktion seines Nitrosoderivates mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Aethylmethylindazol $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. — $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol).

o-Benzylaminoacetophenon $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. *D.* Man erhitzt 2 Thle. o-Aminoacetophenon mit 1 Thl. Benzylchlorid 3 Stunden auf 100° , löst das Produkt in konc. HCl , fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag erst aus Alkohol und dann aus Aether + Ligroin um (BAEYER, *B.* 17, 971). — Gelbliche, grobe Prismen. Schmelzp.: $79-81^\circ$. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in CS_2 , CHCl_3 und Benzol.

Nitrosoderivat $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. *D.* Man versetzt eine Lösung von Benzylaminoacetophenon in wässriger Schwefelsäure mit (etwas mehr als 1 Mol.) Natriumnitrit und krystallisirt das erhaltene Produkt aus Aether + Ligroin um (BAEYER, *B.* 17, 972). — Lange Nadeln. Schmelzp.: $54-55^\circ$. Liefert, beim Erwärmen mit 10 Thln. Vitriolöl, Indigo, Benzylindigo (?).

Acetylderivat $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. *D.* Aus o-Aminoacetophenon und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2154). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: $76-77^\circ$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in CS_2 .

Chloracetyl-o-Aminoacetophenon $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClNO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 81° (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1396). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin.

Trichloracetylaminooacetophenon $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_2$. Dicke Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin (BISCHLER, HOWELL).

Propionylaminoacetophenon $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Grobe Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 68° (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1386). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol.

Butyryl-o-Aminoacetophenon $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$. a. Normalbutyrylderivat. Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 52° (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1388). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. Isobutyrylderivat. Grobe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50° (BISCHLER, HOWELL).

Benzoyl-o-Aminoacetophenon $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$. Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 98° (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1391). Schwer löslich in Ligroin, kaltem Alkohol und Aether.

Phenylacetyl-o-Aminoacetophenon $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Grobe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79° (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1392). Schwer löslich in kochendem Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Cinnamyl-o-Aminoacetophenon $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Grobe, rhombische Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 91° (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1394). Schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol.

b. m-Derivat. *B.* Aus m-Nitroacetophenon mit Zinn und Salzsäure (BUCHKA, *B.* 10, 1714) oder mit Zink und Salzsäure (HUNNIUS, *B.* 10, 2009). — *D.* Man behandelt m-Nitroacetophenon, in alkoholischer Lösung, mit Zinn und Salzsäure (ENGLER, *B.* 11, 932). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: $92-93^\circ$. Schwache Base. — $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}\cdot\text{HCl}$. Lange, spiefsige Krystalle. Zersetzt sich mit viel Wasser, theilweise, unter Abscheidung der freien Base.

c. p-Derivat. *B.* Durch Behandeln von p-Nitroacetophenon mit Sn und HCl (DREWSEN, *A.* 212, 162). Bei 4–5stündigem Kochen von 2 Thln. Anilin mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. ZnCl_2 (KLINGEL, *B.* 18, 2688). Man gieft in kochendes

Wasser und stumpft die meiste Säure durch Natron ab. Der, nach dem Erkalten, auskrystallisirte Niederschlag wird 4 Stunden lang mit konc. HCl gekocht, die Lösung mit Natron neutralisirt und durch Wasserdampf das freie Anilin entfernt. Den Rückstand zieht man mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und destillirt den Rückstand im Vakuum (ROUSSER, *Bl.* [3] 11, 320). — Lange, fächerförmige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 106°; Siedep.: 293—295°. Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether, sehr schwer in Benzol und Ligroin. — Salze: KLINGEL. — C_8H_9NO . HCl. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_8H_9NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat $(C_8H_9NO)_2.C_2H_2O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylaminoacetophenon $C_{10}H_{13}NO = CH_3.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Aminoacetophenon und CH_3J (KLINGEL, *B.* 18, 2694). Man zerlegt das gebildete Produkt durch Ag_2O und destillirt die freie Base. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 58—59°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser.

Acetaminoacetophenon $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.NH(C_2H_5O)$. *B.* Entsteht aus Anilin, Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (KLINGEL, *B.* 18, 2691). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 166—167°. Leicht löslich in Weingeist und in heißem Wasser.

d. 1²-Aminoderivat $C_8H_9.CO.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isonitrosoacetophenon mit salzsaurem Zinnchlorür (BRAUN, V. MEYER, *B.* 21, 1271) oder mit Essigsäure und Zinkstaub (ANGELI, *G.* 23 [2] 349). — Aus 1²-Bromacetophenon und alkoholischem NH_3 (B., M.). Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Phenacylphthalaminsäure $C_8H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4O_2.OH$ mit konc. Salzsäure (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2687). — *D.* Man trägt, allmählich und unter Kühlung, eine konc. alkoholische Lösung von 40 g Isonitrosoacetophenon in die Lösung von 130 g $SnCl_2$ in 196 cem rauch. HCl (+ wenig Zinn) ein (RUPE, *B.* 28, 254). — Das freie Aminoacetophenon, aus den Salzen durch NaOH abgeschieden, ist amorph und sehr unbeständig. An der Luft geht es in einen Körper $C_8H_{14}N_2O$ über. In Gegenwart von NH_3 wandelt es sich in Isoindol $C_8H_{12}N_2$ um. Mit HCNÖ entsteht Phenylimidazolone $C_8H_8N_2O$. Beim Versetzen des Hydrochlorids mit $NaNO_2$ entsteht es-Diazoacetophenon $C_8H_6N_2O$. — $C_8H_9NO.HCl$. Krystalle. Schmilzt bei 183—184° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. — $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe, feine Nadeln. Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_9NO.HCl.AuCl_3$. Eigelber Niederschlag. Feine, goldgelbe Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). — $C_8H_9NO.H_2SO_4$. Lange Spielfe. — Pikrat $C_8H_9NO.C_3H_3N_3O_7$. Lange, gelbe, flache Nadeln. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung (*G.*).

Verbindung $C_8H_{14}N_2O$. *B.* Das aus den Salzen, durch NaOH, gefällte 1²-Aminoacetophenon oxydirt sich an der Luft zu $C_{16}H_{14}N_2O$ (BRAUN, V. MEYER, *B.* 21, 1276). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in HCl.

1²-(*o*-)Acetophenonanilid, Phenacylanilid $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CO.CH_2.NH(C_6H_5)$. *D.* Durch Vermischen von 10 g 1²-Bromacetophenon, gelöst in 40 g Alkohol, mit 10 g Anilin (MÖHLAU, *B.* 14, 172; 15, 2467; BISCHLER, *B.* 25, 2860). — Feine Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 . Zersetzt sich beim Liegen über H_2SO_4 , rascher beim Erhitzen oberhalb 100°, in Wasser und Phenylindol $C_{14}H_{11}N$. Dieser Körper entsteht auch beim Erhitzen von salzsaurem Acetophenonanilid mit PCl_5 auf 100°. Zersetzt sich, beim Kochen mit konzentrierten Säuren oder Alkalien, unter Abscheidung von Anilin und Phenylcarbylamin. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Glänzende Prismen. Wird durch Wasser zerlegt. — $C_{14}H_{13}NO.HBr$. Gleicht dem Hydrochlorid.

Nitrosoacetophenonanilid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_6H_5).NO$. *D.* Man leitet salpetrige Säure in ein Gemisch aus Acetophenonanilid und Alkohol (von 95 %), bis Lösung erfolgt, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus wässrigem Alkohol um (MÖHLAU, *B.* 15, 2472). — Gelbliche, glänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Zerfällt, beim Erwärmen mit salzsaurem Zinnchlorür, in NH_3 und Acetophenonanilid, während mit Natriumamalgam (oder Zinkstaub und Essigsäure) NH_3 , Anilin und Acetophenon entstehen.

Acetophenon-m-Chloranilid $C_{14}H_{12}ClNO = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus 10 g 1²-Bromacetophenon, 14 g m-Chloranilin und 20 g Alkohol (BISCHLER, *B.* 25, 2867). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und CS_2 . — $C_{14}H_{12}ClNO.HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetophenon-p-Nitranilid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. *D.* Man kocht das Nitrosoderivat $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (s. u.) mit Alkohol und etwas konc. HCl und krystallisiert die gebildete Verbindung aus Eisessig um (MÖHLAU). — Lange, glänzende, goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 167°. Fast unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert, beim Kochen mit Chromsäurelösung, Benzoësäure. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in Acetophenon und p-Phenylendiamin.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{11}N_3O_4 = C_6H_5.CO.CH_2.N(NO)(C_6H_4.NO_2)$. *D.* Man leitet salpetrige Säure, bei 0°, durch ein Gemisch von Acetophenonanilid und Eisessig bis zur Grünfärbung des letzteren, lässt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen und krystallisiert die erhaltenen und mit Wasser gewaschenen Blättchen aus Alkohol um (MÖHLAU). — Rechteckige, glänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 135–145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Aether. Wird von alkoholischer Kalilauge und von HCl zersetzt. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wird Acetophenonnitranilid gebildet.

Acetophenondinitranilid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4(NO_2)_2$. *D.* Man versetzt eine eisessigsäure Lösung von Acetophenonanilid allmählich mit dem gleichen Volumen rother, rauchender Salpetersäure (MÖHLAU). — Goldgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 171–172°. Außerst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert, bei der Oxydation, Benzoësäure. Wird bei der Reduktion in Acetophenon und 1,2,4-Triaminobenzol zerlegt. Gibt mit HNO_2 kein Nitrosoderivat.

Acetophenonmethylanilid, Phenacylmethylanilid $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Beim Vermischen von 1 Mol. 1²-Bromacetophenon mit 2 Mol. Dimethylanilin (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* 13, 842; *B.* 14, 984). $C_6H_5.CO.CH_2.Br + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{15}H_{15}NO + C_6H_5.N(CH_3)_3.Br$. Entsteht auch aus 1²-Bromacetophenon und Monomethylanilin. — GroÙe, gelbe, prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 120°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, leicht in verdünnten Mineralsäuren. Wird aus den sauren Lösungen, durch Wasser, wieder gefällt. Leicht oxydirbar. Versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit 1 Tropfen verdünnter HNO_3 , so färbt sich die Flüssigkeit rasch mennigroth, und in konzentrierten Lösungen entsteht zugleich ein rother Niederschlag (empfindliche, charakteristische Reaktion) (WELLER, *B.* 16, 27). Setzt sich mit CH_3J (oder C_2H_5J) um in Jodacetophenon und Trimethylanilinjodid. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ wird 1,2-Methylphenylindol $C_{14}H_{10}.N.CH_3$ gebildet. — $(C_{15}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heissem Wasser und daraus in Tafeln krystallisierend.

Jodmethylat $C_{15}H_{15}NO.CH_3J$. Krystalle (STAEDEL, SIEPERMANN). Gibt, beim Behandeln mit Silberoxyd, die stark kaustische, freie Base $C_{15}H_{15}NO.(CH_3.OH)$.

Acetophenonäthylanilid $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. *B.* Aus 1²-Bromacetophenon und Diäthylanilin (WELLER, *B.* 16, 26). — Feine, schwach grünliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94–95°. Löslichkeit und Verhalten gegen HNO_3 und gegen CH_3J wie bei Acetophenonmethylanilid. Wird, nach Art der Alkaloide, durch Tannin, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure u. s. w. gefällt.

Diphenacyläthylendiphenyldiamin $C_{30}H_{28}N_2O_2 = C_6H_4[N(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5]_2$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{22}H_{20}N_2$, bei 1/2 stündigem Erhitzen auf 100° von 18,7 g 1²-Bromacetophenon mit 10 g $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ und 7,5 g entwässertem Natriumacetat (GARZINO, *G.* 21 [2] 500). Man wäscht das Produkt mit Wasser, dann mit (9 Thln.) Alkohol und behandelt es hierauf mit Aether, welcher die Verbindung $C_{22}H_{20}N_2$ auflöst. — Citronengelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 170–172,5°. Unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in CS_2 , ziemlich löslich in Benzol und $CHCl_3$.

1²-Acetophenontoluidid, Phenacyltoluidin $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *a.* o-Toluidoderivat. *B.* Beim Verreiben von (1 Mol.) 1²-Bromacetophenon mit (2 Mol.) o-Toluidin und dem doppelten Vol. Alkohol (BISCHLER, *B.* 25, 2865). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 89°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, in Aether und CS_2 . — $C_{15}H_{15}NO.HCl$. Nadeln.

b. p-Toluidoderivat. Entsteht, neben wenig Diphenacyl-p-Toluidin, beim Vermischen der kalten, gesättigten, alkoholischen Lösungen von (2 Mol.) p-Toluidin und (1 Mol.) 1²-Bromacetophenon (LELLMANN, DONNER, *B.* 23, 167). Man trennt die beiden Körper durch Behandeln mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Alkohol. In Lösung geht nur das Monophenacylderivat. — GroÙe, gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° (L., D.); 127° (B.). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, Eisessig und warmer konzentrierter Salzsäure. — $C_{15}H_{15}NO.HCl$. Nadeln.

Phenacyl-m-Nitro-p-Toluidin $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Verreiben von (1 Thln.) Phenacyl-p-Toluidin mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew.

= 1,138) (LELLMANN, DONNER, *B.* 23, 169). Man fällt nach 48 Stunden durch Wasser. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 163—165°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. Salzsäures $SnCl_2$ reducirt zu Dihydrophenyltoluchinoxalin $C_{15}H_{12}N_2$.

Dinitrophenacyl-p-Toluidin $C_{15}H_{13}N_3O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Behandeln von Phenacyl-p-Toluidin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (LELLMANN, DONNER). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 156°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol.

Diphenacyl-p-Toluidin $C_{23}H_{21}NO_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Siehe Monophenacyl-p-Toluidin (LELLMANN, DONNER). — Kurze Nadeln (aus Xylol). Schmelzpt.: 255°. Außerst schwer löslich in Alkohol, Benzol und konc. Salzsäure. Wird von Natronlauge, beim Erwärmen, nicht verändert.

Phenacylbenzylamin $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei eintägigem Stehen der alkoholischen Lösungen von 100 g 1²-Bromacetophenon und 53 g Benzylamin, scheidet sich Diphenacylbenzylaminhydrobromid aus. Beim Verdunsten des Filtrates krystallisiert Phenacylbenzylaminhydrobromid aus (MASON, WINDER, *Soc.* 63, 1360). Man reinigt das Salz durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig heißem Wasser. — Sehr unbeständig, geht leicht in 1,4-Dibenzyl-2,5-Diphenyldihydropiazin $C_{30}H_{26}N_2$ über. — $C_{15}H_{15}NO \cdot HCl$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{15}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbene Kryställchen. — $C_{15}H_{15}NO \cdot HBr$. Lange Nadeln. Schmelzpt.: 201—203°. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{15}NO \cdot H_2SO_4$. Glänzende Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzpt.: 151—152°.

Diphenacylbenzylamin $C_{23}H_{21}NO_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Siehe Phenacylbenzylamin (MASON, WINDER, *Soc.* 63, 1364). — Dickes Öl, das, schon beim Verdunsten der ätherischen Lösung, in eine isomere, ölige Verbindung übergeht, die nicht mehr in HCl löslich ist. Beim Versetzen des Hydrobromids mit alkoholischem NH_3 entsteht Aminodiphenacylbenzylamin (s. u.) — $C_{23}H_{21}NO_2 \cdot HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 189—190°. — $(C_{23}H_{21}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Große, gelbe Tafeln. — $C_{23}H_{21}NO_2 \cdot HBr$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 196—197°.

Aminodiphenacylbenzylamin $C_{23}H_{22}N_2O = \begin{matrix} OH \cdot C(C_6H_5) : CH \\ NH_2 \cdot C(C_6H_5) : CH \end{matrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei raschem Eintragen von Diphenacylbenzylamin in alkoholisches NH_3 (von 15%), unter Abkühlen (MASON, WINDER, *Soc.* 63, 1365). Man filtrirt nach zwei Stunden ab. — Tafeln. Schmilzt, unter Bräunung, bei 80°. Zersetzt sich, beim Aufbewahren, unter Bildung von 4-Benzylidihydro-2,6-Diphenylpiazin. Diese Zersetzung erfolgt rasch bei 150°. — $(C_{23}H_{22}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Dunkelvioletter, amorpher Niederschlag.

Acetophenonacetanilid $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_5O$. *D.* Aus Acetophenonanilid und Acetylchlorid (MÖHLAU, *B.* 15, 2470). — Derbe, harte, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 126—127°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser; in Alkohol schwerer löslich, als in Aether, Benzol und Eisessig.

Acetophenonacetylchloranilid $C_{16}H_{14}ClNO_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5O) \cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 82° (BISCHLER, *B.* 25, 2868). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in warmem Benzol.

Acetophenonacetyloluid $C_{17}H_{17}NO_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. a. o-Toluidoderivat. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 92° (BISCHLER, *B.* 25, 2866). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

b. p-Toluidoderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 89° (BISCHLER). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in Eisessig.

Dibenzoacetophenontetraureid $C_{26}H_{30}N_2O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)[NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* Beim Kochen eines äquivalenten Gemisches aus Acetophenon, Benzaldehyd und Harnstoff mit absol. Alkohol (BIGNELLI, *G.* 23 [1] 409). — Pulver. Zersetzt sich bei 176—180°. Wird durch Wasser zersetzt.

Acetophenonbenzoylanilid $C_{21}H_{17}NO_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot C_7H_5O$. Lange, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 144—145° (MÖHLAU). Nicht destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Phenacylsulfamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}NSO_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen von Phenacyl-o-Benzoësäuresulfimid (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (ECKENROTH, KLEIN, *B.* 29, 332). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 160°.

Phenacyl-o-Benzoësäuresulfimid $C_{15}H_{11}NSO_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} \right\rangle N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 150° von (1 Mol.) o-Benzoësäuresulfimidnatrium mit 1 Mol.

1²-Bromacetophenon (ECKENROTH, KLEIN, *B.* 29, 331). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 194,5°. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Phenacylsulfamidobenzoësäure.

Phenacylphtalamidsäure $C_{16}H_{13}NO_4 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Phenacylphtalimid (s. u.) in warmem, alkoholischem Kali (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2686). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser, löslich in anderen Lösungsmitteln. Liefert, beim Kochen mit konc. Salzsäure, Phtalsäure und 1²-Aminoacetophenonhydrochlorid $C_8H_9NO.HCl$. — Ag. $C_{16}H_{12}NO_4$ (bei 80–90°).

Phenacylphtalimid $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CO.CH_2.N:C_6H_4O_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von Phtalimidkalium mit 1²-Bromacetophenon auf 150° (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2685). — Quadratische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 167°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol u. s. w.

Nitrophenacylphtalimid $C_{16}H_{10}N_2O_5 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Erwärmen von Phtalimidkalium mit *m*-Nitrophenacylbromid (SCHMIDT, *B.* 22, 3249). — Zugespitzte Krystalle (aus heifsem Eisessig). Schmelzp.: 204°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Kali, auch beim Kochen, nicht angegriffen.

2-Acetamino-5-Bromacetophenon $C_{10}H_{10}BrNO_2 = NH(C_2H_5O).C_6H_3Br.CO.CH_3$. Brom bewirkt im *o*-Acetaminoacetophenon Substitution im Kern, wenn es im trockenen Zustande oder in Gegenwart von Vitriolöl einwirkt. Lässt man Brom auf eine wässrige oder eisessigsäure Lösung von Acetaminoacetophenon einwirken, so erfolgt Substitution in der Seitenkette. — *D.* Man versetzt eine eisessigsäure Lösung von Acetaminoacetophenon mit (1 Mol.) Brom, fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag, nach dem Waschen mit SO_2 , aus Alkohol um (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 965). — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

1²,1²,5-Tribrom-*o*-Aminoacetophenon $C_8H_6Br_3NO = NH_2.C_6H_3Br.CO.CHBr_2$. *B.* Beim Kochen von 5 g des entsprechenden Acetylderivates mit 40 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 20 ccm Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°) (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 967). Man fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. — Orange gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 140–145°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, Bromindigo, Bromisatin und Bromindirubin.

Acetylderivat $C_{10}H_8Br_3NO_2 = NH(C_2H_5O).C_6H_3Br.CO.CHBr_2$. *B.* Man lässt trockene Bromdämpfe 5 Tage lang auf trockenem, mit etwas Jod versetztes Acetaminoacetophenon einwirken, wäscht das Produkt mit SO_2 , löst es in $CHCl_3$ und fällt mit Alkohol (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 966). — Gelbliche Körner. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 185°. Liefert mit $KMnO_4$ Bromisatin. Verhält sich gegen Natron wie das freie Aminobromacetophenon.

1²,1²-Dichlor-5-Brom-*o*-Aminoacetophenon $C_8H_6Cl_2BrNO = NH_2.C_6H_3Br.CO.CHCl_2$. *B.* Beim Kochen von *o*-Acetaminotribromacetophenon mit konc. HCl (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 967). — Glänzende, hellorange gelbe Nadeln oder lange, sehr dünne, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110–120°. Sublimiert größtentheils unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt.

1²-Rhodanacetophenon $C_9H_7NSO = C_6H_5.CO.CH_2.SCN$. *B.* Beim Kochen von 1²-Chloracetophenon oder besser von 1²-Bromacetophenon (ARAPIDES, *A.* 249, 10; OBRÉGIA, *A.* 266, 326) mit Rhodankalium und Alkohol (DYCKERHOFF, *B.* 10, 120). Entsteht auch beim Erwärmen von 1²-Bromacetophenon mit *aa*-Dialkylthioharnstoffen (SPICA, CARRARA, *G.* 19, 426). $NH_2.CS.N(CH_3)_2 + C_6H_5.CO.CH_2Br = C_9H_7NSO + NH.(CH_3)_2HBr$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 74°. Sublimiert in stark glänzenden Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether. Wird von verdünnter Salpetersäure zu CO_2 , H_2SO_4 und Benzoësäure oxydirt. Geht, beim Kochen mit Salzsäure, zunächst in Carbamidthioacetophenon $C_9H_9NSO_2$ und dann in α -Phenyl- μ -Oxythiazol C_9H_9NSO über.

Phenylacetylphenylsulfid $C_{14}H_{12}SO = C_6H_5.CO.CH_2.SC_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von 1²-Bromacetophenon auf gekühltes Thiophenolnatrium (DELSLE, *B.* 22, 309). — Glänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 52–53°. Außerst löslich in Aether und Aceton.

Carbamidthioacetophenon $C_9H_9NSO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.S.CO.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 1²-Rhodanacetophenon mit konc. HCl (ARAPIDES, *A.* 249, 12). Sowie sich Phenylthiothiazol auszuschleiden beginnt, filtrirt man sogleich und fällt das Filtrat mit Wasser. — $C_9H_9NSO_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 175–180°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Verliert an der Luft und beim Lösen in warmem Wasser Salzsäure. Leicht löslich in kaltem Alkohol; beim Erwärmen mit

Alkohol entsteht Phenyloxythiazol. Aus der kalten alkoholischen Lösung wird, durch Ammoniumcarbonat, freies, öliges Carbamidthioacetophenon gefällt. Dieses geht, schon beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung, wieder in Rhodanacetophenon über. Verd. Salpetersäure erzeugt einen Körper $C_9H_6SO_2$ (s. u.).

Körper $C_9H_6SO_2 = \begin{matrix} \text{CH:C(C}_6\text{H}_5) \\ \text{S} \text{---} \text{CO} \end{matrix} \text{O} (?)$. Bei 15 Minuten langem Kochen von salzsauerm Carbamidthioacetophenon mit verd. Salpetersäure (1 Thl. rauchende Salpetersäure, 6–8 Thle. Wasser) (SCHATZMANN, A. 261, 19). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 75° . Giebt mit Vitriolöl eine intensiv karminrothe Färbung.

Nach MARCHESINI (G. 22 [1] 352) erhält man Carbamidthioacetophenon durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von 1²-Bromacetophenon mit einer wässrigen Lösung von (1 Mol.) $NH_2.CO.S.NH_4$. — Pulver. Löslich in Alkohol. Schmilzt bei 120° , dabei in Phenyloxythiazol C_9H_7NSO übergehend. Diese Umwandlung erfolgt auch schon beim Kochen mit Alkohol. — Liefert ein bei 130° schmelzendes Phenylhydrazon $C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.S.CO.NH_2$.

Phenacylsulfid $C_{16}H_{14}S_2 = (C_6H_5.CO.CH_2)_2S$. B. Man versetzt eine mit H_2S gesättigte Lösung von (12 Thln.) Natrium in (400 Thln.) Alkohol unter Kühlung mit (100 Thln.) 1²-Bromacetophenon, gelöst in (400 Thln.) absol. Alkohol (TAFEL, MAURITZ, B. 23, 3474). Zuletzt kocht man am Kühler. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 77° . Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Dioxim $C_{16}H_{16}N_2SO_2 = [C_6H_5.C(N.OH).CH_2]_2S$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 151° (TAFEL, MAURITZ). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Wasser, Ligroin und Benzol.

Thioacetophenon $C_8H_8S = C_6H_5.CS.CH_3$. B. Entsteht, neben anderen Verbindungen, beim Einleiten von HCl-Gas und trockenem H_2S in eine alkoholische Lösung von Acetophenon (BAUMANN, FROMM, B. 28, 898). Bei raschem Destilliren von Trithioacetophenon (B., F.). — Blaues Oel. Sehr zersetzlich. Zerfällt, beim Destilliren, in H_2S , Styrol und Aethylbenzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in H_2S und Acetophenon. Wird von alkoholischer HCl in Trithioacetophenon umgewandelt.

Trithioacetophenon $C_{24}H_{24}S_3 = CH_3.C(C_6H_5) \begin{matrix} \text{S.C(CH}_3\text{).C}_6\text{H}_5 \\ > \text{S} \\ \text{S.C(CH}_3\text{).C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. B. Man leitet, unter Kühlung, H_2S und HCl-Gas in die Lösung von 20 g Acetophenon in 150 ccm Alkohol ein, bis zur Sättigung mit HCl-Gas, leitet dann noch 12–15 Stunden H_2S ein und filtrirt die nach 12 Stunden ausgeschiedenen Krystalle ab, während das mitgebildete Anhydrotrithioacetophenondisulfid in der Mutterlauge bleibt (BAUMANN, FROMM, B. 28, 898). Aus Thioacetophenon und alkoholischer HCl, unter Kühlung (B., F.). — Nadeln (aus Alkohol); glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzpt.: 122° . Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen, in H_2S , Thioacetophenon, und 2,4- und 2,5-Diphenylthiophen.

Anhydrotrithioacetophenondisulfid $C_{24}H_{22}S_2 = CH_3.C(C_6H_5) \begin{matrix} \text{S} \text{---} \text{C(CH}_3\text{).C}_6\text{H}_5 \\ \text{S.C(C}_6\text{H}_5\text{).CH} \end{matrix}$. B. Entsteht, neben Trithioacetophenon (s. d.) u. A., beim Einleiten von H_2S und HCl-Gas in die alkoholische Lösung von Acetophenon (BAUMANN, FROMM, B. 28, 904). Scheidet sich aus, beim Stehen der Mutterlauge, von der Darstellung des Trithioacetophenons. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei $107\text{--}108^\circ$ unter Blaufärbung. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, etwas schwerer in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen auf 180° , in H_2S , Thioacetophenon und 2,4-Diphenylthiophen.

Diäthylsulfonmethylphenylsulfon $C_{12}H_{18}S_2O_4 = C_6H_5.C(CH_3)(SO_2.C_2H_5)_2$. B. Aus Benzylidendiäthylsulfon $C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5)_2$, Natriumäthylat und CH_3J (FROMM, A. 253, 155). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: $100\text{--}101^\circ$.

Methylphenylmethylenedithioglykolsäure $C_{12}H_{14}S_2O_4 = C_6H_5.C(CH_3)(S.CH_2.CO_2H)_2$. B. Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Thio glykolsäure und Acetophenon (BOHARTZ, B. 21, 483). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: $135\text{--}136^\circ$.

Acetophenonsulfonsäure $C_8H_8SO_4 = CH_3.CO.C_6H_4.SO_3H$. B. Beim allmählichen Eingießen von 1 g Acetophenon auf 4 g abgekühlte Pyroschwefelsäure (KREKELER, B. 19, 2626). Man erwärmt schließl. $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade. — $Pb.A_2$ (bei 150°). Sehr leicht löslich in Wasser.

1²-Selencyanacetophenon $C_9H_7NSeO = C_6H_5.CO.CH_2.SeCN$. B. Aus 1²-Bromacetophenon und $KSeCN$ (gelöst in Alkohol) (G. HOFMANN, A. 250, 298). — Krystalle (aus

Alkohol). Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Alkalien. Konzentrierte Salzsäure spaltet Selen ab. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Benzaldehyd und Selenzink.

Acetophenin $C_{23}H_{17}N$. *B.* 10 g Acetophenon werden mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, dann mit wenig P_2O_5 versetzt, zum Kochen erhitzt und 20 Minuten lang, unter fortwährendem Einleiten von Ammoniak, im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten leitet man wieder NH_3 ein, setzt P_2O_5 zu, kocht u. s. w. Das Produkt wird destilliert und dem Destillat, durch konzentrierte Salzsäure, das Acetophenin entzogen. Hierbei bleibt Triphenylbenzol ungelöst zurück (ENGLER, HEINE, *B.* 6, 638; RIEM, *A.* 238, 27). $3C_6H_5O + NH_3 = C_{23}H_{17}N + 3H_2O + CH_4$. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Destilliert unzersetzt über glühendem Natronkalk. Wird von Chromsäure nicht angegriffen. Schwache Base. — Das salzsaure Salz bildet feine, tafelförmige Kryställchen, die durch Wasser in HCl und die freie Base zerfallen. — $(C_{23}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (R.).

Beim Auflösen von Acetophenin in rauchender Salpetersäure entsteht Trinitroacetophenin $C_{24}H_{16}(NO_2)_3N$, das (aus Aether) in feinen, gelblichen Nadeln krystallisiert (E., H.).

Dimethylbenzylidenäthylendiamin $C_{18}H_{20}N_2 = [C_6H_5.C(CH_3)_2.N]_2.C_2H_4$. *B.* Aus Acetophenon und Äthylendiamin bei 120° (MASON, *B.* 20, 273). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 103—105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Säuren sofort zerlegt.

Methylphenylmethylenhydrazin $C_8H_{10}N_2 = NH_2.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Bei dreitägigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (10 g) Acetophenon mit (8 g) Hydrazinhydrat und einigen Stücken BaO (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] 44, 540). — Flüssig. Siedep.: 255°. Zersetzt sich rasch an feuchter Luft in Hydrazinhydrat und Bismethylphenylazimethylen. Benzaldehyd erzeugt Methylphenylazimethylen. Mit Acetophenon entsteht Bismethylphenylazimethylen.

Acetophenondimethylhydrazin $C_{16}H_{14}N_2 = (CH_3)_2N_2.C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und Dimethylhydrazin bei 100° (REISENEGGER, *B.* 16, 663). — Flüssig. Siedep.: 165° bei 190 mm. Wird von Säuren in Acetophenon und Dimethylhydrazin gespalten.

Acetophenonglykolyldiazid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = OH.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 130° von Acetophenon mit Glykolyldiazid (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 368). — Krystalle (aus Alkohol).

Acetophenonsuccinylhydrazin $C_{20}H_{22}N_4O_2 = C_6H_5.C(CH_3).N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Succinylhydrazid mit (1 Mol.) Acetophenon, suspendiert in Wasser (SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 192). — Pulver. Schmelzp.: 238°. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

Methylphenylazimethylen $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.C(CH_3).N.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Methylphenylmethylenhydrazin und Benzaldehyd (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] 44, 542). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bismethylphenylazimethylen $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3.C(C_6H_5).N.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von 5 g Acetophenon mit 1,5 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 167). Entsteht, neben Methylphenylmethylenhydrazin, beim Erwärmen von Acetophenon mit N_2H_4 (und BaO) auf dem Wasserbade (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] 44, 540). Aus Methylphenylmethylenhydrazin und Acetophenon (C., PF.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetophenonbenzoyldiazid $C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_5.C(CH_3).N.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Acetophenon mit (1 Mol.) Benzoyldiazid (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 306). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol.

Ketazophenylglyoxal, *eso*-Diazoacetophenon $C_8H_8N_2O = C_6H_5.CO.CH \begin{matrix} \diagdown N \\ \diagup N \end{matrix}$.

B. Beim Vorsetzen von salzsaurem 1²-Aminoacetophenon mit $NaNO_2$ (ANGELI, *G.* 23 [2] 349). — Grobe, gelbe Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 50° (ANGELI, RIMINI, *G.* 25 [2] 495). Explodiert heftig bei raschem Erhitzen. Ziemlich beständig gegen Alkalien. Conc. HBr erzeugt sofort 1²-Bromacetophenon und Stickstoff.

Hydroxylaminderivate des Acetophenons. Methylphenylketoxim $C_8H_9NO = CH_3.C(NHO).C_6H_5$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Acetophenon mit (1 Mol.) Hydroxylamin (JANNY, *B.* 15, 2781). Man verdunstet die Lösung, hebt das ausgeschiedene Oel ab und krystallisiert es aus heissem Wasser um (das in der ursprünglichen Lösung verbliebende Methylphenylketoxim gewinnt man durch

Ausschütteln mit Aether). Beim Behandeln von Methyldeoxybenzoin mit salpetriger Säure (NEY, B. 21, 2448). $C_6H_5.CO.CH(CH_3).C_6H_5 + HNO_2 = C_6H_5NO + C_6H_5.CO_2H$. — Seideglänzende Nadelchen. Schmelzp.: 59°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Destilliert unter bedeutender Zersetzung. Aeusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton, Benzol und Ligroin. Wandelt sich, bei mehrtägigem Stehen mit salzsäurehaltiger Essigsäure, in Acetanilid um (BECKMANN, B. 20, 2581). Rascher erfolgt diese Umwandlung bei 100°. Sie erfolgt auch beim Erhitzen mit 10 Thln. Acetylchlorid auf 100° (B.). Beim Einleiten von NO_2 in die Lösung in absol. Aether entsteht Methylphenyldinitromethan $C_6H_5.C(NO_2)_2.CH_3$ (SCHOLL, B. 23, 3495).

Aethyläther $C_{10}H_{18}NO = CH_3.C(C_6H_5).N.O.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 200—202° bei 43 mm; spec. Gew. = 0,9997 bei 20°/4° (TRAPESONJANZ, B. 26, 1427). Brechungsquotient $n_D = 1,5298$ (Tr., B. 26, 1433).

Acetat $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.C(NO.C_2H_5).C_6H_5$. B. Aus Methylphenylketoxim und Acetylchlorid (RATTNER, B. 20, 506) oder Essigsäureanhydrid (bei 100°) BECKMANN, B. 20, 2584). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 53° (RATTNER); 55° (BECKMANN).

Carbanilidoacetophenonoxim $C_{15}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C(C_6H_5).N.O.CO.NH.C_6H_5$. B. Aus Acetophenon und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, B. 22, 3103). — Nadelchen. Schmelzpunkt: 126°.

Phenylglyoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH)CH.N.OH$. B. Aus 1²-Brom- (STRASSMANN, B. 22, 419) oder 1², 1²-Dibromacetophenon und alkalischer Hydroxylaminlösung (SCHRAMM, B. 16, 2186). 1. **Antiphenylamphiglyoxim** $C_6H_5.C \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NOH} \quad \text{N.OH} \end{matrix}$. B. Man lässt (1 Mol.) Natriumisonitrosoacetophenon mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (1 Mol.) $NaOH$ in wässriger Lösung mehrere Stunden lang stehen und fällt dann durch Essigsäure (RUSSANOW, B. 24, 3501). Der Niederschlag wird mit $CHCl_3$ gewaschen und aus Aether umkrystallisiert. Man kocht rohes 1²-Nitrosoacetophenonnatrium, gelöst in Wasser, mit (etwas über 1 Mol.) $NH_3O.HCl$ (SCHOLL, B. 23, 3503). — Schmelzp.: 162° (STR.); 168° (R.). Löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in $CHCl_3$, unlöslich in Benzol und Ligroin. Liefert mit NO_2 das Hyperoxyd $C_8H_8N_2O_2$. Geht, beim Einleiten von HCl -Gas in die ätherische Lösung, in die isomere Form über. Beim Stehen mit Sodalösung oder bei der Destillation mit Wasser entsteht Phenylazoxazol $C_8H_8N_2O$. — $Ag.C_8H_7N_2O_2$. Käsig, weißlichgelber Niederschlag.

Diacylderivat $C_{17}H_{12}N_2O_4 = C_6H_6(N.O.C_2H_5O)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 92° (RUSSANOW). Schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Phenylazoxazol. Natronlauge erzeugt rasch Benzoylcyanidoxim.

2. **Phenylantiglyoxim** $C_6H_5.C \begin{matrix} C \\ HO \quad \text{N.N.OH} \end{matrix}$. B. Das Hydrochlorid fällt aus beim Einleiten von HCl -Gas in die Lösung von Antiphenylamphiglyoxim in absol. Äther (RUSSANOW, B. 24, 3502). Aus Isonitrosoacetophenon, gelöst in verd. Alkohol, und $NH_3O.HCl$ (R.). — Schmelzp.: 180°. Geht, beim Behandeln mit Lösungsmitteln (außer Aether), in Antiphenylamphiglyoxim über. Liefert dieselben Derivate wie dieses. — Das Hydrochlorid verliert, an feuchter Luft, rasch alle HCl .

Phenylazoxazol, Phenylfurazan $C_8H_8N_2O = C_6H_5.C \begin{matrix} \text{CH:N} \\ \text{N} \quad \text{O} \end{matrix}$. B. Man fällt die alkalische Lösung von Phenylglyoxim mit CO_2 und extrahiert den Niederschlag mit $CHCl_3$. Eine weitere Portion von Phenylazoxazol erhält man, wenn man den in $CHCl_3$ unlöslichen Rückstand in möglichst wenig Essigsäureanhydrid löst und die Lösung so lange mit Natron versetzt, bis alles erstarrt (RUSSANOW, B. 24, 3503). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 36°. Verflüchtigt sich rasch, schon an der Luft. Wird von Alkalien in Benzoylcyanidoxim $C_6H_5.C(N.OH).CN$ übergeführt. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Phenylglyoximhyperoxyd $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_5.C \begin{matrix} N.O \\ \text{HC:N.O} \end{matrix}$. B. Beim Eintragen von 1,6 g NO_2 in die Lösung von 5 g Phenylglyoxim in 100 cem absol. Aether (SCHOLL, B. 23, 3503). — Krystalle. Schmilzt bei 89—95° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Beim Kochen mit Wasser (und auch schon mit Alkohol) entweicht Benzaldehyd. Konz. Salzsäure spaltet bei 100° Hydroxylamin ab. Wird durch Alkalien leicht zersetzt.

m-Nitromethylphenylacetoxim $C_8H_8N_2O_3 = CH_3.C(N.OH).C_6H_4(NO_2)$. B. Bei 24 stündigem Stehen eines Gemisches aus Hydroxylaminlösung, m-Nitroacetophenon und Alkohol (GABRIEL, B. 15, 3063). — D. Wie bei o-Nitrobenzaldehyd (S. 46). — Feine, verfilzte Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in

Alkohol, Aether, CHCl_3 , Eisessig, mäfsig in kaltem Benzol, wenig in kaltem Ligroin und CS_2 .

Methyläther $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$. *D.* Aus Nitromethylphenylacetoxim, KOH und CH_3J (GABRIEL). — Nadeln. Schmelzp.: 63—64°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Aether, CHCl_3 , CS_2 , Benzol und Eisessig, mäfsig in kaltem Alkohol und Ligroin.

Aminoacetophennoxim $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. *a.* *o*-Amino-derivat. Feine Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 109° (AUWERS, MEYENBURG, *B.* 24, 2374). Sublimirt in feinen Nadelchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol, schwer in Ligroin. Beim Stehen mit einem mit HCl-Gas gesättigten Gemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht Iz-1-Acetyl-3-Methylisindazol $\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Monoacetylderivat $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. *B.* Bei 4- bis 5stündigem Erhitzen auf 100° von (2 g) Acet-*o*-Aminoacetophenon mit (3 g) $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ und (2 g) KOH, gelöst in verd. Alkohol (AUWERS, MEYENBURG, *B.* 24, 2378). — Nadeln (aus Wasser). Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 149—150°.

Diacetylderivat $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}_3$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 127° (AUWERS, MEYENBURG).

b. *p*-Aminoderivat. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148° (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 512).

Phenacylsulfiddioxim $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2]_2\text{S}$ s. S. 129.

Oxyacetophenon $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. *a.* Benzoylcarbinol, Acetophenonalkohol, Aethanoylphen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. *B.* Bei der Oxydation von Phenylglykol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) ZINCKE, *A.* 216, 307). Aus 1²-Chloracetophenon und alkoholischen Kaliumacetat entsteht das Acetat $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, das man durch Alkalien verseift, oder man erhitzt $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ mit Soda oder mit Bleioxydhydrat (GRAEBE, *B.* 4, 35). — *D.* Man kocht 1²-Bromacetophenon mit alkoholischem Kaliumacetat (HUNNUS, *B.* 10, 2010) und verseift das gebildete Acetat durch zweistündiges Kochen mit (50 Thln.) Wasser und BaCO_3 (O. FISCHER, BUSCH, *B.* 24, 2680). Das freie Benzoylcarbinol wird aus Ligroin unkrystallisirt (PLÖCHL, BLÜMLEIN, *B.* 16, 1292). — Krystallisirt, aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol, in großen Blättchen, die Krystallwasser enthalten und bei 73—74° schmelzen. Aus Aether werden wasserfreie, sechsseitige Tafeln erhalten, die bei 85,5—86° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 , weniger leicht in Ligroin oder heifsem Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig; beim Erhitzen wird Bittermandelöl gebildet. Auch beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge wird Bittermandelöl gebildet. Mit HCl-haltigem Holzgeist entsteht Bismethylbenzoylcarbinol $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Reduzirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung; dabei wird Bittermandelöl gebildet. Scheidet, mit Kupfersulfat und Natronlauge zusammengebracht, schon in der Kälte Cu_2O aus und erzeugt Mandelsäure, neben etwas Benzoesäure und Benzoylameisensäure (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 636). Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Verbindet sich mit Blausäure zum Nitril der Atroglycerinsäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ und mit Hydroxylamin zu Isonitrosobenzoylcarbinol.

Bismethylbenzoylcarbinol $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \begin{matrix} \text{CH}_2\text{O} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OCH}_2 \end{matrix}$. *B.* Bei eintägigem Stehen von (1 Thl.) Benzoylcarbinol, gelöst in (10 Thln.) Holzgeist (1% HCl enthaltend) (E. FISCHER, *B.* 28, 1161). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 201° (kor.). Löslich in ca. 150 Thln. kochendem Holzgeist, unlöslich in Wasser. Wird von Phenylhydrazin bei 100° nicht verändert.

Bis-Aethylbenzoylcarbinol $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Feine Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—192° (FRITZ, *B.* 28, 3032). Löslich in ca. 150 Thln. heifsem Alkohol oder Aether, und in ca. 15 Thln. heifsem Benzol.

Phenyläther $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *D.* Durch Kochen einer alkalischen Phenollösung mit 1²-Bromacetophenon (MÖHLAU, *B.* 15, 2498). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Destillirt unter geringer Zersetzung; mit Wasserdämpfen flüchtig. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Benzoesäure.

Oxim $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Feine, trikline (?) Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 113—114° (FRITZ, *B.* 23, 3030). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in verd. Alkalien.

Nitrophenyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ *a.* *o*-Nitroderivat. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 68° von *o*-Nitrophenolkalium mit 1²-Brom-

acetophenon (LELMANN, DONNER, *B.* 23, 172). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Salzsaures $SnCl_2$ erzeugt Phen- α -Phenylpazoxin $C_{14}H_{11}NO$.

b. p-Nitroderivat. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (MÖLLAU). Nicht destillierbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Nitrophenol und Benzoësäure.

β -Naphthyläther $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.OC_{10}H_7$. *B.* Beim Eintragen, unter gelindem Erwärmen, von 9 g gepulvertem β -Naphtholnatrium in die Lösung von 10 g 1²-Bromacetophenon in 50 ccm absol. Alkohol (FRITZ, *B.* 23, 3031). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 104–106°. Löslich in ca. 5 Thln. heißem Alkohol und in ca. 15 Thln. warmem Aether.

Oxim $C_{18}H_{16}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.OC_{10}H_7$. Kurze Säulen (aus warmem Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 144–145° (FRITZ). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

4-Phenacyl Eugenol, Eugenolacetophenon $C_{18}H_{18}O_3$. a. Eugenolderivat $CH_3.CH.CH_2.C_6H_3(OCH_3).O.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) alkoholischem Kali in eine erwärmte alkoholische Lösung von (1 Mol.) Eugenol und (1 Mol.) 1²-Bromacetophenon (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2461). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 47,5°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Eugenol und Benzoësäure.

Oxim $C_{18}H_{16}NO_3 = C_6H_5.C_6H_3(OCH_3).O.CH_2.C(N.OH).C_6H_5$. Schmelzp.: 81–82° (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2462).

b. Isoeugenolderivat $CH_3.CH:CH.C_6H_3(OCH_3).O.CH_2.CO.C_6H_5$. Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 83° (E., H.). Polymerisirt sich beim Kochen mit conc. HCl.

Oxim $C_{18}H_{16}NO_3 = CH_3.O.C_6H_3.O.CH_2.C(N.OH).C_6H_5$. Glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141–142° (E., H.).

Diisoeugenolacetophenon ($C_{18}H_{18}O_3$). *B.* Bei kurzem Kochen von Isoeugenolacetophenon, gelöst in Alkohol, mit conc. HCl (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2463). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 119–120°.

1²-Oxyacetophenonacetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_7O.C_2H_3O_2$. Rhombische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1883, 871) (aus Ligroïn). Schmelzp.: 49–49,5° (ZINCKE, *A.* 216, 308), 40° (HUNDTUS), 44° (GRAEBE). Siedep.: 270° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Ligroïn.

Benzoat $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_7O.C_7H_5O$. Kleine Tafeln (aus heißem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 117–117,5° (ZINCKE). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Phenacylvanillin, Acetophenonvanillin $C_{16}H_{14}O_4 = CHO.C_6H_3(OCH_3).O.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Acetophenonvanillinsäure, bei allmählichem Eintragen von 44,8 ccm $KMnO_4$ -Lösung (von 5%) in die Lösung von 2 g Isoeugenolacetophenon in 120 ccm Aceton (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2463). Beim Eintragen von alkoholischem Kali in (1 Mol.) Vanillin und (1 Mol.) 1²-Bromacetophenon, gelöst in Alkohol (E., H.). — Nadelchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 128°.

p-Nitrobenzoylcarbinol $C_8H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen von 1²-Brom-p-Nitroacetophenon mit Natriumacetat und Eisessig (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 204). — Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in heißen Alkalien.

b. Aethanoylphenol(2), o-Acetylphenol $CH_3.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Bei sechsständigem Erhitzen des Methyläthers (s. u.) mit conc. HCl auf 130° (TAHARA, *B.* 25, 1309). — Oel. Siedep.: 213° bei 717 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von $FeCl_3$ violettroth gefärbt.

Methyläther $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei 10ständigem Kochen von o-Methoxybenzoylessigsäureäthylester mit verd. Schwefelsäure (TAHARA, *B.* 25, 1308). — Oel. Siedep.: 240° bei 712 mm. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 86° (T.).

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3.CO.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben wenig o-Aethoxyphenylchlorakrylsäure, beim Kochen von Aethyläther-o-Cumarilsäure mit (20–30 Thln.) verd. HCl (FRITZ, CLAUS, *A.* 269, 10). $C_2H_5O.C_6H_4.C:O.CO_2H + H_2O = C_{10}H_8O_2 + CO_2$. Beim Kochen von o-Aethoxybenzoylessigester (dargestellt aus Salicylsäurediäthylester, Essigester und Natrium) mit verd. H_2SO_4 (BESTHORN, BANZHAUF, JAEOLÉ, *B.* 27, 3036). — Breite Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 38,5–39,5°, 43°. Siedep.: 243–244°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Mit Essigester und Natriumäthylat entsteht o-Aethoxybenzoylacetan.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3.CO.C_6H_4.O.C_2H_3O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89° (TAHARA, *B.* 25, 1310). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

c. Aethanoylphenol(3), m-Oxyacetophenon $\text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{OH}$. *B.* Aus salzsaurem m-Aminoacetophenon und KNO_2 (BIOINELLI, *G.* 24 [1] 440; BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* 27, 3042). — Nadelchen. Schmelzp.: 92—93° (B.), 96° (B., B., J.).

Methyläther $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.CH}_3$. Flüssig. Siedep.: 239—241° (B., B., J.). Mit Essigester und Natriumäthylat entsteht m-Methoxybenzoylacetone.

d. Aethanoylphenol(4), p-Acetylphenol $\text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{OH}$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem p-Aminoacetophenon mit NaNO_2 und Kochen der Lösung, nach einiger Zeit (KLINGEL, *B.* 18, 2691). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 107°. Reichlich löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

Dasselbe Acetylphenol(?) entsteht bei einstündigem Kochen von 20 g Phenol mit 30 g Eisessig und 30 g ZnCl_2 (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 277). — Lange, prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 108°. Unlöslich in heissem Wasser, löslich in heisser Salzsäure, reichlich löslich in Alkohol.

p-Acetylanisol $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$. *B.* Aus 20 g Anisol mit 25 g Acetylchlorid, verdünnt mit 150 ccm CS_2 , und AlCl_3 (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1202; HOLLEMANN, *R.* 10, 215). Man versetzt das obige Rohprodukt mit dem doppelten Vol. Alkohol, wodurch gleichzeitig entstandenes Dimethoxydiphenyläthylen gefällt wird. — Große Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 258°. Außerst leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Salpeterschwefelsäure erzeugt Dianisylndinitrosacyl.

Methyläther, Methylanisylketon $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (?). *D.* In einem mit trockenem Stickstoff gefüllten Kolben bringt man absoluten Aether, dann (1 Atom) Natrium und hierauf allmählich (1 Mol.) Anisaldehyd und dann CH_3J . Das Gemisch wird 8 Stunden lang, unter Druck, auf dem Wasserbade erwärmt und dann die filtrirte Flüssigkeit bei 100° abdestillirt. Den Rückstand schüttelt man mit Natriumdisulfidlösung, wäscht dann mit Wasser und fraktionirt (OLIVERI, *G.* 13, 275). — Bleibt bei -15° flüssig. Siedep.: 220—222°. Liefert mit nascirender Blausäure eine Verbindung, welche von Salzsäure oder alkoholischem Kali unter Abspaltung von Anissäure, zerlegt wird.

Dianisylndinitrosacyl $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.C:N.O} \cdot \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.C:N.O}$. *B.* Beim Eintragen von p-Acetylanisol in ein schwach erwärmtes Gemisch aus (10 Thln.) konc. Salpetersäure und (1 Thl.) Vitriolöl (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1202; HOLLEMANN, *R.* 10, 215). Entsteht auch beim Erwärmen von Isonitroacetylanisol $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.CH:N.OH}$ mit konc. HNO_3 (HOLLEMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Liefert mit Kali Anissäure. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Anissäureanilid und ein bei 185° schmelzender Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ (HOLLEMANN, *R.* 11, 265). Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht s-Dianisoyläthan $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$.

p-Acetylphenetol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$. *B.* Aus Phenetol mit Acetylchlorid und AlCl_3 (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1205). — Sechseckige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 36—37° (HOLLEMANN, *R.* 10, 219).

Isonitroso-p-Acetylphenoläthyläther, p-Aethoxybenzoylformoxim $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.CH:N.OH}$. *B.* Aus p-Acetylphenetol, Natriumäthylat und Isoamylnitrit (SÖDERBAUM, *Privatmitth.*). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin.

Acetylderivat $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_6 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.CH(OH).N(OH).C}_2\text{H}_5\text{O}$. Nadeln (aus Aceton). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 136° (SÖDERBAUM). Schwer löslich in CHCl_3 , Aether und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entsteht p-Aethoxyphenylglyoxal.

Diäthoxydiphenylendinitrosacyl $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.C:N.O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.C:N.O}$. *B.* Beim Behandeln von p-Acetylphenetol mit Salpeterschwefelsäure (HOLLEMANN, *R.* 10, 220). — Schmelzp.: 131°. Wird von Zinkstaub (und Essigsäure) in Diketon $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.C}_2\text{H}_4\text{CO.C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ übergeführt.

3-Nitro-4-Oxyphenyl-1-Methylketon $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4 = \text{OH.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CO.CH}_3$. *B.* Entsteht, neben dem Methyläther, bei zweistündigem, gelindem Kochen von 21 g o-Nitroanisol und 12 g Acetylchlorid, gelöst in 50 g CS_2 , mit 18 g AlCl_3 (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3523). Man destillirt den CS_2 ab und behandelt den mit Wasser versetzten Rückstand mit Aether. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge bleibt der Methyläther im Aether gelöst. — Hellgelbe Nadelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 130,5°. Verd. HNO_3 oxydirt zu m-Nitroanissäure.

Methyläther $C_9H_9NO_4 = CH_3O.C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Siehe 3-Nitro-4-Oxyphenyl-1-Methylketon (STOCKHAUSEN, GATTEMMANN). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5°.

Dioxyacetophenon $C_8H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_4.CO.CH_3$.

a. **Aethanoylphendiol**(2,4), **Resacetophenon**. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Resorcin mit 1,5 Thln. Eisessig und $1\frac{1}{2}$ Thln. $ZnCl_2$ auf 150°; entsteht auch beim Erhitzen von Resorcin direkt mit $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147). Das Produkt wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Natron gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und aus verd. Salzsäure umkrystallisirt. Entsteht beim Schmelzen von β -Methylumbelliferon mit Kali (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2123). $OH.C_6H_3 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CO \end{matrix} + 2H_2O = C_8H_8O_3 + CH_3.CO_2H$. — Rhombische Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 142°. Destillirt nicht unzersetzt. Die wässrige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid weinroth gefärbt. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Essigsäure und $ZnCl_2$ auf 170°, in Resacetoin um.

Oxim $C_8H_9NO_3 = CH_3.C(N.OH).C_6H_4(OH)_2$. Gelblichgrüne Krystalle. Schmilzt bei 198—200° unter Zersetzung (WECHSLER, *M.* 15, 243).

Methyläther, Päonol $C_9H_{10}O_3 = CH_3.CO.C_6H_4(OH).OCH_3$. *V.* In der Wurzelrinde von *Paeonia Moutan* (China, Japan) (NAGAI, *B.* 24, 2847). — *B.* Bei 6stündigem Kochen von Resacetophenon mit CH_3J , KOH und Holzgeist (TAHARA, *B.* 24, 2460). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelrothviolett gefärbt. Beim Kochen mit zwei Thln. Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht Dehydrodiacetylpäonol.

Päonolketoxim $C_9H_{11}NO_3 = CH_3.C(N.OH).C_6H_4(OH).OCH_3$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin (TIEMANN, *B.* 24, 2855).

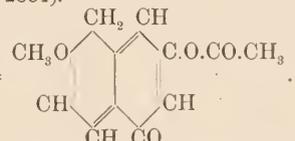
Der **Dimethyläther** krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 40° schmelzen (TAHARA, *B.* 24, 2461).

Monoäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, aus Resacetophenon, alkoholischem Kali und C_2H_5J bei 100° (GREGOR, *M.* 15, 438; KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 28, 2306). Man extrahirt mit verd. Natronlauge. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Kalilauge. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (+ Natronlauge) entsteht Acetyläther- β -Resoreylsäure.

Diäthyläther $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5.CO.CH_3.(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Resorcindiäthyläther mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTEMMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1207). Entsteht neben dem Monoäthyläther aus Resacetophenon, alkoholischem Kali und C_2H_5J (WECHSLER, *M.* 15, 244). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (G., E., M.); 70° (GREGOR, *M.* 15, 438); 74—75° (KOSTANECKI, TAMBOR). Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht 2,4-Diäthylätherphendioläthylonsäure (C_2H_5O) $_2$. $C_6H_4.CO.CO_2H$. — Das Oxim schmilzt bei 122° (CLAUS, HUTH, *J. pr.* [2] 53, 42).

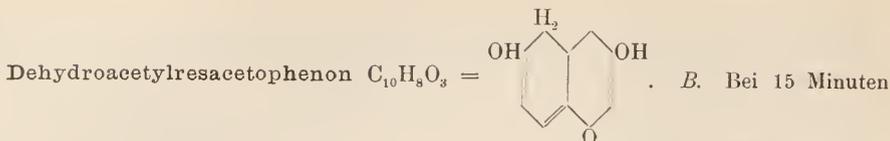
Resacetophenonacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_7(C_2H_5O)_3$. Feine Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 72°; Siedep.: 303° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147; MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 276).

Päonolacetat $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3.CO.C_6H_4(O.C_2H_5O).OCH_3$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46,5° (NAGAI, *B.* 24, 2851).

Dehydrodiacetylpäonol $C_{13}H_{12}O_4 =$  *B.* Bei 16stün-

digem Kochen von (20 g) Päonol mit (40 g) Essigsäureanhydrid und (20 g) entwässertem Natriumacetat (NAGAI, *B.* 25, 1284). Man gießt in warmes Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Essigsäure (von 18 %) um. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in heißem Benzol, leicht in $CHCl_3$. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht zunächst Hydroxyacetylpäonol und Essigsäure. Beim Erhitzen mit HCl auf 160° entsteht Dehydroacetylresacetophenon.

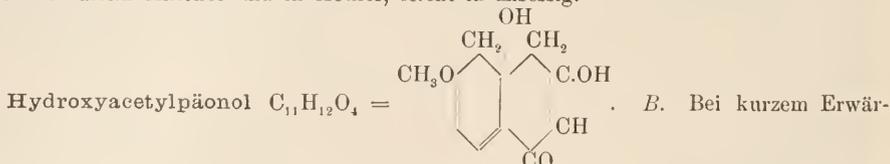
Bromdehydroacetylpäonol $C_{11}H_9BrO_3$. *B.* Aus Dehydroacetylpäonol und Brom, beide gelöst in Aether (TAHARA, *B.* 25, 1300). — Feine, gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 175—177°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Wird von Kalilauge in Dehydroacetylpäonol zurückverwandelt.



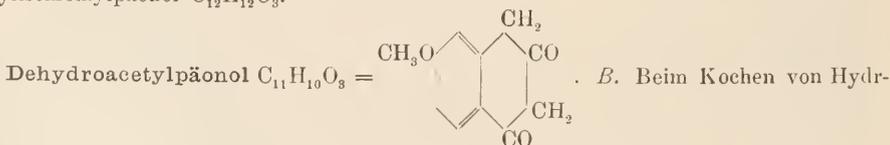
langem Kochen von Dehydrodiacetylresacetophenon (s. u.) mit Sodalösung (TAHARA, *B.* 25, 1302). Bei 5stündigem Erhitzen auf 160° von Dehydrodiacetylpaënon mit HCl (TAHARA). — Kurze, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 250° . Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether. Löst sich in Natron und Soda. Wird durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali in Resacetophenon und Essigsäure gespalten.

Dehydrodiacetylresacetophenon $C_{12}H_{10}O_4 = OH.C_6H_4.C_4H_3O_2.C_2H_3O$. *B.* Man läßt Acetyldehydrodiacetylresacetophenon (s. u.) längere Zeit mit NH_3 stehen und säuert dann mit Essigsäure an (TAHARA, *B.* 25, 1302). — Scideglänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 182° . Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Löst sich in Soda.

Acetyldehydrodiacetylresacetophenon $C_{14}H_{12}O_5 = C_{10}H_8O(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von 10 g Resacetophenon mit (20 g) Essigsäureanhydrid und (10 g) entwässertem Natriumacetat (TAHARA, *B.* 25, 1301). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° . Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether, leicht in Eisessig.



men von (6 g) Dehydrodiacetylpaënon (s. u.) mit (3 g) Kali und Alkohol (NAGAI, *B.* 25, 1285). Man fällt durch HCl. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht, unter Zersetzung, in heißem Wasser. Mischbar mit Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Beim Kochen mit verd. HCl entsteht Dehydroacetylpaënon. Das Kaliumsalz giebt mit CH_3J Dehydroacetylisomethylpaënon $C_{12}H_{12}O_3$.



oxyacetylpaënon mit verd. HCl oder von Dehydrodiacetylpaënon mit Soda (NAGAI, *B.* 25, 1287). — Prismen. Schmelzp.: 113° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Dibromresacetophenon $C_8H_6Br_2O_3$. *B.* Aus Resacetophenon und Brom in essigsaurer Lösung (WECHSLER, *M.* 15, 242). — Schmelzp.: $173-174^\circ$.

Nitroresacetophenon $C_8H_7NO_5 = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).CO.CH_3$. *D.* Durch Uebergießen von 1 Thl. Resacetophenon mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (NENCKI, SIEBER). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 142° .

Aminoresacetophenon $C_8H_9NO_3 = (OH)_2.C_6H_2(NH_2).CO.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Nitroresacetophenon mit Zinn und Salzsäure (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 537). — $C_8H_9NO_3.HCl$. Glänzende Prismen. Oxydirt sich leicht an der Luft.

Resacetein $C_{16}H_{12}O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Resacetophenon mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 54). — *D.* Man kocht 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Eisessig und 3 Thln. $ZnCl_2$ $1\frac{1}{2}-2\frac{1}{2}$ Stunden lang am Kühler, bringt die Schmelze in viel Wasser, löst das gefällte Harz in warmem Alkohol und filtrirt die Lösung in viel Wasser, das mit HCl angesäuert ist. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit NH_3 , bis es nur noch schwach sauer reagirt, und kocht den gefällten Niederschlag so oft mit Alkohol aus, bis der ungelöste Antheil sich in NH_3 mit rein rosarother Farbe löst, und die stark verdünnte, alkalische Lösung nicht mehr fluorescirt. Hierdurch wird dem Resacetein das Acetfluorescein entzogen; das Resacetein wird endlich in wässrigem Ammoniak warm gelöst. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung von Resacetein, an der Luft, scheiden sich ammoniakhaltige, rothe Nadeln ab. — Das freie Resacetein ist ein rothes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure; löslich in Alkalien mit

rother Farbe. Die Lösung in Natron oder Soda zersetzt sich bald. Brom liefert ein rothes Substitutionsprodukt; mit Zinkstaub und NH_3 entsteht ein gelbes, amorphes Reduktionsprodukt. — $C_{16}H_{12}O_4 \cdot HCl + 2H_2O$. Glänzende, rothe Prismen. — $(C_{16}H_{12}O_4)_2 \cdot H_2SO_4$ (bei 110°). Gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser. Aehnelt dem Phenacetin $C_{16}H_{12}O_2$ (s. Bd. II, S. 662).

Triacetat $C_{22}H_{18}O_7 = C_6H_5O_4(C_2H_3O)_3$. *D.* Durch Kochen von Resacetin mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 58). — Rothe, goldglänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 229° .

Resacetophenonschwefelsäure $C_8H_8SO_6 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)O \cdot SO_3H$. *B.* Findet sich, neben Resacetophenonglykuronsäure, im Harn von Hunden, denen Resacetophenon eingegeben wurde (NENCKI, *B.* 27, 2733). — $K_2C_8H_7SO_6$. Nadeln.

Resacetophenonglykuronsäure $C_{14}H_{16}O_9 + H_2O$. Findet sich, neben Resacetophenonschwefelsäure, im Harn von mit Resacetophenon gefütterten Hunden (NENCKI, *B.* 27, 2734). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 170° , unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. — $Cu \cdot C_{14}H_{14}O_9 + H_2O$. Blassblaue Nadeln.

Acetfluorescein $C_{24}H_{18}O_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von Resorcin mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER). — *D.* Siehe Resacetin. Die alkoholischen Lösungen des Acetfluoresceins werden mit etwas HCl versetzt und an der Luft verdunstet. Das ausgeschiedene Salz wird aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und durch NH_3 und Essigsäure zerlegt. — Braunrothe, mikroskopische Nadeln. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; die stark verdünnten, alkalischen Lösungen fluoresciren grün. — $C_{24}H_{18}O_5 \cdot H_2SO_4$. Mikroskopische Prismen, sehr schwer löslich in Wasser.

b. Isoresacetophenon. *B.* Aus Resorcin-Diäthyläther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, HUTH, *J. pr.* [2] 53, 39). — Schmelzp.: 178° . — Das entsprechende Oxim schmilzt bei $223-225^\circ$, unter Zersetzung.

Monoäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot OC_2H_5$. *B.* Durch Zerlegung des entsprechenden Diäthyläthers (CL, H.). — Schmelzp.: 103° .

Diäthyläther $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OC_2H_5)_2$. Schmelzp.: 152° . — Das entsprechende Oxim schmilzt bei 240° , unter Zersetzung.

c. Aethanoylphendiol(2,5). Chinacetophenon. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrochinon mit 1,5 Thln. Eisessig und $1\frac{1}{2}$ Thln. $ZnCl_2$ auf $140-145^\circ$ (NENCKI, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 23, 546). Die Schmelze wird in Wasser eingetragen und der gebildete Niederschlag aus Wasser umkrystallisiert. — Schwach gelbgrüne, salmiakähnliche Krystalle. Schmelzp.: 202° . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in Alkalien. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende tiefblaue Färbung. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Liefert ein krystallisiertes Acetylderivat.

Oxim $C_8H_9NO_3 = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C(N.OH) \cdot CH_3$. Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: $149-150^\circ$ (PERKIN, *Soc.* 67, 998).

Dehydroacetylchinacetophenon $C_{10}H_8O_3$. *B.* Aus Chinacetophenon bei 13stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TAHARA, *B.* 25, 1303). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220° . Unlöslich in Aether. Leicht löslich in Alkalien.

d. Aethanoylphendiol(3,4), 3,4-Dioxyacetophenon. **Acetylbrenzkatechin** $C_8H_8O_3 = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Chloracetylbrenzkatechin mit Zn und HCl (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 157). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 116° . $FeCl_3$ erzeugt eine grüne Färbung.

3-Methyläther, Acetovanillon $C_9H_{10}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, bei der Oxydation des Aceteugenols (TIEMANN, *B.* 24, 2856). Bei der Destillation eines Gemenges aus vanillinsäurem und essigsäurem Calcium (NEITZEL, *B.* 24, 2868). Man trägt 30—40 Thle. eines Gemisches aus gleichen Thln. $ZnCl_2$ und $AlCl_3$ in eine Lösung von (60 Thln.) Guajakol in 120 Thln. Eisessig ein und erhitzt dann $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf $140-150^\circ$ (OTTO, *B.* 24, 2869). Bei 6stündigem Kochen von 10 g Scoparin mit 120 ccm Kalilauge (von 6%) (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 338). — Lange Prismen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 115° . Siedep.: $295-300^\circ$; $233-235^\circ$ bei 15—20 mm. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,5 Thle. Acetovanillon, 100 Thle. Alkohol von 90% lösen bei 9° 7,66 Thle. (NEITZEL, *B.* 24, 2863). Unlöslich in Ligroin.

Salze: NEITZEL, *B.* 24, 2864. — $Na \cdot C_9H_9O_3$. Faserige Krystallmassc. — $K \cdot C_9H_9O_3$. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. — $Cu(C_9H_9O_3)_2$. Gelblichgrüner Niederschlag.

Acetovanillonoxim schmilzt bei 95° (NEITZEL, *B.* 24, 2867).

Dimethyläther, Acetoveratron $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 48–49°. Siedep.: 207° bei 15 mm (NEITZEL, *B.* 24, 2864). Unlöslich in Ligroin.

3-Methyl-4-Aethyläther $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Große Nadeln (aus Alkohol von 40 %). Schmelzp.: 78° (NEITZEL). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Oxim $C_{11}H_{15}NO_3 = C_2H_5O \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot C(N:OH) \cdot CH_3$. Glänzende Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 116–118° (NEITZEL).

4-Acetylacetonvanillon $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58° (NEITZEL, *B.* 24, 2865). Unlöslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{12}H_{12}O_6 = (C_2H_3O_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Tafeln (aus Essigsäure). Schmelzpunkt: 87° (Dz.).

4-Benzoylacetovanillon $C_{16}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Faserige Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 106° (NEITZEL). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dehydrodiacetovanillon $C_{18}H_{18}O_6$. *B.* Beim Erwärmen von Acetovanillon, gelöst in Wasser, mit $FeCl_3$ (NEITZEL, *B.* 24, 2868). — Krystallmasse. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Natronlauge.

Dimethylaminoacetylbrenzkatechin $C_{10}H_{13}NO_3 = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetylbrenzkatechin und (2 Mol.) Dimethylamin (DZERZOWSKI, *Z.* 25, 277). — $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot HCl$. Schmelzp.: 232°. — Oxalat $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot C_2H_2O_4$. Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 235°.

Anilinoacetylbrenzkatechin $C_{14}H_{13}NO_3 = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 50 g Chloracetylbrenzkatechin mit 52 g Anilin (DZERZOWSKI, *Z.* 25, 279). — Grüngelbe, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Löslich in Alkohol. — $(C_{14}H_{13}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208° (Dz., *B.* 27, 1985).

Methylanilinoacetylbrenzkatechin $C_{15}H_{16}NO_3 = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 18 g Chloracetylbrenzkatechin, gelöst in Alkohol, und 22 g Methylanilin (DZERZOWSKI, *Z.* 25, 280). — Gelbgrüne Prismen. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{16}NO_3 \cdot HCl$. Prismen. Schmelzp.: 172°.

Dimethylanilinoacetylbrenzkatechinchlorid $C_{16}H_{18}NClO_3 = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot (C_6H_5) \cdot Cl$. *B.* Aus 18 g Chloracetylbrenzkatechin, 12 g Dimethylanilin und 50 ccm absol. Alkohol (DZERZOWSKI). — Prismen. Schmilzt nicht unzersetzt bei 162°.

Rhodanglykobrenzkatechin $C_9H_7NSO_3 = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Man erhitzt bis zum Kochen 20 g Chloracetobrenzkatechin, gelöst in 600 ccm Wasser, mit 80 g Rhodan ammonium (DZERZOWSKI, *B.* 27, 1987). — Prismen. Schmelzp.: 147–150°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol.

Acetopiperon, Paracumarhydrin $C_9H_8O_3 = CH_2 \langle \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} \rangle C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Paracotoin mit Kalilauge (JOBST, HESSE, *A.* 199, 35). Bei der Oxydation von Protocotein mit $KMnO_4$ (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2989; 25, 1127). — Nach Cumarin riechende Blättchen. Schmelzp.: 87–88°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Piperonylsäure und Piperonylketonsäure $C_9H_6O_5$ oxydirt.

Chloracetylbrenzkatechin $C_8H_7ClO_3 + H_2O = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Brenzkatechin mit 1 Mol. (1 Thl.) Chloressigsäure und (1 Thl.) $POCl_3$ auf dem Wasserbade (DZERZOWSKI, *Z.* 25, 154). Aus Brenzkatechin und Chloracetylchlorid bei 100° (D.). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser. Reagirt sauer. — $C_8H_7ClO_3 \cdot NH_3 + \frac{1}{2} H_2O$. Citronegelbe, flache Prismen (D., *Z.* 25, 276).

Diacetat $C_{12}H_{11}ClO_5 = (C_2H_3O_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$. Perlmutterglänzende Schuppen (aus wässriger Essigsäure). Schmelzp.: 95° (Dz.).

Bromacetylbrenzkatechin $C_8H_7BrO_3 + H_2O = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br + H_2O$. *B.* Aus Brenzkatechin, Bromessigsäure und $POCl_3$ (DZERZOWSKI, *Z.* 25, 159). — Nadeln. Schmelzp.: 167°.

Trioxyacetophenon $C_8H_6O_4$. 1. *Gallacetophenon* $(OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit (1,5 Thln.) Essigsäure und (1,5 Thln.) $ZnCl_2$ auf 145–150° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147, 538). — Perlmutterglänzende Blättchen.

Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_8H_8O_4 \cdot KHO$. *D.* Durch Füllen einer alkoholischen Gallacetophenonlösung mit alkoholischem Kali. — Nadeln. — Pikrat $2C_8H_8O_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 133° (GÖDIKE, *B.* 26, 3046).

Dimethyläther $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Gallacetophenon CH_3J und Natriumäthylat (PERKIN, *Soc.* 67, 997). — Nadeln. Schmelzp.: 77—78°.

Triacetat $C_{14}H_{14}O_7 = (C_2H_5O_2)_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Schmelzp.: 85° (CRÉPIEU, *Bl.* [3] 6, 159).

Oxim $C_8H_9NO_4 = (OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot C(N.OH) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 162 bis 163° (PERKIN, *Soc.* 67, 997).

Acetat $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_8NO_4 \cdot C_2H_3O$. *B.* Beim Aufkochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid (P.). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt bei 165°, unter Zersetzung.

Gallochloracetophenon $C_8H_7ClO_4 = (OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 40 g Chloressigsäure mit 50 g Pyrogallol und 40 g $POCl_3$ (NENCKI, *Ж.* 25, 122). — Nadeln. Schmelzp.: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser. Beim Kochen mit $CaCO_3$ (+ Wasser) entsteht das Anhydroglykopyrogallol $C_8H_6O_4$, das bei 224°, unter Zersetzung, schmilzt und sich leicht in heißem Wasser löst. Beim Versetzen mit Benzaldehyd und Kalilauge entsteht Dioxylflavon $C_{16}H_{10}O_4$.

Dimethylaminoacetylpyrogallol $C_{10}H_{13}NO_4 = (OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Gallochloracetophenon und Dimethylamin (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 278). — Oxalat $(C_{10}H_{13}NO_4)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Prismen. Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Gallanilinoacetophenon $C_{14}H_{13}NO_4 = (OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Gallochloracetophenon mit Anilin (+ Alkohol) (NENCKI). — Blättchen. Schmelzpunkt: 132°.

Methylanilinoacetylpyrogallol $C_{15}H_{15}NO_4 = (OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Gallochloracetophenon und Methylanilin (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 281). — Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

Dimethylanilinoacetylpyrogallolehlid $C_{16}H_{18}NO_4Cl + H_2O = (OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot (C_6H_5)_2 \cdot Cl + H_2O$. *B.* Aus Gallochloracetophenon und Dimethylanilin (DZERZGOWSKI). — Prismatische Nadeln.

p-Aminophenetolacetylpyrogallol $C_{16}H_{17}NO_5 = (OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. *B.* Aus Galloacetophenon und p-Aminophenoläthyläther (Dz.). — Braungelbe, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 144°.

Sulfäthylacetophenon $C_{10}H_{12}SO = C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 1 Thl. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Thl. Thiophenoläthyläther, 1 Thl. Acetylchlorid und 2 Thln. CS_2 (AUWERS, BEGER, *B.* 27, 1738). — Atlasglänzende Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 43,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Oxim $C_{10}H_{13}NOS = C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot C(N.OH) \cdot CH_3$. Lange, dünne Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 91° (AUWERS, BEGER, *B.* 27, 1739). Leicht löslich in verdünnten, wässrigen Alkalien.

Rhodanglykopyrogallol $C_9H_7NSO_4 = (OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus Chloracetopyrogallol und Rhodan ammonium (DZERZGOWSKI, *B.* 27, 1987). — Nadeln. Schmelzpunkt: 196°.

2. Fisetol, Athanoylphenetriol (1², 2², 4) $(OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. Dimethyläther $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_6O_2(OCH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Dimethylätherprotocatechusäure, beim Kochen von Fisetinmethyläther (1 Thl.) mit (10 Thln.) alkoholischem Kali (HERZIG, *M.* 12, 187). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66—68°.

Fisetoldimethylätherphenylhydrazon $C_{16}H_{18}NO_3 = C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C_8H_6O_8(CH_3)_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—57° (HERZIG, SMOLUCNOWSKI, *M.* 14, 41).

Trimethyläther $C_{11}H_{14}O_4 = C_8H_5O(OCH_3)_3$. *B.* Aus dem Dimethyläther mit KOH und CH_3J (HERZIG). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°.

Dimethyläthyläther $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3O)_2 \cdot C_8H_5O \cdot OC_2H_5$. Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 60—62° (HERZIG).

Diäthyläther $C_{12}H_{16}O_4 = C_8H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 42—44° (HERZIG). Sehr leicht löslich in Alkohol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen Acetylätherresorcyglyoxylsäure $C_2H_5O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CO_2H$ und Acetylätherresorcyllsäure $C_2H_5O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$.

Oxim $C_{12}H_{17}NO_4 = OH \cdot N \cdot C_8H_6O(OC_2H_5)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 105—107° (HERZIG, SMOLUCNOWSKI, *M.* 14, 41).

Triäthyläther $C_{14}H_{20}O_4 = C_8H_5O(OC_2H_5)_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 66–68° (HERZIG).

2. Ketone $C_9H_{10}O$.

1. *1'-Propylonphen, Aethylphenylketon, Propiophenon* $C_6H_5.CO.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Zinkäthyl (in ätherischer Lösung) (FREUND, *A.* 118, 20; KALLE, *A.* 119, 166). Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Aethyljodid und Benzoylchlorid (BECHI, *B.* 12, 463). Bei der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumpropionat (BARRY, *B.* 6, 1007). Bei der Oxydation von Aethylphenylcarbinol mit Chromsäuregemisch (WAGNER, *Z.* 16, 325). Beim Behandeln von 1'-Nitropropylbenzol mit HNO_3 (M. KONOWALOW, *Z.* 25, 537). — *D.* Man tröpfelt allmählich ein Gemisch aus 5 Thln. Propionylehlorid und 6 Thln. Benzol auf (in CS_2 vertheiltes) 5 Thle. $AlCl_3$ (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2896). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch zu großen Tafeln und schmilzt dann bei +18,5°; Siedep.: 215,5°; spec. Gew. = 1,009 bei 0° (WAGNER). Schmelzp.: 21°; Siedep.: 218° (MORLEY, GREEN, *B.* 17, 3018). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfid. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Benzoäure oxydirt (POPOW, *A.* 161, 296). Liefert, bei der Reduktion durch Natriumamalgam, Aethylphenylcarbinol, Allylbenzol, Stilben, CO , CO_2 und CH_4 (ERRERA, *G.* 16, 321). Beim Behandeln eines Gemenges von Aethylphenylketon und Ameisenester mit Natrium entsteht Oxymethylenäthylphenylketon $C_{10}H_{10}O_2$.

Propylenäthylphenylketat $C_{12}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle C \begin{matrix} \leftarrow O.CH_2 \\ \leftarrow O.CH.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintröpfeln von 80 g Benzoesäurechlorisopropylester in ein kochendes Gemisch aus 60 g Zinkäthyl und 100 g Toluol (MORLEY, GREEN, *B.* 17, 3016). $C_6H_5.CO.O.CH(CH_3).CH_2Cl + Zn(C_2H_5)_2$
 $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle C \begin{matrix} \leftarrow OZn.C_2H_5 \\ \leftarrow O.CH(CH_3).CH_2Cl \end{matrix} = ClZn.C_2H_5 + C_{12}H_{16}O_2$. Man gießt das Produkt in Wasser, säuert mit verdünnter H_2SO_4 an, erwärmt die abgehobene Toluollösung mit Kalilauge und destillirt sie, nach dem Entwässern, über KHO . — Flüssig. Siedep.: 235° (kor.); spec. Gew. = 0,988 bei 22°. Unlöslich in Wasser. Wird durch Natrium, Acetylchlorid oder Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Essigsäure und Benzoäure. *HJ* bewirkt bei 200° Spaltung in Isopropyljodid und Aethylphenylketon. Zerfällt, beim Schütteln mit Vitriolöl, in Aethylphenylketon und Propylenglykol.

Aethylphenylketonoxim $C_9H_{11}NO = C_2H_5.C(N.OH).C_6H_5$ (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2896). Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 52–53°; siedet, unter Zersetzung, an der Luft, bei 245–246°; siedet unzersetzt bei 165° bei 38 mm (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1427).

ω -Bromäthylphenylketon $C_9H_9BrO = C_2H_4Br.CO.C_6H_5$. *B.* Man übergießt allmählich und unter Durchleiten von CO_2 ein Gemisch aus 10 g Aethylphenylketon und 50 g CS_2 mit 12 g Brom, gelöst in 30 g CS_2 (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2897). — Dunkles Oel von heftigem Geruche. Liefert mit Anilin Anilinoäthylphenylketon.

Nitrosopropiophenon $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.CO.C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus Methylbenzoylessigester (PECHMANN, MÜLLER, *B.* 21, 2119). Aus Aethylphenylketon, Isoamylnitrit und etwas HCl (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 529). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113°. Destillirt in geringer Menge unzersetzt (GUDEMAN, *B.* 22, 562). Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb gefärbt. Liefert, in alkalischer Lösung, mit Natriumamalgam die Base $C_{18}H_{18}N_2O$. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in NH_3O und Acetylbenzoyl $CH_3.CO.CO.C_6H_5$ zerlegt und ebenso bei der Destillation mit verdünnten Säuren.

Methylphenylglyoxim $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus Nitrosopropiophenon und $NH_3O.HCl$ (GUDEMAN, *B.* 22, 562). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 231–233°.

Base $C_{18}H_{18}N_2O$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrosopropiophenon mit Natriumamalgam (GUDEMAN, *B.* 22, 563). — Gelbes Oel. Sehr unbeständig.

Nitroäthylphenylketon $C_9H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von Aethylphenylketon in rauchender Salpetersäure entstehen zwei Mononitroderivate. In niedriger Temperatur bildet sich wesentlich das krystallisirte, bei höherer Temperatur das syrupartige Derivat (BARRY, *B.* 6, 1007).

Das krystallisirte Nitroäthylphenylketon bildet prismatische Kryställchen. Schmelzp.: 100°.

Aminoäthylphenylketon $C_9H_{11}NO$. *a.* en-Derivat $C_6H_4(NH_2).CO.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von krystallisirtem Nitroäthylphenylketon in absolutem Alkohol mit Zinn und Salzsäure (BARRY). — Syrup. — $(C_9H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Anilinoäthylphenylketon $C_{15}H_{16}NO = NH(C_6H_5).C_2H_4.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Bromäthylphenylketon und Anilin (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2897). — Gelbe, glänzende Krystalle. Schmelzpt.: 38° . Giebt, mit Acetylchlorid, ein bei 103° schmelzendes Acetylderivat.

b. ex-Derivat $C_6H_5.CO.C_2H_4.NH_2$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Propiophenonphtalamidsäure $C_6H_5.CO.C_2H_4.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$ (s. u.) mit konc. Salzsäure (SCHMIDT, *B.* 22, 3252). — Unbeständig. — $C_9H_{11}NO.HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aether). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ammoniak erzeugt Dimethyldiphenylaldin $C_{15}H_{16}N_2$. — Pikrat $C_9H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 160° .

Phtalimidopropiophenon $C_{17}H_{19}NO_3 = C_6H_5.CO.C_2H_4.N:C_6H_4O_2$. *B.* Beim Erhitzen auf $160-170^\circ$ gleicher Mol. Phtalimidkalium und ω -Brompropiophenon (SCHMIDT, *B.* 22, 3251). — Große Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 85° . Leicht löslich in Alkohol und heifsem Aether. Kali erzeugt Propiophenonphtalamidsäure.

Propiophenonphtalamidsäure $C_{17}H_{15}NO_4 = C_6H_5.CO.C_2H_4.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von Phtalimidopropiophenon mit Kalilauge (SCHMIDT, *B.* 22, 3252). — Feine Nadeln. Schmelzpt.: 140° . Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Phtalimidopropiophenon. — $Ag.C_{17}H_{14}NO_4 + H_2O$. Niederschlag.

α -Cyanäthylphenylketon $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CN$ s. Iminbenzoyleanäthyl $C_{10}H_{10}N_2$ (s. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$).

Rhodanäthylphenylketon $C_{10}H_9NSO = CNS.C_2H_4.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Bromäthylphenylketon mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2897). — Flüssig.

1¹-Propionylphenol(4), p-Propionylphenol $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Das Propionat entsteht aus Phenol und Propionylchlorid (PERKIN, *See.* 55, 547). Man erhitzt 1 Thl. Propionsäure mit 2 Thln. $ZnCl_2$ und 1,5 Thln. Phenol zum Kochen (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 86). — Nadeln oder kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzpt.: 148° . 1 Thl. löst sich bei 15° in 2896 Thln. und bei 100° in 30 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Schmelzen mit Kali entstehen p-Oxybenzoesäure und Phenol. Liefert mit Bromwasser ein Dibromderivat $C_9H_8Br_2O_2$ (Blättchen; Schmelzpunkt: 100°). Rauch. HNO_3 erzeugt Dinitropropionylphenol $C_9H_8(NO_2)_2O_2$ (Schmelzpunkt: 180°).

Acetat $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5.CO.C_6H_4.O.C_2H_3O$. Schmelzpt.: 62° (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] 6, 160).

Methyläther, Aethylanisylketon, p-Propionylanisol $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Entsteht, neben Dimethoxyldiphenylpropylen, aus Anisol mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1203). Man erwärmt (93 g) Anetholdibromid mit (14 g) Natrium, gelöst in (263 g) Holzgeist, 3 Stunden lang auf 100° und destillirt das Produkt mit Wasserdampf (WALLACH, POND, *B.* 28, 2715; HELL, HOLLENBERG, *B.* 29, 687). — Tafeln (aus Aether). Schmelzpt.: 27° ; Siedep.: $273-275^\circ$; $136-139^\circ$ bei 12 mm. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Anissäure und eine Säure $C_9H_8O_4$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Propionsäure.

Oxim $C_{10}H_{13}NO_2 = C_2H_5.C(NOH).C_6H_4.OCH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 67° (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH); 74° (WALLACH, POND).

Das Semicarbazon schmilzt bei $172-173^\circ$ (WALLACH, POND).

p-Propionylphenetol $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus Phenetol mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1205). — Prismen (aus Aether). Schmelzpt.: 30° .

Oxim $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5.C(NOH).C_6H_4.OC_2H_5$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 97° (G., E., M.).

Brompropylphenolmethyläther $C_{10}H_{11}BrO_2$. a. 1²-Bromderivat $CH_3O.C_6H_4.CO.CHBr.CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Anetholdibromid mit CrO_3 (+ Eisessig) (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 199). Man krystallisirt das Produkt aus Ligroin um, wobei mit-entstandenes Keton $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ sich zuerst abscheidet. Aus dem Methyläther $CH_3O.C_6H_4.CO.C_2H_5$ und Brom (HELL, HOLLENBERG, *B.* 29, 688). — Große Krystalle. Schmelzpt.: $68,5^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Beim Erhitzen mit überschüssigem, alkoholischem NH_3 entsteht die Verbindung $C_{10}H_{11}NO$.

Verbindung $C_{10}H_{11}NO = CH_3O.C_6H_4.CH.C(CH_3)(?)$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $C_{10}H_{11}Br_2O_2$ (s. o.) mit überschüssigem, alkoholischem NH_3 (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 201). — Gelbes Krystallpulver (aus heifsem Alkohol). Schmelzpt.: 176° . Leicht löslich in Aether, unlöslich in Ligroin.

b. 3-Bromderivat $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br.CO.C}_2\text{H}_5$. *B.* Bei 2—3stündigem Kochen des Ketons $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br.CO.CHBr.CH}_3$ (s. u.), gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub (HELL, GÄRTNER, *J. pr.* [2] 51, 428). Beim Zusammenbringen des Aethers $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br.C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH.CH}_3$ (erhalten durch Kochen von Bromanetholbromid mit überschüssigem Natriumäthylat) mit konc. HCl (HELL, HOLLENBERG, *B.* 29, 686). — Sehr feine, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100,5°. Leicht löslich in Aether, CHCl_3 und Benzol.

Brompropylonbromphenolmethyläther $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{.CHBr.CO.C}_6\text{H}_3\text{Br.OCH}_3$. *B.* Bei der Oxydation von Bromanetholdibromid mit CrO_3 (+ Eisessig) (HELL, GÄRTNER, *J. pr.* [2] 51, 426; HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 197). Beim Bromiren von Propylonphenolmethyläther (HELL, HOLLENBERG, *B.* 29, 686). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Ligroin, sehr leicht in CHCl_3 , CS_2 und Benzol. Beim Kochen mit Chamäleonlösung entstehen 3-Bromanissäure und eine Säure $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{BrO}_3$. Beim Kochen mit alkoholischem NH_3 entsteht eine kleine Menge einer bei 210—211° schmelzenden Verbindung $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{BrN}$. Beim Kochen mit überschüssigem Anilin entsteht die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2$. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entsteht der Aether $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br.CO.CHBr.CH}_3$.

Acetat $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_4 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br.C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{.C}_2\text{H}_3\text{O}$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$ mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat (HELL, *J. pr.* [2] 51, 429). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82,5—83°. Leicht löslich in Aether und Ligroin.

Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$ (s. o.) mit überschüssigem Anilin (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 197). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und CHCl_3 , schwer in Ligroin.

Brompropylondibromphenolmethyläther $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}_2$. a. 1²,3,5(?)-Tribromderivat $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{CO.CHBr.CH}_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 10 g Dibromanetholdibromid $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{CO.CHBr.CH}_3$ mit (2 Mol.) CrO_3 , gelöst in Eisessig (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 205). — Gelbes, amorphes Pulver (aus Aether + Alkohol) Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Aether, Benzol und CHCl_3 , schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 180° entsteht eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}$. Beim Kochen mit Anilin entsteht eine Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5$ (oder $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4$?). Bei tagelangem Kochen mit KMnO_4 entsteht eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$.

Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO} = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{.C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH.CH}_3 \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}_2$ (s. o.) mit überschüssigem, alkoholischem NH_3 auf 180° (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 207). — Amorph. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Löslich in Vitriolöl.

Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_2(\text{NH.C}_6\text{H}_5)_2\text{CO.CH}(\text{CH}_3)\text{.NH.C}_6\text{H}_5$ (?). *B.* Beim Auflösen des Ketons $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}_2$ in überschüssigem, siedendem Anilin (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 207). — Bronzefarbene, glänzende Blättchen (aus siedendem Anilin). Löslich in Vitriolöl mit carmoisirther Farbe.

b. 1²,1²,3(?)-Tribromderivat $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br.CO.CBr}_2\text{.CH}_3$. *B.* Beim Bromiren von Propylonphenolmethyläther (HELL, HOLLENBERG, *B.* 29, 687). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,5°.

c. 1²,1³,3-Derivat $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br.CO.CHBr.CH}_2\text{Br}$. *B.* Beim Eintragen von 21,6 g CrO_3 , gelöst in Eisessig, in mit Eisessig verriebenes Bromisoanetholdibromid (HELL, GAAB, *B.* 29, 346). Man erwärmt schliesslich auf 100° und gießt dann in 6—8 Thle. Wasser. — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 103,5°. Zerfällt, bei längerem Kochen mit KMnO_4 -Lösung, in CO_2 und Bromanissäure. Beim Kochen mit Zinkstaub (und Alkohol) entsteht eine, bei 82—83° schmelzende Verbindung $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{BrO}$. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 entsteht eine Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_4$. Mit Kaliacetat entsteht das Diacetylderivat $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br.CO.CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{.CH}_2\text{.O.C}_2\text{H}_5\text{O}$ (?).

Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br.CO.CH}(\text{NH}_2)\text{.CH}_2)_2\text{.NH}$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Ketons $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br.CO.CHBr.CH}_2\text{Br}$ mit alkoholischem NH_3 auf 110° (HELL, GAAB, *B.* 29, 350). — Bräunlichgelbe Kryställchen (aus Alkohol).

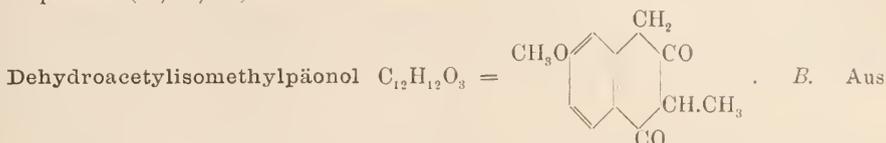
Propylonphenol $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{.CO.C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$. a. Propylonphenol (2,4), Propionylresorcin (9). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Propionsäure mit 1 Thl. Resorcin und 2 Thln. ZnCl_2 (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 90). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch FeCl_3 dunkelroth gefärbt.

4-Methyläther, Isomethylpänonol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{.CO.C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{.OCH}_3$. *B.* Beim Kochen von Dehydroacetylisomethylpänonol (s. S. 143) mit Natronlauge (NaOH , *B.* 25,

1288). Aus Propionylresorcin, (1 Mol. KOH) und CH_3J (TAHARA, *B.* 25, 1298). — Kurze, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58° . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien.

Propylonphendiöldiäthyläther $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Resorciöldiäthyläther mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EBRIHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1207). — Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 76° .

Oxim $C_{18}H_{19}NO_3 = C_2H_5 \cdot C(NOH) \cdot C_6H_3(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133° (G., E., M.).



Hydroxyacetylpäonolkalium und CH_3J (NAGAI, *B.* 25, 1288). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 126° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_2$ nicht gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Essigsäure und Isomethylpäonol.

b. Propylonphendiol(2,5), Propionylhydrochinon. *B.* Beim Aufkochen von 1 Thl. Propionsäure mit 1 Thl. Hydrochinon und 2 Thln. $ZnCl_2$ (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 93). — Sehr feine, silberglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92° . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

1²-Chlorpropionylbrenzkatechin(3,4) $C_9H_9ClO_3 = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Brenzkatechin mit α -Chlorpropionsäure, $POCl_3$ und etwas $ZnCl_2$ (DZERZGOWSKI, *Z.* 25, 160). — Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, Aether, in heißem Wasser und in Alkalien. Wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

1²-Brompropionylbrenzkatechin(3,4) $C_9H_9BrO_3 = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Wie bei Chlorpropionylbrenzkatechin (DZERZGOWSKI). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 141° .

c. Propylonphendiol(3,4). **Dimethyläther** $C_{11}H_{14}O_3 = (OCH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Der Äthyläther $C_{14}H_{20}O_3$ (s. u.) entsteht beim Kochen von Isoeugenolmethylätherdibromid $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, gelöst in Alkohol, mit Natriumäthylat (HELL, PORTMANN, *B.* 28, 2092; WALLACH, POND, *B.* 28, 2722). Man verseift den Äthyläther durch kalte, verd. HCl. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: $58-59^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

3-Methyl-4-Äthyläther $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_3(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Stehen des Äthyläthers $C_{14}H_{20}O_3$ (s. u.) mit verdünnter Salzsäure (HELL, PORTMANN, *B.* 28, 2091). Man erwärmt Äthylätherisoeugenoldibromid mit Natriummethylat und destillirt das Produkt mit Wasserdampf (WALLACH, POND, *B.* 28, 2720). — Triklone Prismen (aus Aether). Schmelzp.: $56-57^\circ$ (H., P.); 62° (W., P.); Siedep.: 155° bei 13 mm.

Oxim $C_{12}H_{17}NO_3 = CH_3O \cdot C_6H_3(OC_2H_5) \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 114° (WALLACH, POND).

Das Semicarbazon schmilzt bei 175° (W., P.).

Äthyläther $C_{14}H_{20}O_3 = OCH_3 \cdot C_6H_3(OC_2H_5) \cdot CH \cdot C(OC_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isoeugenoläthylätherdibromid, gelöst in Alkohol, mit überschüssigem Natriumäthylat (HELL, PORTMANN, *B.* 28, 2091). — Oel. Siedep.: $177,5^\circ$ bei 16 mm; spec. Gew. = 1,039 bei 20° . Zerfällt, mit verd. Säuren, rasch in Alkohol und den Dimethyläther $C_{11}H_{14}O_3$ (s. o.).

Methylenäther $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Isoisafroldioximsuperoxyd mit Zink und überschüssigem Eisessig (ANGELI, *G.* 22 [3] 184). Man erhitzt 35 g Isoisafroldibromid mit 10 g Natrium, gelöst in 140 g Holzgeist, 5 Stunden lang auf 100° und destillirt den Rückstand, nach Verjagung des Holzgeistes, mit Wasserdampf (WALLACH, POND, *B.* 28, 2719). — Nadeln. Schmelzp.: 39° ; Siedep.: $153-154^\circ$ bei 13 mm. Sehr schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Liefert, mit Vitriolöl, Propionsäure.

Oxim $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot C(NOH) \cdot C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 104° (WALLACH, POND).

2. 1²-Propylonphen, Methylbenzylketon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch trockene Destillation eines Gemenges von α -toluylsäurem Calcium und essigsäurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 198). Aus α -Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl (POROW, *B.* 5, 500). Beim

Versetzen des Einwirkungsproduktes von CrO_2Cl_2 auf Propylbenzol mit Wasser (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1072). — Flüssig. Siedep.: 215° ; spec. Gew. = 1,010 bei 3° . Verbindet sich leicht mit NaHSO_3 . Giebt, bei der Oxydation, Benzoësäure und Essigsäure. Liefert, bei der Reduktion durch Natriumamalgam, Methylbenzylcarbinol, α -Phenylpropylen, Stilben, CO , CO_2 und CH_4 (ERRERA, *G.* 16, 316). Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in Essigsäure und Benzylschwefelsäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$.

Oxim $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Dickes Oel (DOLLFUS, *B.* 25, 1918; 26, 1971). — $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}\cdot\text{HCl}$. Krystallpulver.

Methyl-2,4,6-Trinitrobenzylketon $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_7 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. *B.* Bei 8stündigem Kochen einer Lösung von (10 g) Trinitrophenylacetessigester in (100 g) Eisessig mit (20 g) H_2SO_4 und (30 g) Wasser (DIRTRICH, *B.* 23, 2723). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89° . Liefert, bei der Reduktion mit SnCl_2 , einen Körper $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$.

Körper $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.) Methyltrinitrobenzylketon in eine Lösung von (3 Mol.) SnCl_2 in konzentrierter, alkoholischer Salzsäure (DIRTRICH, *B.* 23, 2724). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 214° . Aeußerst leicht löslich in kaltem Alkohol.

Methylbromdinitrobenzylketon $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_5 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Bromdinitrophenylacetessigester $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{Cl}(\text{CH}_3\cdot\text{CO})\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ mit 100 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,44) (JACKSON, MOORE, *Ann.* 12, 174). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $112-113^\circ$. Unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Aether, CS_2 und Benzol.

Anilid $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus Methylbromdinitrobenzylketon und (2 Mol.) Anilin bei 100° (JACKSON, MOORE, *Ann.* 12, 178). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° . Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Aether. — $\text{Na}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$. Braunschwarzes, amorphes Pulver.

1²-Propylonphenliol (3,4) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 = (\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ s. Bd. II, S. 979.

1³-Nitropiperylacetone $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_5 = \text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von β -Safrolnitrosit mit stark überschüssiger Schwefelsäure (von 20%) (ANGELI, RIMINI, *G.* 25 [2] 201). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86° . Löslich in verd. Alkalien. Beim Kochen mit Hydroxylaminlösung entsteht β -Safrolnitrosit; beim Kochen mit Hydroxylamin und alkoholischem Kali wird aber das Säurederivat $\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ gebildet. Brom wirkt bromirend. Chamäleonlösung oxydirt zu Homopiperonylsäure $\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Salpetrige Säure erzeugt das Nitril $\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CN}$.

Bromnitropiperylacetone $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_5 = \text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$. *B.* Beim Eintragen von (2 At.) Brom in eine abgekühlte, eisessigsäure Lösung von 1³-Nitropiperylacetone (ANGELI, RIMINI, *G.* 25 [2] 205). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° . Chamäleonlösung oxydirt zu der Säure $\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Salpetrige Säure erzeugt das Nitril $\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CN}$.

Nitropiperylnitroacetone $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{NO}_2)$. *B.* Beim Eingießen von (1 Vol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in die abgekühlte Lösung (1 Vol.) von 3 g Nitropiperylacetone in 30 ccm Eisessig (ANGELI, RIMINI, *G.* 25 [2] 208). — Schmelzp.: 170° . Unlöslich in Benzol und kaltem Essigäther. Conc. Kalilauge erzeugt eine blaue Färbung; beim Destillieren mit Kalilauge wird der Aether $\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_3$ gebildet.

1³-Aminopiperylacetone $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{NH}_2)$. *B.* Man tröpfelt, unter Abkühlen, 22 g 1³-Nitropiperylacetone in ein Gemisch aus 60 g SnCl_2 , 120 ccm Salzsäure und 170 ccm Alkohol, fügt dann Zinnpulver hinzu und kocht $\frac{1}{4}$ Stunde lang (ANGELI, RIMINI, *G.* 25 [2] 210). — NH_3 scheidet aus dem salzsauren Salze den Körper $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ aus. — $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3\cdot\text{HCl}$. Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 198° , unter Zersetzung. — Pikrat $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$. Gelb. Zersetzt sich bei 160° .

p-Dihomopiperylpyrazin $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\begin{matrix} \diagup \text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{N} \\ \diagdown \text{N}\cdot\text{CH}\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{O}_2\cdot\text{CH}_2 \end{matrix}$

B. Beim Versetzen einer kalten, wässrigen Lösung von salzsaurem 1³-Aminopiperylacetone mit NH_3 (ANGELI, RIMINI). — Nadelchen (aus Benzol). Schmelzp.: $155-156^\circ$.

Trimethyltribenzyltrimethylsulfon $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{S}_3\text{O}_6 =$

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{SO}_2\text{---}\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Stehen des Natriumsalzes

von Trimethyltrimethylsulfon mit Benzylchlorid und Natronlauge (LOMNITZ, *B.* 27,

1676). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in Aether und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und CS_2 , sehr leicht in Benzol und $CHCl_3$.

Trinitroderivat $C_{27}H_{27}N_3S_3O_{12} = C_{27}H_{27}(NO_2)_3S_3O_6$. *B.* Beim Erwärmen von Trimethyltribenzyltrimethylentrisulfon mit Salpeterschwefelsäure (LOMNITZ, *B.* 27, 1676). — Prismen (aus Essigsäure). Zersetzt sich oberhalb 132°.

1,2-Propylonphensulfonsäure $C_9H_{10}SO_4 = CH_3.CO.CH_2.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Methylbenzylketon und $H_2S_2O_7$, in der Kälte (KREKELER, *B.* 19, 2625). — Pb. \bar{A}_2 .

3. Methyläthanoylphen, Methylacetophenon, Methyltolylketon, Acetyltoluol $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Das Bromid $C_9H_{10}O.Br_2$ entsteht beim Erwärmen der Dibrom-methylatrolaktinsäure mit Wasser (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598). $CHBr_2.C(C_6H_4)(OH).CO_2H = CO_2 + C_9H_{10}O.Br_2$. — Das Bromid bildet breite Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 55°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht stechend.

4. Methyl-2-Aethanoylphen, δ -Acetyltoluol $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. **5-Chlor-2-Acetyltoluol** $C_9H_9ClO = CH_3.C_6H_3Cl.CO.CH_3$. *B.* Aus m-Chlortoluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 361). — Flüssig. Siedep.: 239–240°. Bei der Oxydation entsteht 4-Chlorphtalsäure. — Das Oxim schmilzt bei 116°.

5-Brom-2-Acetyltoluol $C_9H_9BrO = CH_3.C_6H_3Br.CO.CH_3$. *B.* Aus m-Bromtoluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS). — Flüssig. Siedep.: 257–258°.

Das Oxim schmilzt bei 97°.

Cyanacetyl-o-Toluol $C_{10}H_9NO = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CN$. Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 70,4° (HALLER, *B.* 22 [2] 439).

Iminoäther $C_{12}H_{16}NO_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Cyanacetyl-o-Toluol, Alkohol und Salzsäuregas, in der Kälte (HALLER). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116,3°. — $C_{12}H_{15}NO_2.HCl$. Krystalle.

5. Methyl-3-Aethanoylphen, m-Methyltolylketon $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Entsteht, neben kleinen Mengen der isomeren o- und p-Verbindung, beim Eintröpfeln von 20 Thln. Acetylchlorid in ein Gemenge aus 100 Thln. Toluol und 2,5 Thln. $AlCl_3$, unter zeitweiligem Zusatz von $AlCl_3$ (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 95). Bei der Destillation eines Gemenges der Kalksalze der Essigsäure und m-Tolylsäure (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 1766). — Flüssig. Siedep.: 224–225°; spec. Gew. = 0,9891 bei 20° (E., G.). Siedep.: 218–220° (B., I.). Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Isophthalsäure.

Chloracetyltoluol $C_9H_9ClO = CH_3.C_6H_3Cl.CO.CH_3$. a. 6-Chlorderivat. *B.* Aus o-Chlortoluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 356). — Flüssig. Siedep.: 238–242°. — Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Chlortoluylsäure und 4-Chlorisophthalsäure. — Das Oxim schmilzt bei 112°.

b. 4-Chlorderivat. Flüssig. Siedep.: 239–240° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 26).

Das Oxim schmilzt bei 94°.

Bromacetyltoluol $C_9H_9BrO = CH_3.C_6H_3Br.CO.CH_3$. a. 6-Bromderivat. *B.* Aus o-Bromtoluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 358). — Flüssig. Siedep.: 262–264° (CL.); 269–270° (SCHÖPF, *B.* 24, 3768). — Das Oxim schmilzt bei 104°.

b. 4-Bromderivat. Bleibt bei –20° flüssig. Siedep.: 257° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 21). — Das Oxim schmilzt bei 109°.

Methyljodtolylketon, m-Acetyl-o-Jodtoluol $C_9H_9JO = CH_3.CO.C_6H_3J.CH_3$. *B.* Aus o-Amino-m-Methyltolylketon durch Austausch von NH_2 gegen J (KLINGEL, *B.* 18, 2700). — Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus und erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Schmelzp.: 39°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin und Benzol. Wird von CrO_3 zu Jodisophthalsäure oxydirt.

6-Amino-m-Methyltolylketon $C_9H_{11}NO = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *B.* Bei 8 bis 9stündigem Kochen von 1 Thl. o-Toluidin mit 3–4 Thln. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. $ZnCl_2$ (KLINGEL, *B.* 18, 2696). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°; Siedep.: 280–284°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Ligroin. — $C_9H_{11}NO.HCl$. Flache Prismen. — $(C_9H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Aether, reichlich löslich in Alkohol.

Dimethylaminomethyltolylketon $C_{11}H_{15}NO = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *B.* Aus Aminomethyltolylketon und CH_3J (KLINGEL, *B.* 18, 2699). — Flache Prismen (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Acetaminomethyltolylketon $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O$. Stengelchen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 143–144° (KLINGEL, *B.* 18, 2698). Reichlich löslich in warmem Wasser und in Weingeist, schwerer in Aether.

m-Acetyl-o Kresol $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Aus o-Amino-m-Methyltolylketon und salpêtriger Säure (KLINGEL, *B.* 18, 2699). — Flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Weingeist, Aether und in heissem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt.

Dioxyethyltolylketon $C_9H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO.CH_3$. a. Orcacetophenon. *B.* Bei allmählichem Zusatz von 18 g $POCl_3$ zu einem Gemisch aus 9 Thln. wasserfreiem Orcin und 13,5 Thln. Eisessig (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 59). Man hält das Produkt $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 100–110° und gießt es dann in Wasser. Das gefällte Oel wird in verdünnter, kochender Natronlauge gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag aus Benzol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in Wasser, CS_2 und Benzol. Leicht löslich in NH_3 und Natronlauge. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief-schwarz gefärbt.

Orcacetein $C_{15}H_{16}O_4$. *B.* Beim Kochen eines Gemenges von 10 g wasserfreiem Orcin, 15 g Eisessig und 20 g $ZnCl_2$ (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 56). Man gießt das Produkt in Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser und löst ihn dann in verdünntem Alkohol. Bei mehrtägigem Stehen scheiden sich aus der Lösung Krystalle $C_{27}H_{24}O_5$ (?) und ein Harz aus. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne, nimmt den Rückstand in möglichst wenig Eisessigther auf und fällt mit dem 2–3fachen Volumen Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand so lange mit verdünntem NH_3 gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr roth, sondern gelb gefärbt ist. Dann löst man den Rückstand in verdünnter Kalilauge und fällt die Lösung mit HCl. — Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und verdünntem Ammoniak. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

b. Methylresacetophenon. Methyläther $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5O_3.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Resacetophenonmethyläther aus Resacetophenon, CH_3I , KOH und Holzgeist (GREGOR, *M.* 15, 439). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80–81° (G.); 83–84° (PERKIN, *Soc.* 67, 997). Unlöslich in Kalilauge.

Brommethylresacetophenonmethyläther $C_{10}H_{11}BrO_3 = CH_3.C_6HBr(OH, OCH_3).CO.CH_3$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Methylresacetophenonmethyläther und Brom in CS_2 (PERKIN, *Soc.* 67, 997). — Lange, dünne Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63–64°. Schwer löslich in Ligroïn.

6. Methyl-4-Aethanoylphen, p-Methyltolylketon $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 6 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 40 Thln. Toluol (MICHAELIS, *B.* 15, 185). Aus Toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ entsteht, nach CLAUS (*B.* 19, 234), nur p-Methyltolylketon, während ESSNER und GOSSIN (*Bl.* 42, 95) hierbei wesentlich o-Methyltolylketon erhalten haben. Aus (1 Thl.) Toluol mit (2 Thln.) Eisessig, (2 Thln.) Chlorzink und (1 Thl.) $POCl_3$ bei 110° (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] 43, 114). Beim Kochen von Bis-Methophenyl(4)-Propandion(1,3) mit konc. Natronlauge (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 699). $(CH_3.C_6H_4.CO)_2CH_2 + KHO = CH_3.C_6H_4.CO_2K + C_9H_{10}O$. Beim Uebergießen von Cymol mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (WIDMAN, BLADIN, *B.* 19, 586). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte. Siedep.: 222°; spec. Gew. = 1,013 (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 400). Mischbar mit Alkohol und Aether. Wird durch $KMnO_4$ zu Terephtalsäure oxydirt. Mit rothem Blutlaugensalz und Alkali entstehen in der Kälte, p-Tolyglyoxylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$ und p-Tolylsäure. Liefert, beim Schütteln mit Salpêtrigsäure (spec. Gew. = 1,4), das Diketonderivat $CH_3.C_6H_4.CO.C:C(OH)CO.C_6H_4.CH_3$. Natriumamalgam erzeugt Methyl-p-Tolylpinakon $CH_3.C_6H_4.C(OH)(CH_3).(CH_3).C(OH).C_6H_4.CH_3$. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in das entsprechende Phoron $C_{27}H_{26}O$ über. Anhaltendes Behandeln mit HCl-Gas erzeugt Tritolylbenzol.

4²,4²-Dibromderivat $C_9H_8Br_2O = CHBr_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Uebergießen von p-Methyltolylketon mit überschüssigem Brom (MICHAELIS, *B.* 15, 186). — Große, dünne, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° (M.); 97° (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 401). Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Alkoholisches Kali erzeugt Tolyketaldehyd $C_7H_7.CO.CHO$.

Nitroso-p-Methyltolylketon, p-Tolylformoxim $C_9H_9NO_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH(N.OH)$. *B.* Aus p-Methyltolylketon mit Amylnitrit und Natriumäthylat (MÜLLER, PECH-

MANN, *B.* 22, 2560). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 100°. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Acetylderivat; Acetylchlorid erzeugt eine Verbindung, die mit Wasser das Derivat $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)_2 \cdot CH : N \cdot O \cdot C_2H_5O$ liefert.

Acetylderivat $C_{11}H_{11}NO_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : N \cdot O \cdot C_2H_5O$. *B.* Aus Nitrosomethyl-p-Tolyketon und Essigsäureanhydrid in der Kälte (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3461). — Große, rechteckige Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 67–68°. Wird von kalter Natronlauge oder konc. Schwefelsäure in p-Toluylsäure übergeführt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht p-Toluylyanid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$.

Hydrat des Acetylderivats $C_{11}H_{13}NO_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(OH) \cdot C_2H_5O$. *B.* Man versetzt Nitrosomethyl-p-Tolyketon mit überschüssigem Acetylchlorid, kühlt stark ab und behandelt das ausgeschiedene und abgepresste Chlorid mit Wasser (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3462). — Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Benzol, noch schwerer in Ligroin. Natronlauge erzeugt p-Tolyloxyessigsäure $C_9H_{10}O_3$. Beim Kochen mit Wasser resultirt p-Toluyglyoxalhydrat.

Methyl-m-Nitro-p-Tolyketon $C_9H_9NO_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Methyl-p-Tolyketon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) bei 0° (ERRERA, *G.* 21, 92). Lange, gelbe Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Ligroin. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht m-Nitro-p-Toluylsäure.

Methyltolylacetoxim $C_9H_{11}NO = CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_7H_7$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von p-Methyltolylketon mit $NH_3 \cdot O \cdot HCl$, Soda und Alkohol (WIDMAN, BLADIN, *B.* 19, 587). — Glänzende Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 88°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin, äußerst leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

3. Ketone $C_{10}H_{12}O$.

1. **1'-Butylonphen, Propylphenylketon** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Aethylbenzoylessigester mit verdünntem, alkoholischem Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2130). $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_6H_5O + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. — *D.* Man destillirt ein Gemenge von buttersaurem und benzoësaurem Calcium (SCHMIDT, FIEBERG, *B.* 6, 498). — Man trägt in ein Gemenge von 10 Thln. Benzol und 1 Thl. Butyrylchlorid allmählich $1\frac{1}{2}$ –2 Thle. Chloraluminium ein. Lässt die Entwicklung von HCl nach, so trägt man das Produkt vorsichtig in Wasser ein und fraktionirt die sich abscheidende Benzolschicht (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 467). — Flüssig. Siedep.: 220–222° (SCH., F.), 218–221° (POPOV, *B.* 6, 560). Spec. Gew. = 0,990 bei 15° (SCH., F.) = 0,992 bei 15° (P.). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

Verbindung $C_{10}H_{12}O \cdot 2CrO_2Cl_2$. *D.* Man giebt zu der Lösung von 100 g Propylphenylketon in 400 g $CHCl_3$ allmählich eine Lösung von 210 g CrO_2Cl_2 in 800 g $CHCl_3$. Nach 12 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit $CHCl_3$ gewaschen (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 470). — Kastanienbraunes Pulver. Zerfällt mit Wasser lebhaft in Benzoylpropionaldehyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \cdot CHO$ (S. 95), Salzsäure und Cr_2O_3 .

1⁴-Brompropylphenylketon $C_{10}H_{11}BrO = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzoyltrimethylencarbonensäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,83) (PERKIN, *Soc.* 47, 842). $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5) \cdot CO_2H + HBr = C_{10}H_{11}BrO + CO_2$. Entsteht leichter beim Stehen von Benzoyltrimethylen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (PERKIN). — Scheidet sich aus seinen Lösungen als ein Oel aus, das beim Stehen krystallinisch erstarrt. Schmelzp.: 37–39°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol, Ligroin, Aceton.

1⁴,1⁴,1⁴-Trichlor-1²,1²-Dibrompropylphenylketon, Trichloräthylidenacetophenondibromid $C_{10}H_7Cl_3Br_2O = CCl_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Trichloräthylidenacetophenon, gelöst in CS_2 , und Brom (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 26, 912). — Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 65–66°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 , Benzol und warmem Ligroin.

α -Cyanbenzoyliminoacetone $CH_3 \cdot C(NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$; siehe Benzoylacetone.

Oxypropylphenylketon $C_{10}H_{12}O_2$. **α -Benzoylpropylalkohol, Butylol(1⁴)onphen** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei 4tägigem Kochen von 1 Thl. Aethylenbenzoylessigsäure mit 40 Thln. Wasser (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 887). — Flüssig. Geht beim Destilliren, und auch schon beim Stehen im Vakuum, über H_2SO_4 , in Phenyldehydro-penton über.

Phenyldehydropenton $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C : CH \cdot CH_2$. *B.* Bei 4–5stündigem Erhitzen auf 100–110° von 1 Thl. frisch gefällter Aethylenbenzoylessigsäure mit 40 Thln.

H₂O (FREER, PERKIN, *Soc.* 51, 837). Bei der Destillation von Benzylpropylalkohol (M., P., *Soc.* 59, 887). — Flüssig. Siedep.: 239—239,5° bei 720 mm. Verbindet sich mit NH₃O zu dem Oxim C₁₀H₁₃NO₂ (s. u.). Ist flüssig; unlöslich in Wasser.

Oxim C₁₀H₁₃NO₂ = C₆H₅.C(N.OH).C₂H₄.CH₂.OH. *B.* Bei 15stündigem Stehen von Phenyldehydropenton, gelöst in Holzgeist, mit NH₃O.HCl und KOH (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 888). — Oel. Bleibt bei 100° unverändert.

b. Butylol(1⁸)onphen C₆H₅.CO.CH₂.CH(OH).CH₃.

Chloralacetophenon C₁₀H₉Cl₃O₂ = CCl₃.CH(OH).CH₂.CO.C₆H₅. *B.* Bei 20stündigem Kochen von (19,2 g) Acetophenon mit (24 g) Chloral und (24 g) Eisessig (KÖNIGS, *B.* 25, 795; 26, 555). Beim Erhitzen, zuletzt auf 133—135°, von 100 g Acetophenon mit 80 g Chloral (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 26, 910). — Monokline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76—77°. Beim Kochen mit Soda entstehen Ameisensäure, Benzoesäure und eine einbasische Säure C₁₈H₁₆O₄. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Phenyl-γ-Keto-α-Oxybuttersäure C₆H₅.CO.CH₂.CH(OH).CO₂H. Beim Stehen mit Vitriolöl entsteht Trichloräthylidenacetophenon C₁₀H₇Cl₃O. Beim Behandeln mit Brom und CS₂ entsteht ein Monobromderivat C₁₀H₈Cl₃BrO₂, während beim Behandeln mit Brom und CHCl₃ zwei andere, isomere Bromderivate C₁₀H₈Cl₃BrO₂ entstehen.

Oxim C₁₀H₁₀Cl₃NO₂ = C₆H₅.C(N.OH).CH₂.CH(OH).CCl₃. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—137° (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 556); 131—132° (WISLICENUS, SATTLER, *B.* 26, 911).

Bromchloralacetophenon C₁₀H₈Cl₃BrO₂. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Stehen einer Lösung von 5 g Chloralacetophenon in CHCl₃ mit einer Lösung von 3 g Brom in 15 g CHCl₃ (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 556). Aus der Lösung des Produktes in Ligroïn krystallisiert zuerst das α-Derivat aus. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Acetophenon.

b. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 557). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 105°. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Acetophenon.

c. γ-Derivat. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Chloralacetophenon in CS₂ mit Brom (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 26, 911). — Glasglänzende Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97°.

Butyrylchloralacetophenon C₁₂H₁₃Cl₃O₂ = C₆H₅.CO.CH₂.CH(OH).CCl₃.CHCl.CH₃. *B.* Bei 15—20stündigem Kochen von 20 g Acetophenon mit 29,2 g Butyrylchloral und 120 g Eisessig (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 559). — Prismen (aus Alkohol von 60°/o). Schmelzp.: 108—110°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroïn. Beim Stehen mit Vitriolöl wird Trichlorbutylidenacetophenon C₁₂H₁₁Cl₃O gebildet.

c. p-Butylonphenol(4), Butyrylphenol C₈H₇.CO.C₆H₄.OH. *B.* Das Butyryl entsteht aus Phenol und Butyrylchlorid (PERKIN, *Soc.* 55, 548). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in NH₃, sehr leicht in Alkohol.

1²-Brombutyryl-3,4-Brenzcatechin C₁₀H₁₁BrO₃ = (OH)₂.C₆H₃.CO.CHBr.C₂H₅. *B.* Aus α-Brombuttersäure, Brenzkatechin, POCl₃ und ZnCl₂ (DZERZGOWSKI, *Z.* 25, 160). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135°.

2. 1²-Butylonphen, Aethylbenzylketon C₆H₅.CH₂.CO.C₂H₅. *B.* Aus α-Toluylsäurechlorid und Zinkäthyl (POROW, *B.* 5, 501). — Flüssig. Siedep.: 223—226°; spec. Gew. = 0,998 bei 17,5°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoesäure und Propionsäure oxydirt.

3. 1⁸-Butylonphen, Methylphenyläthylketon, Benzylaceton C₆H₅.CH₂.CH₂.CO.CH₃. *B.* Bei längerem Kochen von Benzylacetessigäther mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol (EHRICH, *A.* 187, 15). CH₃.CO.CH(CH₂.C₆H₅).CO₂.C₂H₅ + 2KHO = CH₃.CO.CH₂.CH₂.C₆H₅ + K₂CO₃ + C₂H₅(OH). Bei der Destillation der Kalksalze von Hydrozimmtsäure und Essigsäure (JACKSON, *B.* 14, 890). Bei allmählichem Eintragen, bei 10—15°, unter jeweiliger Neutralisation mit Essigsäure, von 1500 g Natriumamalgam (von 2½°/o) in die mit Essigsäure (von 50°/o) schwach angesäuerte Lösung von 100 g Benzylidenacetone in 300 cem Alkohol (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* 29, 383). — Flüssig. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 0,989 bei 23,5°/17,5°. Verbindet sich leicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu CO₂, Essigsäure und Benzoesäure oxydirt. — C₁₀H₁₂O. NaHSO₃ + H₂O. Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1¹,1²-Dichlorbenzylaceton C₁₀H₁₀Cl₂O = C₆H₅.CHCl.CHCl.CO.CH₃. *B.* Beim Einleiten, in der Kälte, von Chlor in die Lösung von Benzylidenacetone in CHCl₃ (GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 1532). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Mit NH₃O entsteht

Monochlorbenzylidenacetonoxim. Zerfällt, mit Natronlauge, in HCl und Phenylmethylisoxazol.

Methylphenyldibromäthylketon $C_{10}H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH_3$ s. das Keton $C_{10}H_{10}O$ (S. 160).

Isonitrosobenzylacetone $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von benzylacetessigsäurem Baryum mit salpetriger Säure (CERESOLE, *B.* 15, 1876). — Nadeln. Schmelzp.: 80—81°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Ligroin; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe (V. MEYER, CERESOLE, *B.* 15, 3072). Löst sich in rauchender Salpetersäure; auf Zusatz von Natronlauge wird die Lösung blutroth gefärbt. — Silbersalz: CERESOLE, *B.* 16, 836.

Benzyläther $C_{17}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{10}NO_2.C_7H_7$. *B.* Beim Kochen von (1 Mol.) Isonitrosobenzylacetone mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (etwas weniger als 1 Mol.) Benzylchlorid, in alkoholischer Lösung (CERESOLE, *B.* 16, 834). — Hellgelbes, dickes Oel von angenehmem Geruche. Erstarrt nicht bei -15° . Zersetzt sich völlig beim Destilliren. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Methylbenzylacetoximsäure $C_{10}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).C_7H_7$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Isonitrosobenzylacetone in heißem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* 16, 181). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 180—181°.

Diacetat $C_{14}H_{16}N_2O_4 = CH_3.(C:N.O.C_2H_5O)_2.C_7H_7$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 80° (SCHRAMM, *B.* 16, 2188).

m-Aminobenzylacetone $C_{10}H_{11}NO = NH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Aminobenzalacetone $C_{10}H_{11}NO$ mit Natriumamalgame (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1886). — Oel.

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{11}O.NH.C_7H_5O$. Schmelzp.: 94—95° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1886).

Butylonphenol(2), Methyl-dihydrocumaronketone $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-o-Cumaronketone mit Natriumamalgame und Wasser (HARRIES, *B.* 24, 3183; vgl. HARRIES, BUSSE, *B.* 28, 502). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 47—48°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Reduktion mit Zink und HCl (+ Alkohol) entsteht Dihydro-methylcumaron.

Butylonol(1,1³)-Nitrophenol, Oxymethylnitrophenyläthylketone, Nitrophenylmilchsäureketone $C_{10}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. a. o-Verbindung. *D.* Man vermischt 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd mit 7 Thln. reinem, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünntem Aceton und lässt einprocentige Natronlauge zutropfen, bis die Reaktion schwach alkalisch bleibt. Dann wird das Aceton bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt, das im Rückstande verbleibende, krystallinisch erstarrende Oel in Aether gelöst und aus dieser Lösung, durch wenig Ligroin, Beimengungen ausgefällt. Man verdunstet nun die ätherische Lösung (BAEYER, DREWSEN, *B.* 15, 2857). — GroÙe, monokline (?) Prismen. Schmelzp.: 68—69°. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Geht, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Methylnitrocinnylketone $C_{10}H_9NO_3$ über. Wird von kalter, verdünnter Natronlauge in Essigsäure und Indigoblau zerlegt. Liefert, mit NaClO, o-Nitrophenylglycidsäure.

b. p-Verbindung. *D.* Man lässt auf ein stark gekühltes Gemisch von 1 Thl. p-Nitrobenzaldehyd und 6—8 Thln. Aceton so lange einprocentige Natronlauge tropfen (1,2 ccm auf 1 g Aldehyd), bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Dann lässt man das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen, neutralisirt mit HCl und destillirt das Aceton ab. Das zurückgebliebene Oel erstarrt bald an der Luft; es wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt (BAEYER, BECKER, *B.* 16, 1968). — GroÙe Krystalle. Schmelzp.: 58°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Liefert, beim Behandeln mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig, p-Nitrobenzoesäure. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, Säure oder Essigsäureanhydrid, in p-Nitrobenzylidenacetone um. Beim Behandeln mit Alkalien resultirt ein polymeres Nitrobenzylidenacetone.

Methyl-5-Chlor-2-Nitrophenylmilchsäureketone $C_{10}H_9ClNO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. Aus 5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd, Aceton und Natronlauge (s. das Keton $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_7$ EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 145). — Monokline (*A.* 262, 145) Tafelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 106,5—107,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroin. Geht, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, in das Keton $C_{10}H_9ClNO_3$ über. Wird von NaClO zu 5-Chlor-2-Nitrophenylglycidsäure oxydirt.

Oxim $C_{10}H_{11}ClN_2O_4 = C_6H_5Cl(NO_2).C_2H_4O.C(N.OH).CH_3$. Tafelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (EICHENGRÜN, EINHORN). Unlöslich in Aether, schwer löslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroin.

5-Brom-2-Nitrophenyl- β -Milchsäuremethylketon $C_{10}H_9BrNO_4 = C_6H_5Br(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln bei 0° von 5–6 ccm Natronlauge (von 2%) in die mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung von 10 g 5-Brom-2-Nitrobenzaldehyd in 40 g Aceton (EINHORN, GERNSEIM, *A.* 284, 145). — Glänzende Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $101-102^\circ$. Schwer löslich in Ligroin. Liefert, mit Kalilauge, Dibromindigo.

3,4-Phendiolbutylon (1^3) $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. Piperonylidenacetonebromid $C_{11}H_{10}Br_2O_3 = CH_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} C_6H_3.CHBr.CHBr.CO.CH_3$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen in $CHCl_3$ von Brom und dem Keton $CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CO.CH_3$ (ROUSSET, *Bt.* [3] 13, 349). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 76° .

Methylbrompiperonylmilchsäureketon $C_{11}H_{11}BrO_4 = CH_2:O_2:C_6H_5Br.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Brompiperonal, gelöst in viel Aceton, und Natronlauge (von 3%) (OELKER, *B.* 24, 2596). — Krystallmehl. Schmelzp.: 110° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht, beim Kochen mit Eisessig, in Methylbrompiperonylakrylsäureketon $C_{11}H_9BrO_3$ über.

4. Methopropylon (1^1)phen, Isopropylphenylketon $C_6H_5.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges von isobuttersaurem und benzoësaurem Calcium (POROW, *B.* 6, 1255). Aus 5 Thln. Benzol, 6 Thln. $AlCl_3$ und 4,5 Thln. Isobutyrylchlorid, gelöst in CS_2 (SCHMIDT, *B.* 22, 3250). — Flüssig. Siedep.: 217° . Giebt bei der Oxydation CO_2 , Essigsäure und Benzoësäure.

Isopropylphenylacetoxim $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_3H_7$. Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 58° (RATTNER, *B.* 20, 506 (R.)); 61° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 480).

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 71° (CLAUS).

Isobutyrylphenol $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_4.OH$. Aethyläther (Isobutyrylphenetol) $C_{12}H_{16}O_2 = C_8H_7.CO.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus Phenetol mit Isobutyrylchlorid und $AlCl_3$ (GÄTTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1206). — Große Tafeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 41° .

Oxim $C_{12}H_{17}NO_2 = C_8H_7.C(N.OH).C_6H_4.OC_2H_5$. Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: $110-111^\circ$ (G., E., M.).

5. 1^1 -Propylonmethylphen, Aethyl-*p*-Tolylketon $C_9H_9.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Propionsäure und *p*-Toluylsäure (ERRERA, *G.* 21, 95). — Flüssig. Siedep.: $237-239^\circ$. Beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) entstehen *m*-Nitro-*p*-Toluylsäure, sowie Dinitroäthan. — Das Oxim schmilzt bei $86-87^\circ$.

Aethyl-*m*-Nitro-*p*-Tolylketon $C_{10}H_{11}NO_3 = C_2H_5.CO.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Auflösen von Aethyl-*p*-Tolylketon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ERRERA). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $50-51^\circ$. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht *m*-Nitro-*p*-Toluylsäure.

6. 1^2 -Propylonmethylphen, *p*-Tolylacetone $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Essigsäure und *p*-Tolylessigsäure (ERRERA, *G.* 21, 100). — Flüssig. Siedep.: $232-233^\circ$. Verbindet sich mit $NaHSO_4$.

Das Oxim schmilzt bei $90-91^\circ$.

Trimethyltrixyltrimethylentrisulfon $C_{30}H_{36}S_3O_6 = CH_3.C_6H_4.CH_2.C(CH_3).SO_2 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$

B. Aus Trimethyltrimethylen- $SO_2.C(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$. SO_2 trisulfon, 1^1 -Bromxylyl(1,2) und Natronlauge (LOMNITZ, *B.* 27, 1677). — Dicke Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 206° . Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Liefert, mit Salpeterschwefelsäure, ein Hexanitroderivat $C_{30}H_{30}(NO_2)_6S_3O_6$, das bei 191° , unter Zersetzung, schmilzt.

7. Aethyl- 1^2 -Aethanoylphen, *p*-Methyläthylphenylketon $CH_3.CO.C_6H_4.C_2H_5$. Beim Schmelzen des Diketons $CH_2(CO.C_6H_4.C_2H_5)_2$ mit Natron (BÉHAL, AUGER, *Bt.* [3] 9, 700). — Siedep.: 235° ; spec. Gew. = 0,9719 bei 0° .

Methyläthylchlorphenylketon $C_{10}H_{11}ClO = CH_3.CO.C_6H_5Cl.C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von rohem Diäthylchlorbenzol (dargestellt aus C_6H_5Cl , C_2H_4 und $AlCl_3$)

(ISTRATI, *éthylbenzines chlorées*, Paris [1885] 76). — Flüssig. Siedep.: 265—270°. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Aethylchlorbenzoesäure (?).

8. **1,2-Dimethyl-4-Aethanoylphen, 4-Acetyl-1,2-Xylol, Methyl-o-Xylylketon** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 409). Bei einstündigem Erwärmen auf 105—110° von 200 g Campher mit 800 g Vitriolöl (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* 63, 81). Beim Erhitzen von Bis-1,2-Dimethoxyphenyl(4)-Propandion(1,3) mit konz. Alkalien (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 701). — Oel. Siedep.: 246—247° (i. D.); 212,5°—213° bei 310 mm. Spec. Gew. = 1,0185 bei 0°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht 4-Aethyl-o-Xylol. $KMnO_4$ oxydirt zu p-Xylylsäure. Salzsäuregas erzeugt das Keton $C_{20}H_{22}O$.

Oxim $C_{10}H_{13}NO = CH_3.C(N.OH).C_6H_3(CH_3)_2$. Glänzende Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 84,5—85° (A., K., *Soc.* 63, 84). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

Acetat $C_{12}H_{15}NO_2 = CH_3.C(N.O.C_2H_5O).C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: 71—72° (A., K.).

4-Methyl-5-Chlor-1,2-Xylylketon $C_{10}H_{11}ClO = CH_3.CO.C_6H_2Cl(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Thl. 4-Chlor-o-Xylol, 2 Thln. Acetylchlorid und 3 Thln. $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 31). — Flüssig. Siedep.: 275—276°.

Oxim $CH_3.C(N.OH).C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Glasglänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 134° (CLAUS).

Acetylbromxylyl $C_{10}H_{11}BrO = CH_3.CO.C_6H_2Br(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylxylol, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* 63, 86). — Monokline (POPE, *Soc.* 63, 88) Tafeln (aus kaltem Ligroin). Schmelzp.: 63—64°.

1,2-4-Xylylformoxim $C_{10}H_{11}NO_2 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH:N.OH$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 20 g Methyl-1,2-Xylylketon mit 15,8 g Isoamylnitrit, 3,1 g Natrium und 62 g Alkohol (SÖDERBAUM, *B.* 27, 658). Das abgechiedene Natriumsalz zersetzt man bei 0° durch Essigsäure. — Prismen oder dicke Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Benzol, sehr schwer in heißem Ligroin. Verbindet sich direkt mit Acetylchlorid; Wasser spaltet diese Verbindung in HCl und das Derivat $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CH(OH).N(OH).C_2H_5O$.

Acetat $C_{12}H_{15}NO_4 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH(OH).N(OH).C_2H_5O$. *B.* Man löst 1,2-4-Xylylformoxim in Acetylchlorid und trägt das auskristallisirte und abgepresste Additionsprodukt allmählich in Eiswasser (SÖDERBAUM, *B.* 27, 659). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. KCN erzeugt das Triketon $C_{20}H_{20}O_4$.

Acetylbromxyloloxim $C_{12}H_{14}BrNO_2 = CH_3.C(N.OC_2H_5O).C_6H_2Br(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 109—110° (A., K.).

9. **1,3-Dimethyl-4-Aethanoylphen, Methyl-m-Xylylketon, 1,3-Dimethyl-4-Acetylbenzol** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 230). Bei kurzem Erhitzen auf 125° von (1,5 Thln.) m-Xylol mit (3 Thln.) Eisessig, (3 Thln.) $ZnCl_2$ und (2 Thln.) $POCl_3$ (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] 43, 120). Beim Schmelzen von Bis-1,3-Dimethoxyphenyl(4)-Propandion(1,3) mit Natron (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 701). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 227—228° (Cl.); 315° (HODOKINSON, LIMPACH, *Soc.* 63, 110); 241° (BÉHAL, AUGER). Wird von $KMnO_4$ zu Dimethylbenzoylameisensäure oxydirt. Salpetersäure erzeugt, in der Wärme, erst Diphenyldinitrosacyl $C_6H_5.CO.C(NO):C(NO).CO.C_6H_5$, dann m-Xylylsäure. Wird von Natriumamalgam oder von Zink und Kali nur zu op-Dimethylphenylmethylcarbinol reducirt, dagegen von Zink und Essigsäure zu Di-m-Xylyläthylenketon. Liefert mit HCl u. s. w. keine Kondensationsprodukte. — Das Phenylhydrazid krystallisirt in Nadeln, die bei 115° schmelzen (Cl., *J. pr.* [2] 41, 485).

Isonitrosomethyl-1,3-Xylyl-4-Keton, 1,3-Xylylformoxim $C_{10}H_{11}NO_2 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH:N.OH$. *B.* Aus 1,3-Xylyl-4-Methylketon, Natriumäthylat und Isoamylnitrit (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3463). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Acetylchlorid erzeugt eine Verbindung, die mit Wasser das Hydrat des Acetylderivats $(CH_3)_2C_6H_3.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_5O$ liefert. Essigsäureanhydrid erzeugt, in der Kälte, ein Acetylderivat, in der Wärme Xyloyleyanid $(CH_3)_2C_6H_3.CO.CN$.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_3 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH:N.O.C_2H_5O$. *B.* Aus Xylylformoxim und Essigsäureanhydrid in der Kälte (SÖDERBAUM). — Feine Nadeln (aus Ligroin).

Schmelzp.: 53—54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin. Natronlauge erzeugt 1,3-Dimethyl-4-Benzoësäure.

Hydrat des Acetylderivats $C_{12}H_{15}NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_5.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_5O$. *B.* Man löst 1,3-Xylylformoxim in Acetylchlorid und behandelt das Produkt mit Wasser (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3464). — Mikroskopische Nadelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 142°. Liefert, mit verd. Natron, 1,3-Dimethyl-4-Mandelsäure und Xylylformoin $C_{16}H_{12}O_4$.

Nitromethyl-m-Xylylketon $C_{10}H_{11}NO_3 = (CH_3)_2.C_6H_5(NO_2).CO.CH_3$. *a.* 6-Nitroderivat. *B.* Entsteht, neben einer geringen Menge des 2-Nitroderivats, beim Eintragen von (10 g) Methyl-m-Xylylketon in Portionen von je 5 g in (100 g) auf -10° gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 493). Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, gießt man in kaltes Wasser und behandelt das ausgeschiedene, bald erstarrende, Oel mit kaltem Alkohol (von 90%), worin nur das 2-Nitroderivat leicht löslich ist. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67°. Sublimirt in Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem, verd. Alkohol. Liefert, bei der Oxydation, m-Nitro-o-p-Dimethylbenzoësäure. $KMnO_4$ oxydirt, in der Kälte, zu Nitro-m-Xylylglyoxylsäure.

b. 2-Nitroderivat. *B.* Siehe das 6-Nitroderivat (CLAUS). — Lange Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 72°. Wird von $KMnO_4$ zu 3-Nitro-2,4-Dimethylbenzoësäure oxydirt.

2,6-Dinitromethyl-m-Xylylketon $C_{10}H_{10}N_2O_6 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.CO.CH_3$. *B.* Man trägt in kleinen Portionen (1 Thl.) Methyl-m-Xylylketon in ein auf -10 bis -15° gekühltes Gemisch aus (3 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und (6 Thln.) Vitriolöl ein, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen darf (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 500). Daneben entsteht in geringer Menge, Dinitrodimethylphenylnitrosomethylketon (s. u.), das, beim Behandeln mit Aether, ungelöst zurückbleibt. — Lange, blaßgelbe Nadeln. Schmelzp.: 96°. Zersetzt sich in höherer Temperatur unter Explosion. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

2,6-Dinitrodimethylphenylnitrosomethylketon $C_{10}H_8N_2O_6 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.CO.C(N.OH)$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-m-Xylylketon mit Salpeterschwefelsäure oberhalb 0° (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 501). — Glänzende, mikroskopische Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 209°. Unlöslich in Aether. $KMnO_4$ oxydirt zu 3,5-Dinitro-2,4-Dimethylbenzoësäure.

6-Aminomethyl-m-Xylylketon $C_{10}H_{13}NO = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).CO.CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitromethyl-m-Xylylketon mit Zinn und Salzsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 495). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$. Lange Nadeln. — $(C_{10}H_{13}NO.HCl)_2$. $PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen.

10. 1,4-Dimethyl-2-Aethanoylphen, 2-Methyl-1,4-Xylylketon $CH_3.CO.C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Man überschichtet 100 g $AlCl_3$ mit CS_2 und gießt allmählich ein Gemisch aus 100 g p-Xylol und 75 g Acetylchlorid hinzu (CLAUS, WOLLNER, *B.* 18, 1856). Beim Schmelzen von Bis-1,4-Dimethoxyphenylpropan-1,3 mit Natron (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 702). — Bleibt bei -14° flüssig. Siedep.: 224—225°; spec. Gew. = 0,9962 bei 19° ; 1,0154 bei 0° . Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_4$. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Isoxylylsäure und Methylphtylsäure(?). Mit verdünntem $KMnO_4$ entsteht zunächst p-Xylylglyoxylsäure und dann Isoxylylsäure und Methylphtalsäure.

Das Oxim schmilzt bei 58° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 479).

Methyl-5-Brom-1,4-Xylylketon $C_{10}H_{11}BrO = CH_3.CO.C_6H_2Br(CH_3)_2$. *B.* Aus Brom-p-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHÖPFER, *B.* 24, 3770). — Krystalle. Schmelzp.: 39°. Siedep.: 270—275°.

1,4-2-Xylylformoxim $C_{10}H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH:N.OH$. *B.* Aus Methyl-1,4-Xylylketon, wie bei 1,2-4-Xylylformoxim (SÖDERBAUM, *B.* 27, 661). — Zolllange Nadeln (aus Ligroin + Benzol). Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in siedendem Ligroin.

Acetat $C_{12}H_{15}NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(OH).N(OH).C_2H_5O$. *B.* Man löst 1,4-2-Xylylformoxim in Acetylchlorid und trägt das Produkt allmählich in Eiswasser ein (SÖDERBAUM, *B.* 27, 661). — Warzen (aus Aceton). Schmelzp.: 135—136°. Ziemlich leicht löslich in Aether und siedendem Benzol, leichter in Alkohol und heißem Aceton. KCN erzeugt das Triketon $C_{20}H_{20}O_4$.

4. Ketone $C_{11}H_{14}O$.

1. 1¹-Pentylonphen, Butylphenylketon $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Propylbenzoylessigsäureäthylester $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$

mit verdünnter alkoholischer Kalilauge (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 161). — Flüssig. Siedep.: 236–238° bei 720 mm.

1⁵-Brombutylphenylketon $C_{11}H_{13}BrO = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Beim Uebergießen von Phenyldehydrohexoncarbonsäure mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (PERKIN, *Soc.* 51, 732). $C_{12}H_{12}O_6 + HBr = C_{11}H_{13}BrO + CO_2$. Phenyldehydrohexon $C_{11}H_{12}O$ (S. 160) löst sich, unter Wärmeentwicklung, in höchst konc. HBr unter Bildung von $C_{11}H_{13}BrO$ (PERKIN). — Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Phenyldehydrohexon zerlegt.

1⁴,1⁵-Dibrombutylphenylketon $C_{11}H_{11}Br_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Allylacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.C_3H_5$ in Eisessig mit Brom (PERKIN, *Soc.* 45, 188). — Dickflüssig.

Tribromderivat $C_{11}H_9Br_3O$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung des Dibromderivates $C_{11}H_{11}Br_2O$ in Eisessig mit Brom (PERKIN). — Vierseitige Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 121–122°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$.

Pentylol-1⁵-onphen, Oxybutylphenylketon, Benzoylbutylalkohol $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Bei 6–8stündigem Kochen von frisch gefällter Phenyldehydrohexoncarbonsäure mit Wasser (PERKIN, *Soc.* 51, 733; 57, 309). $C_6H_5.CO_2H$.

$C.O-CH_2 + H_2O = C_{11}H_{14}O_2 + CO_2$. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Oel, das langsam zu Tafeln erstarrt (aus Wasser). Schmelzp.: 40–41°. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Verliert, beim Stehen über H_2SO_4 im Vakuum, Wasser und geht in Phenyldehydrohexon $C_{11}H_{12}O$ über.

Oxim $C_{11}H_{15}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_4H_9.OH$. Dickes Oel, das im Exsiccator langsam zu mikroskopischen Tafeln erstarrt. Schmelzp.: 56–57° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 311). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

2. 1³-Methobutylon (1⁴)phen, Isobutylphenylketon $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und isovaleriansaurem Calcium (POPOW, A. 162, 153). Bei mehrstündigem Kochen von Isopropylbenzoylessigsäureäthylester mit verdünntem alkoholischem Kali (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 165). Aus Benzol, Isovalerylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 489). — Flüssig. Siedep.: 225–226°; spec. Gew. = 0,993 bei 17,5° (P.); Siedep.: 227–228° bei 720 mm (P., C.). Verbindet sich nicht mit Alkalidulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure, Isobuttersäure und Essigsäure oxydirt.

Oxim $C_{11}H_{15}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_4H_9$. Große Säulen. Schmelzp.: 74° (CLAUS).

Methobutylonphen diol, Isobutyl-p-Dioxyphenylketon, Isovalerylhydrochinon $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Isovalerylchinhydrone $C_6H_4O_2 + C_4H_9.CO.C_6H_3(OH)_2$ mit SO_2 (KLINGER, STANDKE, B. 24, 1345). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 115°.

Dibenzoat $C_{25}H_{22}O_5 = C_4H_9.CO.C_6H_3(O.C_7H_5O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (KLINGER, STANDKE).

3. Isopropylbenzylketon $C_6H_5.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$. Giebt, bei der Oxydation, Benzoësäure und Isobuttersäure (POPOW, FUCHS).

4. 1³-Methobutylon (1³)phen, α -Methylbenzylacetone $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von α -methylhydrozimmtsaurem Calcium mit Calciumacetat (MILLER, ROHDE, B. 23, 1884). — Oel. Siedep.: 238–239° (kor.).

5. Methylmethopropylon (1⁴)phen, Isopropyl-p-Tolylketon, 4-Methophenyl-methylpropanon $CH_3.C_6H_4.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 120 g Toluol, 100 g Isobutyrylchlorid und 125 g $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 480). — Flüssig. Siedep.: 235–236°.

Das Oxim schmilzt bei 92° (CL.).

6. 1,4-Aethanoylpropylphen, p-Acetopropylbenzol $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Aus 60 g Propylbenzol, 75 g Acetylchlorid und 60 g $AlCl_3$ (WIDMAN, B. 21, 2224). — Flüssig. Siedep.: 259° (i. D.) bei 765 mm; spec. Gew. = 0,9785 bei 15°. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Terephthalsäure und von verdünnter HNO_3 zu p-Propylbenzoësäure und Terephthalsäure oxydirt.

Oxim $C_{11}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_4.C(N.OH).CH_3$. Große, rhomböidale Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 43–44° (WIDMAN).

3-Nitroacetopropylbenzol $C_{11}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Acetopropylbenzol in ein eiskaltes Gemisch aus 5 Thln. Salpeter-

säure (spec. Gew. = 1,53) und 5 Thln. Vitriolöl (WIDMAN, *B.* 21, 2226). — Gelbliches Oel. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu m-Nitro-p-Propylbenzoesäure oxydirt.

Oxim $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_8H_7.C_6H_5(NO_2).C(N.OH).CH_3$. Spitze Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86° (WIDMAN). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Benzol.

Oxim des 3-Aminoacetopropylbenzols $C_{11}H_{16}N_2O = C_8H_7.C_6H_5(NH_2).C(N.OH).CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Eisenvitriollösung in eine, mit Natron versetzte, Lösung des Hydroxylaminderivates $C_8H_7.C_6H_5(NH_2).C(N.OH).CH_3$ (WIDMAN). — Gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: $116-117^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

7. **1,4-Methoxyäthyläthanoylphen, p-Acetocumol** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Aus Cumol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (WIDMAN, *B.* 21, 2225). — Flüssig. Siedep.: 252 bis 254° (i. D.) bei 756 mm; spec. Gew. = $0,9755$ bei 15° .

Oxim $C_{11}H_{16}NO = C_8H_7.C_6H_4.C(N.OH).CH_3$. Vierseitige, rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: $70-71^\circ$ (WIDMAN).

Nitroacetocumol $C_{11}H_{13}NO_3 = C_8H_7.C_6H_5(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Beim Nitriren von p-Acetocumol (WIDMAN, *B.* 21, 2227). — Lange, vierseitige Prismen (aus benzolhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: 49° . Schwer löslich in Ligroïn, äußerst leicht in Benzol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen m-Nitrocuminsäure und m-Nitroxyisopropylbenzoesäure.

Oxim $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_8H_7.C_6H_5(NO_2).C(N.OH).CH_3$. Glänzende Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: $116-117^\circ$. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in warmem Benzol.

Oxim des Aminoacetocumols $C_{11}H_{16}N_2O = C_8H_7.C_6H_5(NH_2).C(N.OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Hydroxylaminderivates des Nitroacetocumols mit Eisenvitriol und Natronlauge (WIDMAN, *B.* 21, 2229). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 95° .

8. **1,3-Dimethyl-4'-Propanonphen, Aethyl-(m)-2,4-Xylylketon, Propiono-m-Xylon** $C_8H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: $238-239^\circ$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 140). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. $KMnO_4$ oxydirt zunächst zu 2,4-Xylylgyoxyssäure. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 126° .

Oxim $C_{11}H_{15}NO = C_2H_5.C(N.OH).C_6H_3(CH_3)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 72° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 475).

9. **1,4-Dimethyl-2'-Propylonphen, Aethyl-p-Xylylketon** $C_2H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, FICKERT, *B.* 19, 3183). — Flüssig. Siedep.: $237-238^\circ$. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, o,m-Dimethylbenzoylessigsäure $C_{11}H_{12}O_3$ und Xylylcarbonsäure.

10. **1,2,4-Trimethyl-5-Aethanoylphen, Methylpseudocumylketon, Methyl-2,4,5-Trimethylphenylketon** $CH_3.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Pseudocumol mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 509). — Prismen. Schmelzp.: 10° . Siedep.: 246 bis 247° . Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Verd. Chamäleonlösung oxydirt bei $12-14^\circ$ zu Pseudocumylglyoxyssäure.

11. **1,3,5-Trimethyläthanoylphen, Methylmesitylen, Acetylmesitylen** $CH_3.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Wie bei Acetoxylol. — Flüssig. Siedep.: 235° (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 504; DITTRICH, V. MEYER, *A.* 264, 138). Spec. Gew. = $0,9889$ bei 0° (BÉHAL, AUGER, *B.* 19, 703). Verdünnte Chamäleonlösung erzeugt Mesitylgyoxyssäure und Trimethylbenzoesäure. Beim Stehen mit konc. HNO_3 entsteht Dimesityldinitrosacyl $C_{22}H_{22}N_2O_4$. Beim Erhitzen mit $NH_3O.HCl$ und Alkohol auf 160° entsteht Acetylmesidin.

5. Ketone $C_{12}H_{16}O$.

1. **1³-Hexylonphen** $C_8H_7.CO.C_4H_9.C_6H_5$. 1³-Hexylonphenol(2), Propyldihydro-o-Cumarketon $C_{12}H_{16}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_3H_7$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Umschütteln, von 250 g Natriumamalgam (von 3%) in, in Wasser suspendirtes, Propyl-o-Cumarketon (20 g) (HARRIES, BUSSE, *B.* 29, 376). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: $74-75^\circ$. 1 ccn siedender Alkohol löst 1 g. Leicht löslich in Aether u. s. w., außer in Ligroïn. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Beim Kochen mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure entsteht das Anhydrid des Phenolalkohols $C_{12}H_{18}O_2$.

2. **1⁴-Methopentylon(1⁴)-phen, Isoamylphenylketon** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutylbenzoylessigsäureäthylester mit verdünntem alko-

holischen Kali (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 166). — Flüssig. Siedep.: 240—241° bei 720 mm.

3. **1²-Aethylbutylon(1¹)-phen, Diäthylacetophenon** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von Diäthylbenzoylessigsäure $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$ mit verdünntem alkoholischen Kali (BAEYER, PERKIN, B. 16, 2131; PERKIN, *Soc.* 45, 185). — Erstarrt nicht bei 0°. Siedep.: 229—231° (bei 710 mm).

4. **Aethylbutylonphen, 3-Propyläthylphenylketon** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$. B. Diäthylbenzoyläthylmethan $C_6H_5.CH(CO.C_6H_4.C_2H_5)_2$ wird, von Alkalien, in p-Aethylbenzoesäure und das Keton $C_{12}H_{16}O$ gespalten (BÉHAL, AUGER, B. 23 [2] 175). — Siedep.: 150° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,98 bei 0°.

5. **Butyläthanoylphen** $C_4H_9.C_6H_4.CO.CH_3$. **6-Oxy-3-Tertiärbutylacetophenon-methyläther** $C_{15}H_{18}O_2 = CH_3O.C_6H_5[C(CH_3)_3].CO.CH_3$. B. Aus p-Tertiärbutylphenol-methyläther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (DAINS, *Am.* 17, 115). — Bleibt bei -18° flüssig. Siedep.: 262—265° bei 749 mm.

Oxim $C_{13}H_{19}NO_2 = CH_3O.C_6H_5(C_4H_9).C(N.OH).CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpunkt: 113—114° (DAINS).

6. **1,3-Dimethylbutylon(4¹)phen, 4-Propyl-1,3-Xylylketon** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. Oel. Siedep.: 251° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 474). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Riecht nach Terpentin. Wird von $KMnO_4$ zu op-Dimethylbenzoylameisensäure oxydirt.

7. **1,4-Dimethylbutylon(2¹)phen, 2-Propyl-1,4-Xylylketon, Butyrop-Xylon** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 249° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 478).

Das Oxim schmilzt bei 47° (CLAUS).

8. **1,2-Dimethylmethopropylon(4¹)phen, 4-Isopropyl-1,2-Xylylketon** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(CH_3)_2$. Terpentinartig riechendes Oel. Siedep.: 255—258° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 484). — Das Oxim schmilzt bei 68° (CLAUS).

9. **1,3-Dimethylmethopropylon(4¹)phen, 4-Isopropyl-1,3-Xylylketon** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(CH_3)_2$. Oel. Siedep.: 244—245° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 482). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in der Kälte, entsteht m-Xylylgyoxylsäure.

Das Oxim schmilzt bei 97° (CLAUS).

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 128—129° (CLAUS).

10. **1,4-Dimethylmethopropylon(2¹)phen, 2-Isopropyl-1,4-Xylylketon** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(CH_3)_2$. Nach Champignons riechendes Oel. Siedep.: 239—240° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 484). — Das Oxim schmilzt bei 76° (CLAUS).

11. **Methyl-o-Cymylketon** $C_8H_7.C_6H_3(CH_3).CO.CH_3$. Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 256—260° (CLAUS, *J. pr.* [2] 47, 420). Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entstehen, in der Kälte, o-Cymyl-4-Carbonsäure $C_{11}H_{14}O_2$ und 1-Methyl-(2,4)Isophtalsäure.

Oxim $C_{12}H_{17}NO = CH_3.C_6H_3(C_8H_7).C(:N.OH).CH_3$. Dickes Oel (CLAUS, *J. pr.* [2] 47, 421).

12. **4-Methyl-1,3-Cymylketon** $C_8H_7.C_6H_3(CH_3).CO.CH_3$. B. Aus 1,3-Cymol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 491). — Erstarrt nicht bei -25° . Siedepunkt: 248—252°. $KMnO_4$ oxydirt erst zu 1-Methyl-3-Propyl-4-Benzoylameisensäure, dann zu Trimellithsäure.

13. **Methyl-2-Aethanoyl-4-Methoäthylphen, o-Methyl-p-Propylacetylbenzol** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).CH(CH_3)_2$. B. Aus Cymol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, B. 19, 232; *J. pr.* [2] 42, 508). — Flüssig. Siedep.: 249—250°. Wird durch $KMnO_4$ in die Säure $(CH_3.C_6H_4).C_6H_3.CO.CO_2H$ übergeführt.

14. **1,2,3,4-Tetramethyläthanoylphen, Methyl-v-Durylketon** $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$. B. Aus 1,2,3,4-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, FRÖHLICH, *J. pr.* [2] 38, 231). — Braunes Oel von aromatischem Geruch. Stark lichtbrechend. Siedep.: 258—260°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Liefert ein bei 129° schmelzendes Phenylhydrazinderivat. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht zunächst v-Durylgyoxylsäure und dann Tetramethylbenzoesäure.

15. **1,2,3,5-Tetramethyläthanoylphen, Methyl-a-Durylketon** $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$. B. Aus 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, FÖECKING,

B. 20, 3098), in Gegenwart von CS_2 (BAUM, V. MEYER, B. 28, 3213). — Flüssig. Siedep.: 253—255°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

16. **1, 2, 4, 5-Tetramethyläthanoylphen, Methyl-s-Durylketon** $\text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$. B. Aus s-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid und AlCl_3 (CLAUS, FOCKINGO, B. 20, 3101). Bei einstündigem Kochen von Diacetyldurol mit CS_2 (BAUM, V. MEYER, B. 28, 3213). — D. Man kocht 1 Stunde lang je 1 g Durol mit 2,5 g Acetylchlorid, 1 g AlCl_3 und 15 ccm CS_2 (V. MEYER, B. 29, 847). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 73°; Siedep.: 255—260°.

6. Ketone $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$.

1. **Heptylon(1¹)phen, Phenylhexylketon** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.C}_6\text{H}_{13}$. B. Aus Benzol, Oenanthylchlorid und AlCl_3 (AUGER, Bl. 47, 50; KRAFFT, B. 19, 2987). — Große Blätter. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 270° bei 740 mm (A.); 155° bei 15 mm (KR.).

Oxim $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N.OH}$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 55° (AUGER).

Dimethylaminophenylhexylketon $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO} = \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO.C}_6\text{H}_{13}$. B. Entsteht, neben der Base $\text{C}_{19}\text{H}_{26}(\text{N.CH}_3)_2$, beim Eintröpfeln von Oenanthylchlorid in ein Gemisch aus Dimethylanilin und ZnCl_2 (AUGER, Bl. 47, 47). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48,5°; Siedep.: 190° bei 20 mm.

Oxim $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N.OH}$. Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (AUGER, Bl. 47, 47).

Nitroderivat $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO.C}_6\text{H}_{13}$. B. Beim Auflösen von Dimethylaminophenylhexylketon in kalter, konc. HNO_3 (AUGER). — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

2. **1⁵-Methohexylon(1³)phen** $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Tetrabromderivat $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O} = (\text{CH}_2)_2\text{CBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C}_6\text{H}_5$ s. S. 173.

3. **Propylbutylonphen, Cumylaceton** $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO.CH}_3$. B. Entsteht, neben Cumenylpropionsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, beim Erwärmen von Cumylacetessigester (erhalten aus Natriumacetessigester mit Cumylchlorid $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$) mit konc. Kalilauge (WIDMAN, B. 22, 2270). — Flüssig. Siedep.: 260—265° (kor.) bei 758 mm. Wird von Natriumhypobromitlösung nicht angegriffen. KMnO_4 oxydirt zu Cuminsäure.

Oxim $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO} = \text{C}_{13}\text{H}_{18}(\text{N.OH})$. Lange, glänzende Prismen (aus Ligroin). Schmelzpunkt: 56—57° (WIDMAN).

4. **Methyl-2-Propylpropylon(4¹)phen, Aethyl-o-Cumylketon** $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CO.C}_2\text{H}_5$. Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 266—269° (CLAUS, J. pr. [2] 47, 425).

5. **Methylmethoxyäthyl(4¹)propylon(2¹)phen, Aethyl-p-Isocumylketon, Propiono-p-Isocymon** $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO.C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. B. Aus (100 g) Cymol, (100) Propionylchlorid, gelöst in CS_2 , und (100 g) AlCl_3 (CLAUS, J. pr. [2] 43, 532). — Flüssig. Siedep.: 254°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. KMnO_4 oxydirt zuerst zu p-Cumyl- α -Ketoncarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{CO.CO}_2\text{H}$, dann zu Methylisophthalsäure. Schwefelammonium erzeugt bei 270° op-Dipropyltoluol $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$.

Oxim $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO} = \text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}(\text{N.OH})\text{C}_2\text{H}_5$. Dickes Oel (CLAUS, J. pr. [2] 46, 486).

6. **Pentamethyläthanoylphen, Methylpentamethylphenylketon** $\text{CH}_3\text{CO.C}_6(\text{CH}_3)_5$. B. Man übergießt 75 g AlCl_3 mit CS_2 und giebt, unter Kühlung auf 0°, allmählich eine Lösung von (70 g) Pentamethylbenzol in (50 g) Acetylchlorid hinzu (JACOBSEN, B. 22, 1218). Man gießt sofort in viel Wasser und destillirt das Keton im Dampfstrom über. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Siedep.: 285—286°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 , Eisessig und Benzol. Wird von KMnO_4 in der Kälte, zu Pentamethylphenylglyoxylsäure $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{CO.CO}_2\text{H}$ oxydirt.

7. **1, 2, 4, 5-Tetramethylpropanoylphen, Propionyldurol** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO.C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$. B. Bei einstündigem Erhitzen auf 100° von 1 g Durol mit 12,5 g Propionylchlorid und AlCl_3 (BAUM, V. MEYER, B. 28, 325). — Schmelzp.: 79°. Siedep.: 265—270°.

7. Ketone $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$.

1. **Methyl-4¹-Heptylonphen, p-Tolyhexylketon** $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO.C}_6\text{H}_{13}$. B. Aus Oenanthsäurechlorid, Toluol und AlCl_3 (KIPPINO, RUSSEL, Soc. 67, 504). — Tafeln. Schmelzpunkt: 42—43°. Beim Kochen mit P_2O_5 entsteht $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$.

Oxim $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO} = \text{C}_7\text{H}_7\text{C}(\text{N.OH})\text{C}_6\text{H}_{13}$. Oel (K., R.).

2. **Methyl-4-Methoäthyl-2'-Butylonphen, Propyl-p-Isocymylketon, Butyro-p-Isocymol** $C_8H_7CO.C_6H_3(CH_3).CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 265–266° (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 586). $KMnO_4$ oxydirt zu Cymyl- α -Ketoncarbonsäure $C_{12}H_{14}O_3$.

Oxim $C_{14}H_{21}NO = (CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).C(:N.OH).CH_2.CH_7.CH_3$. Dickes Oel (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 487).

3. **Methyl-2-Propylmethopropylon(4')phen, Propyl-o-Cymylketon** $C_8H_7.C_6H_3(CH_3).CO.CH(CH_3)_2$. Oel. Siedep.: 285–287° (CLAUS, *J. pr.* [2] 47, 425).

4. **Methyl-4-Methoäthylmethopropylon(2')phen, 2-Isopropyl-1,4-Isocymylketon** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).CO.CH(CH_3)_2$. Oel. Siedep.: 259°; spec. Gew. = 0,957 bei 19° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 485). Wird von Jod (und Phosphor) zu 4-Isopropyl-2-Isobutyltoluol $C_{13}H_{20}$ reduziert.

Oxim $C_{14}H_{20}.N.OH$. Dickes Oel (CLAUS).

8. **Methyl-4-Methoäthylmethopropylon(2')phen, 2-Isobutyl-1,4-Isocymylketon** $C_{15}H_{22}O = (CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Isocymol, Isovalerychlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 488). — Oel. Siedep.: 270–272°; spec. Gew. = 0,944 bei 19°.

Oxim $C_{15}H_{22}.N.OH$. Oel (CLAUS).

9. **Hexadekanylon(1')phen, Phenylpentadekylketon** $C_{22}H_{36}O = C_6H_5.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 1 $\frac{1}{2}$ Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Thl. Palmitylchlorid und 2 Thln. Benzol (KRAFFT, *B.* 19, 2982). — Grofse, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°; Siedep.: 250,5–251° bei 15 mm. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Größere Stücke der geschmolzenen und erstarrten Substanz leuchten intensiv beim Zerschneiden oder Zerbrennen (KRAFFT, *B.* 21, 2266). Liefert, bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch, Benzoesäure und Pentadekylsäure.

Pentadekyl-p-Anisylketon $C_{25}H_{38}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 30 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 42 g Anisol und 31 g Palmitylchlorid (KRAFFT, *B.* 21, 2269). — Schmelzp.: 70,5°. Siedep.: 279–280° bei 15 mm. Bei längerem Kochen mit verdünnter HNO_3 entsteht Anissäure.

Pentadekyl-p-Phenethylketon $C_{24}H_{40}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus Palmitylchlorid, Phenyläthyläther und $AlCl_3$ (KRAFFT). — Grofse, silberglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 69°; Siedep.: 288–289° bei 15 mm. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entsteht p-Aethoxybenzoesäure.

Pentadekyldimethylresorcinketon $C_{24}H_{40}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus 3 Thln. Resorcindimethyläther, 2 Thln. Palmitylchlorid und 2 Thln. $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* 21, 2270). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 63,5°; Siedep.: 289–290° bei 15 mm.

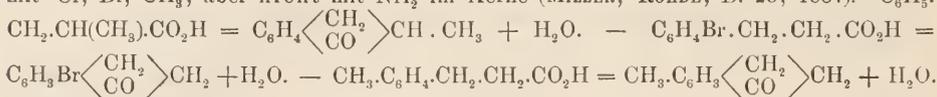
10. **Methylhexadekylon(4')phen, p-Tolylpentadekylketon** $C_{23}H_{38}O = CH_3.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. $AlCl_3$ in ein abgekühltes Gemisch von 2 Thln. Toluol und 1 Thl. Palmitylchlorid (KRAFFT, *B.* 21, 2266). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°; Siedep.: 262° (i. D.) bei 15 mm. Die geschmolzene und erstarrte Substanz entwickelt ein blaugrünes Licht beim Zerbrennen oder Zerreiben. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit verdünnter HNO_3 , p-Toluylsäure.

11. **1,3-Dimethylhexadekylon(4')phen, m-Xylolpentadekylketon** $C_{24}H_{40}O = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus m-Xylol, Palmitylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* 21, 2269). — Erstarrt im Kältegemisch zu Blättchen. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 268–269° bei 15 mm. Wird von verdünnter HNO_3 zu Xylolensäure oxydirt.

12. **Methyloktodekylon(4')phen, p-Tolylheptadekylketon** $C_{26}H_{42}O = CH_3.C_6H_4.CO.C_{17}H_{35}$. *B.* Aus Toluol, Stearylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* 21, 2268). — Kristalle. Schmelzp.: 67°; Siedep.: 278° (i. D.) bei 15 mm. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Wird von verdünnter HNO_3 zu p-Toluylsäure oxydirt.

D. Ketone $C_nH_{2n-10}O$.

Gesättigte Ketone $C_nH_{2n-10}O$ (Hydrindone) entstehen beim Auflösen in heißem Vitriolöl von β -Derivaten der Hydrozimmtsäure oder Substitutionsprodukten jener Säure mit Cl, Br, CH_3 , aber nicht mit NH_2 im Kerne (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1887). C_6H_5 .

I. Ketone C_9H_8O .

1. *Propenylphenen, Vinylphenylketon* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2$. *B.* Man tröpfelt 20 g Akrylsäurechlorid, gelöst in 34 g Benzol, in ein Gemisch aus 20 g $AlCl_3$ und 60 g CS_2 (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 199). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 42° . Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Verbindet sich langsam mit $NaHSO_8$.

2. *Indanon(5), α -Hydrindon* $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von (5 g) o-Cyanbenzylessigsäureäthylester mit (10 cem) conc. Salzsäure (GABRIEL, HAUSMANN, *B.* 22, 2018). $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2H_2O = C_9H_8O + NH_3 + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH$. Bei der Destillation von Hydrozimmtsäure-o-Carbonsäure (KÖNIG, *A.* 275, 342). Entsteht neben einem Ketone $C_{18}H_{16}ClNO$, bei etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Behandeln, unter zeitweiligem Erwärmen, von 25 g Phenpropionsäurechlorid, gelöst in 40 g Ligroin, mit 25 g $AlCl_3$ (KIPPING, *Soc.* 65, 485). — Rhomboëdrische Tafeln. Schmelzp.: 40° . Siedep.: 243 bis 245° ; 111–116° bei 23 mm. Spec. Gew. = 1,011 bei 45° ; 1,0908 bei 80° ; magnet. Drehungsvermögen bei $50,1^\circ = 13,65$. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von verd. HNO_3 leicht zu Phtalsäure oxydirt. Durch Destillation mit Zinkstaub oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 230° entsteht derselbe Kohlenwasserstoff. PCl_5 erzeugt Dichlorinden $C_9H_6Cl_2$. Mit einer kalten Lösung von $BrONa$ entsteht Dibromindanon, beim Erhitzen damit auf 100° entsteht aber eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_3$ (sehr schwer lösliche Nadeln; schmilzt bei 250 – 260° unter Zersetzung) (REVIS, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* No. 157, 214). Liefert, mit HNO_2 , ein Nitrosderivat. Geht leicht Kondensationen ein. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen Truxen $C_{15}H_{12}$ und Anhydrobishydrindon $C_{18}H_{14}O$. Mit Benzaldehyd und wenig alkoholischem Kali entsteht Benzylidenindanon.

Oxim $C_9H_9NO = C_9H_9N \cdot OH$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (HAUSMANN); 144 – $144,5^\circ$ (KÖNIG, *A.* 275, 344). Bei längerem Kochen der ätherischen Lösung mit PCl_5 erfolgt Umwandlung in das isomere Hydrocarbostyryl (Bd. II, S. 1363).

Chlorhydrindon $C_9H_7ClO = C_6H_3Cl \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$. a. 2-Chlorderivat. *B.* Beim Lösen von (10 g) m-Chlorhydrozimmtsäure in (160 g) auf 150 – 170° erwärmtem Vitriolöl (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1893). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 95° . Siedep.: 274° . Riecht pfefferminzartig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Benzol. Verd. Salpetersäure oxydirt zu 4-Chlorphthalsäure.

b. 3-Chlorderivat. *B.* Beim Eintragen von p-Chlorhydrozimmtsäure in Vitriolöl bei 180° (MIERSCH, *B.* 25, 2112). — Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 79 – 80° .

Dichlorhydrindon $C_9H_5Cl_2O$. *B.* Man sättigt eine schwach siedende Lösung von (1 Thl.) α -Hydrindon in (10 Thln.) Eisessig mit Chlor (KÖNIG, *A.* 275, 346). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74 – $74,5^\circ$.

6,6,7-Trichlorhydrindon, Phenyltrichloräthylenketon

$C_9H_5Cl_3O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CHCl \end{array} \right\rangle CCl_2$. *B.* Beim Behandeln von Trichlordiketohydronaphtalin (s. β -Naphthochinon) oder 6,6,7-Trichlorindanolmethylsäure (s. Bd. II, S. 1661) mit verdünnter Chromsäure (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2894). Man wäscht das Produkt mit Soda und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um. — Dicke, zugespitzte Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 58 – 59° . Schwer löslich mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Löst sich in Natron unter Bildung von Dichlorvinylbenzoesäure $C_9H_5Cl_2O_2$. Hydroxylamin wirkt nicht ein. Liefert mit Methylamin dasselbe Derivat wie das Keton $C_9H_4Cl_2O$ (S. 167).

6,6,7,7-Tetrachlorhydrindon, Phenyltetrachloräthylenketon $C_9H_4Cl_4O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CCl_2 \end{array} \right\rangle CCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme, eisessigsäure Lösung

von Dichlorindenon (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2053). Man lässt einige Zeit stehen und verdunstet dann an der Luft. Man sättigt eine siedende Lösung von 1 Thl. α -Hydrindon in 1 Thl. Eisessig mit Chlor (KÖNIG, *A.* 275, 346). Beim Erhitzen von Chlorketoiden-carbonsäure $C_{10}H_5ClO_3$ im Chlorstrom auf 200° (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 355). — GroÙe, monokline Krystalle oder dicke Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei $107-108^\circ$, sublimiert aber schon früher (Z., F.); Schmelzp.: $104,5-105,5^\circ$ (K.). $SnCl_2$ entzieht 2 Atome Chlor und regeneriert das Keton $C_9H_4Cl_2O$. Beim Erwärmen mit schwacher, alkoholhaltiger Natronlauge entsteht *o*-Trichlorvinylbenzoesäure $C_9H_5Cl_3O_2$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin.

Perchlorhydrindon $C_9Cl_8O = C_6Cl_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CCl_2 \end{array} \right\rangle CCl_2$. *B.* Bei 5–6stündigem Erhitzen auf 180° von Hexachlorindenon C_9Cl_6O mit überschüssiger HCl und Braunstein (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 267). — Warzen (aus Ligroin). Schmelzp.: $112-113^\circ$. Leicht löslich in Aether, Eisessig und Benzol. $SnCl_2$ reduziert zu Perchlorindenon. Natronlauge erzeugt Heptachlor-*o*-Vinylbenzoesäure.

Bromhydrindon $C_9H_7BrO = C_6H_3Br \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$. a. 1-Bromderivat. *B.* Aus 1 Thl. *o*-Bromhydrozimmtsäure und 20 Thln. Vitriolöl bei 180° (MIERSCH, *B.* 25, 2110). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $95,5-96,5^\circ$.

b. 2-Bromderivat. *B.* Man löst (3,5 g) *m*-Bromhydrozimmtsäure in (100 g) auf 145° erhitztem Vitriolöl (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1891). Nach erfolgter Lösung gieÙt man sofort auf Schnee. — Nadeln. Schmelzp.: $122-123^\circ$.

c. 3-Bromderivat. *B.* Aus *p*-Hydrozimmtsäure und Schwefelsäure bei 145° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1892). — Feine, mikroskopische Nadelchen. Schmelzp.: 111 bis 112° .

d. 6-Bromderivat (?). *B.* Beim Stehen einer eisessigsauren Lösung von Indanon mit (2 At.) Brom (KIPPING, *Soc.* 65, 500). — Farnkrautähnliche Gebilde (aus Ligroin). Schmelzp.: $38-39^\circ$. Nicht destillierbar. Kaltes alkoholisches Kali erzeugt eine Verbindung $C_{18}H_{13}BrO_2$ (REVIS, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* Nr. 157, 214).

Dibromhydrindon $C_9H_5Br_2O$. *B.* Aus (1,3 g) Hydrindon und (3,2 g) Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (HAUSMANN, *B.* 22, 2025). — Orthorhombische (MARSHALL, *Soc.* 69, 501) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $133-134^\circ$. Leicht löslich in warmem Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Tribenzoylenbenzol (s. Bd. II, S. 2040).

6,6,7,7-Tetrabromhydrindon $C_9H_4Br_4O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CBr_2 \end{array} \right\rangle CBr_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Dibromindenon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CBr_2 \end{array} \right\rangle CBr$ (S. 168) in $CHCl_3$ mit Brom (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 142). — Glänzende Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 214° . Geht, beim Kochen mit Alkohol, in Dibromindenon über. Alkoholisches Natron bewirkt Spaltung in HBr und Tribromvinylbenzoesäure $C_9H_5Br_3O_2$.

Oxim $C_9H_5Br_4NO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(N.OH) \\ CBr_2 \end{array} \right\rangle CBr_2$. Schmelzp.: 214° (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 143).

Dichlor-6,7-Dibromhydrindon $C_9H_4Cl_2Br_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CClBr \end{array} \right\rangle CClBr$. *B.* Aus Dichlorindon und Brom (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2055). Beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von Dibromindenon (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 145). — Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei $125-126^\circ$. Giebt an SO_2 , KJ und $SnCl_2$ das Brom ab. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Dichlorindenon. Mit Anilin und NH_3O entstehen Derivate des Dichlorindenons. Schwache Natronlauge erzeugt *o*-Dichlorbromvinylbenzoesäure $C_9H_5Cl_2BrO_2$.

Hexachlor-6,7-Dibromhydrindon $C_9Cl_6Br_2O = C_6Cl_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CClBr \end{array} \right\rangle CClBr$. *B.* Beim Erwärmen, im Rohr, auf $40-50^\circ$ von Perchlorindon mit Brom (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 268). — Kleine Krystallkörner. Schmelzp.: $148-149^\circ$.

3-Jodhydrindon $C_9H_7JO = C_6H_3J \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$. *B.* Aus *p*-Hydrozimmtsäure und Vitriolöl bei 180° (MIERSCH, *B.* 25, 2113). — Nadeln. Schmelzp.: $126-127^\circ$.

5-Isonitrosohydrindon $C_9H_7NO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle C:N.OH$ (?). *B.* Beim Versetzen einer kalten, eisessigsauren Lösung von Indanon mit $NaNO_2$ (KIPPING, *Soc.* 65, 492). — Flache Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei $218-220^\circ$, unter Zersetzung.

Nitrohydrindon $C_9H_7NO_3 = C_9H_7(NO_2)O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Indanon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) bei höchstens 15° (KIPPING, *Soc.* 65, 495). — Lange Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: $77-78^\circ$. Sehr schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

3. *Indanon(6), β -Hydrindon* $C_9H_7 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CO$. *B.* Bei der Destillation von *o*-phenyldiessigsäurem Calcium (SCHAD, *B.* 26, 222; BENEDIKT, *A.* 275, 353). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 58° (SCH.); 61° , siedet, nicht unzersetzt bei $220-225^\circ$ (B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. $KMnO_4$ oxydirt zu Homophtalsäure.

Oxim $C_9H_9NO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C:N.OH$. Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 152° (SCHAD), 155° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 120° (SCHAD).

2. Ketone $C_{10}H_{10}O$.

1. *1'-Butenylonphen, Methylcinnamylketon, Acetocinnamon, Benzylidenacetone, Benzalacetone* $CH_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Glühen eines Gemenges von essigsäurem und zimmtsäurem Calcium. Entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Natrium und Methyljodid auf $120-130^\circ$ oder beim Kochen von Zimtaldehyd mit Holzgeist und $ZnCl_2$ (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 254, 257; CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2461). Wird leichter erhalten durch Eingießen von 10 Thln. (10 procentiger) Natronlauge in ein Gemisch von 10 Thln. Bittermandelöl, 900 Thln. H_2O und 20 Thln. Aceton. Man lässt 2-3 lang kalt stehen, schüttelt dann mit Aether aus und destillirt, das in den Aether übergegangene Keton, im Vakuum (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 139, vgl. G. SCHMIDT, *B.* 14, 1461). — Stark glänzende, dicke Tafeln. Schmelzpt.: 41 bis 42° ; Siedep.: $260-262^\circ$ (i. D.); $151-153^\circ$ bei 25 mm. Spec. Gew. = 1,008. Mol.-Verbrennungswärme (fest) = 1258,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 420). Riecht cumarinartig. Bleibt, nach dem Schmelzen, lange flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, viel weniger in Ligroin. Löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in den sekundären Alkohol $CH_2.CH(C_6H_5).OH$ über. Mit Natriumamalgam und verd. Essigsäure entsteht hauptsächlich Benzylacetone. Mit Aluminiumamalgam (und Aether) entsteht aber wesentlich 4,5-Diphenyloktandion (2,7). Verbindet sich leicht mit Kaliumdisulfit. Liefert, mit Bittermandelöl und Natron versetzt, das Keton $C_{17}H_{14}O$. Liefert, mit Natriummalonsäureester, das Natriumsalz des Phenyl-dihydroresorcyssäureesters $C_{13}H_{11}O_4.C_2H_5$. Mit Cyanessigeste entsteht das Nitril dieser Säure; mit Acetessigeste der Ester $C_{14}H_{13}O_3.C_2H_5$.

Oxim $C_{10}H_{11}NO = CH_3.C(N.OH).CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenacetone und NH_3O (JACOBY, *B.* 19, 1518; ZELINSKY, *B.* 20, 923). — Glänzende Nadeln. Schmelzpt.: 115 bis 116° ; siedet fast unzersetzt bei 220° bei 100 mm. Zersetzt sich, bei der Destillation an der Luft, unter Abspaltung von NH_3 . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit P_2O_5 entsteht Isochinolin.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_2 = CH_3.C(N.OC_2H_5O).CH:CH.C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: $90-91^\circ$ (ZELINSKY, *B.* 20, 923).

Benzylidenacetonebenzoylhydrazin $C_{17}H_{16}N_2O = C_6H_5.CH:CH.C(CH_3):N.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzylidenacetone mit 1 Mol. Benzylhydrazid (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 306). — Seideglänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpt. 157° .

Bromid $C_{10}H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH_3$. Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $124-125^\circ$ (CLAISEN, CLAPARÈDE). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Oxim $C_{10}H_{11}Br_2NO = CH_3.C(N.OH).CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenacetone und Brom (ZELINSKY). — Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei $144-145^\circ$.

1'-Chlorbenzylidenacetoneoxim $C_{10}H_{10}ClNO = C_6H_5.CCl:CH.C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus 1',2'-Dichlorbenzylacetone und $NH_3O.HCl$, in alkalischer Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 1532). — Schmelzpt.: 133° .

Isonitrosomethyleinnamylketone, Isonitrosobenzalacetone $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH:N.OH$. *B.* Aus Methyleinnamylketone mit Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 529). Entsteht auch aus Isonitrosacetone mit Benzaldehyd und alkoholfreiem Natriumäthylat (CL., M.). — Krystalle. Schmelzpt.: $143-144^\circ$. Zersetzt sich beim Stehen.

Methylnitrocinnamylketone, Nitrobenzylidenacetone $C_{10}H_9NO_3 = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Verbindung. B. Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. des Additionsproduktes von Aceton an o-Nitrobenzaldehyd mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (BAEYER, DREWSEN, B. 15, 2858). Entsteht, neben der p-Verbindung, beim Versetzen eines Gemisches aus 1 Thl. Methylcinnamylketon und 5 Thln. Vitriolöl mit einem Gemisch aus (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) und dem doppelten Gewicht Vitriolöl (B. 15, 2859). Entsteht beim Kochen von o-Nitrocinnamylacetessigester oder von o-Nitrocinnamylacetone mit Schwefelsäure (FISCHER, KUZEL, B. 16, 36). $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3 + H_2O = CH_3.CO_2H + C_{10}H_9NO_3$. — D. Man behandelt Methylcinnamylketon mit Salpeterschwefelsäure, fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol. Aus der Lösung kristallisiert zunächst das p-Nitroderivat; gelöst bleibt die o-Verbindung (DREWSEN, B. 16, 1954). — Warzen oder lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 58—59° (B., D.); 60° (F., K.). Unlöslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Kali und fügt nach einiger Zeit HCl hinzu, so scheidet die Flüssigkeit, beim Kochen oder auf Zusatz von Natron, Indigblau ab. Liefert mit $SnCl_2$ Methylehinolin $C_9H_8(CH_3).N$.

b. p-Verbindung. B. Beim Nitrieren von Benzylidenacetone; beim Kochen des p-Oxyketons $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ (s. S. 149) mit Wasser, Säuren oder Essigsäureanhydrid (BAEYER, BECKER, B. 16, 1969). — Schmelzp.: 110°.

Polymere Verbindung $(C_{10}H_9NO_3)_x$. B. Bei sehr langsamem Eintröpfeln einer 30prozentigen Kalilauge in eine Lösung des p-Oxyketons $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ in viel heißem Wasser, bis ein citronengelber Niedererschlag entsteht, den man aus Aceton umkristalliert (BAEYER, BECKER). — Schwefelgelbe, glänzende Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 254°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und $CHCl_3$, leichter in Eisessig. Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig p-Nitrobenzoesäure.

5-Chlor-2-Nitrobenzylidenacetone $C_{10}H_8ClNO_3 = C_6H_3Cl(NO_2).CH:CH.CO.CH_3$. B. Bei mehrstündigem Kochen des entsprechenden Ketons $C_6H_3Cl(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ mit Essigsäureanhydrid (EICHENGRÜN, EINHORN, A. 262, 147). — Prismatische Säulen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in Aether und Ligroin.

3-Brom-2-Nitrocinnamylmethylketon $C_{10}H_8BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).CH:CH.CO.CH_3$. B. Bei 1½stündigem Kochen von 3-Brom-2-Nitrophenyl-β-Milchsäuremethylketon mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (BAEYER, WIRTH, A. 284, 154). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 165,5—166°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht m-Dibromindigo.

m-Aminomethylcinnamylketon, m-Aminobenzalacetone $C_{10}H_{11}NO = NH_2.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$. B. Aus m-Nitrobenzalacetone mit Eisenvitriol und NH_3 (MILLER, ROHDE, B. 23, 1885).

Benzoylederivat $C_{17}H_{15}NO_2 = C_{10}H_9.NH.C_7H_5O$. Kleine Warzen (aus Benzol). Schmelzp.: 125° (MILLER, ROHDE, B. 23, 1885).

Butenylonphenol(2), o-Oxymethylcinnamylketon, Methyl-o-Cumarketon $C_{10}H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$. B. Glykomethylcumarketon $CH_3.CO.C_2H_7.C_6H_4.O.C_6H_{11}O_5$ wird von Emulsin in Glykose und Methylcumarketon gespalten (TIEMANN, KEES, B. 18, 1966). Man versetzt die Lösung von (50 g) Salicylaldehyd in (140 g) Natronlauge (von 10%) allmählich, abwechselnd, mit (50 g) Aceton und (200 ccm) Natronlauge (von 10%), fügt Wasser bis zum Vol. von 2 l hinzu und lässt 3 Tage lang stehen (HARRIES, B. 24, 3180). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Die wässrige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief blauviolett gefärbt. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Methyl-dihydrocumarketon $C_{10}H_{12}O_2$.

Benzoat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{10}H_9O_2.C_7H_5O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 87 bis 88° (HARRIES, B. 24, 3182).

Oxim $C_{10}H_{11}NO_2 = C_6H_4(OH).CH:CH.C(N.OH).CH_3$. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 84—85° (HARRIES). Schwer löslich in warmem Alkohol, Ligroin und Benzol, leichter in Aether.

Methylglyko-o-Cumarketon $C_{16}H_{20}O_7 + H_2O = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4.O.C_6H_{11}O_5 + H_2O$. B. Eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 15 Thln. Helicin in 500 Thln. Wasser wird abwechselnd mit Natronlauge (von 5%) und einer Lösung von 5 Thln. Aceton in 40 Thln. Wasser versetzt, so dass die Flüssigkeit stets schwach alkalisch bleibt (TIEMANN, KEES, B. 18, 1964). $C_{13}H_{16}O_7 + C_3H_6O = C_{16}H_{20}O_7 + H_2O$. Man lässt erkalten, filtriert das ausgeschiedene Diglykocumarketon ab und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation. — Hellgelbe, feine Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann

bei 192°. Linksdrehend. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von verdünnten Säuren langsam zerlegt. Emulsin spaltet leicht in Glykose und Methylcumarketon.

Oxim $C_{16}H_{21}NO_7 = CH_3 \cdot C(N.OH) \cdot C_6H_5 \cdot C_{12}H_{15}O_6$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 173° (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1966). Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether.

Butenylonphenol(4)-Methyläther, Methyl-p-Methoxyphenylakrylsäureketon $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *D.* Eine Lösung von 5 g Anisaldehyd in einem Gemisch von 11 g Aceton und 500 g Wasser wird, nach Zusatz von 50 g Natronlauge (von 10%), tüchtig durchgeschüttelt und zwölf Stunden stehen gelassen (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 363). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Wird von $NaClO$ zu $CHCl_3$ und Methyläthercumarsäure oxydiert.

Methyl-m-Nitro-p-Methoxyphenylakrylsäureketon $C_{11}H_{11}NO_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OCH_3$. *B.* Das p-Keton $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ wird in, mit (1 Mol.) HNO_3 versetztes, auf 0° gekühltes Vitriolöl allmählich eingetragen (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 365). Man gießt auf Eis und schüttelt den gebildeten Niederschlag wiederholt mit wenig Essigäther aus. Den ungelösten Theil löst man in Benzol und fällt die Lösung mit Ligroin. Entsteht auch aus m-Nitro-p-Methoxybenzaldehyd, einprocentiger, wässriger Acetonlösung (1 Mol.) und der zehnfachen Menge Natronlauge (von 10%) (E., G.). — Feine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin und Essigäther. Wird von $KMnO_4$ zu m-Nitranissäure oxydiert.

Phenoxyessigsäure-Akrylsäuremethylketon $C_{12}H_{12}O_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. *a.* o-Derivat. *B.* Beim Versetzen einer warmen, verdünnten, schwach alkalisch gemachten Lösung von o-Aldehydphenoxyessigsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ mit (1 Mol.) reinem Aceton (ELKAN, *B.* 19, 3050). Man fällt, nach 4 stündigem Erwärmen, durch verdünnte Schwefelsäure. — Schmelzp.: 108°.

b. m-Derivat. Prismen. Schmelzp.: 122° (ELKAN).

c. p-Derivat. Schmelzp.: 177—178° (ELKAN).

Butenylon(1³)-Phendiol(3,4) $(OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. **3-Methyläther, Ferulasäuremethylketon** $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_3O, OH) \cdot C_6H_3 \cdot C_2H_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Glykoferulasäuremethylketon (s. u.) mit Emulsin (TIEMANN, *B.* 18, 3492). Man zieht das gebildete Keton durch Aether aus. — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Glykoferulasäuremethylketon $C_{17}H_{22}O_8 + 2H_2O = (CH_3O, C_6H_{11}O_6) \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 + 2H_2O$. *B.* Man übergießt 1 Thl. Glykovanillin mit 6—8 Thln. reinem Aceton und so viel Natronlauge (von 2%), dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Ist alles gelöst, so kocht man auf, kühlt rasch ab, fügt etwas Wasser hinzu und gießt die Flüssigkeit in das zehnfache Volumen Aether. Man säuert mit verdünnter H_2SO_4 an, schüttelt gut um, hebt die wässrige Schicht ab, neutralisirt sie mit Soda und verdunstet auf dem Wasserbade (TIEMANN, *B.* 18, 3491). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 207°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Linksdrehend. Wird durch Emulsin in Glykose und Ferulasäuremethylketon gespalten.

Methylenäther $C_{11}H_{10}O_3 = CH_2 : O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. *a.* Methylpiperonylakrylsäureketon. *B.* Aus (18,5 g) Piperonal mit (85 ccm) Aceton, (30 ccm) Wasser und (3 ccm) Natronlauge (von 25%), in der Kälte (HABER, *B.* 24, 618). — Lange, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107° (H.); 96,5° (ROUSSSET, *Bl.* [3] 13, 349). Aeulserst schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton; unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Geht, beim Schmelzen unter Wasser, in Isomethylpiperonylakrylsäureketon über.

Oxim $C_{11}H_{11}NO_3 = C_{11}H_{10}O_2(N.OH)$. Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt gegen 186° (HABER), 179° (ROUSSSET).

b. Isomethylpiperonylakrylsäureketon. *B.* Man destillirt Methylpiperonylakrylsäureketon im Dampfstrom (HABER, *B.* 24, 619). — Farblose, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 111°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht bei 190° in Methylpiperonylsäureketon über. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Oxim $C_{11}H_{11}NO_3 = C_{11}H_{10}O_2(N.OH)$. Undeutliche, silberweiße Krystalle. Schmilzt gegen 183° (HABER).

Methylbrompiperonylakrylsäureketon $C_{11}H_9BrO_3 = CH_2 : O_2 \cdot C_6H_2Br \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt (5 g) Brompiperonal mit (15 ccm) Aceton und (4—5 ccm)

Natronlauge (von 3%) (OELKER, B. 24, 2595). Man krystallisiert das Produkt, aus Alkohol, fraktioniert um. Zuerst scheidet sich gleichzeitig gebildetes Dibromdipiperonylakrylsäureketon ($CH_2:O_2:C_6H_4Br.CH:CH_2.CO$) aus. Entsteht auch beim Kochen von Methylbrompiperonylmilchsäureketon $CH_2:O_2:C_6H_4Br.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ mit Eisessig (Oe.). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152–154°. Leicht löslich in Alkohol.

Oxim $C_{11}H_{10}BrNO_3 = CH_2:O_2:C_6H_4Br.CH:CH.C(N.OH).CH_3$. Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210° (OELKER). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Aether und Aceton.

Methyl-o-Nitropiperonylakrylsäureketon $C_{11}H_{10}NO_6 = CH_2:O_2:C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH_3$. B. Aus (5 g) Methylpiperonylakrylsäureketon, gelöst in (35 ccm) Eisessig und (3,5 ccm) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) bei 40–50° (HABER, B. 24, 620). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 153°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, unlöslich in Ligroin. Wird von $Sn + HCl$ zu Dioxymethyleuchinaldin $C_{10}H_7N.O_2.CH_2$ reducirt.

2. *1^o-Butenylonphen* $CH_3.CH:CH.CO.C_6H_5$. 1⁴,1⁴,1⁴-Trichloräthylidenacetophenon $C_{10}H_7Cl_3O = CCl_3.CH:CH.CO.C_6H_5$. B. Man lässt (1 Thl.) Chloralacetophenon $CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.C_6H_5$ mit (9 Thln.) Vitriolöl 12 Stunden lang stehen und gießt dann in Eiswasser (KÖNIGS, B. 25, 797). Beim Erwärmen von Chloralacetophenon mit P_2O_5 (J. WISLICENUS, SÄTLER, B. 26, 911). — Tafeln (aus CS_2); glasglänzende Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 100°. Sublimirt in Nadeln. Leicht flüchtig in Wasserdämpfen. Geht, beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser, auf 140°, in Chloralacetophenon über.

Oxim $C_{10}H_8Cl_3NO = CCl_3.CH:CH.C(N.OH).C_6H_5$. Nadelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 300° (J. WISLICENUS, SÄTLER). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

3. *Keton* $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH_2$. Oxymethylenäthylphenylketon $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.OH$. B. Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen eines Gemisches von gepulvertem Natriumäthylat und Aether in ein gekühltes Gemenge aus Aethylphenylketon und Ameisensäureäthylester (CLAISEN, MEYEROWITZ, B. 22, 3277). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 118–119°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Holzgeist, Alkohol, Essigäther und Benzol, schwerer in Aether und CS_2 , sehr schwer in Ligroin. Löst sich in Soda. $FeCl_3$ erzeugt, in der alkoholischen Lösung, eine dunkelviolette Färbung.

Anilid $C_6H_5NO = C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.NH.C_6H_5$. B. Beim Erhitzen auf 150° gleicher Mol. Oxymethylenäthylphenylketon und Anilin (CLAISEN, MEYEROWITZ, B. 22, 3278). — Nadeln (aus Aether und Ligroin). Schmelzp.: 132°.

4. *Benzoylcyclopropan, Benzoyltrimethylen, Äthylenacetophenon* $C_6H_5.CO.CH \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$. B. Beim Erhitzen von Äthylenbenzoylessigsäure $C_6H_5.CO.C(C_2H_4).CO_2H$ auf 200° (PERKIN, Soc. 47, 840). — Bleibt bei -10° flüssig. Siedep.: 239–239,5° bei 720 mm. Brom wirkt erst in höherer Temperatur ein und entwickelt dann HBr . Verbindet sich mit HBr zu 1⁴-Brompropylphenylketon $C_6H_5.CO.C_3H_6Br$. Wird von Natrium und wässrigem Aether zu Propylphenylcarbinol reducirt.

Oxim $C_{10}H_{11}NO = C_6H_5.C(N.OH).CH.C_2H_4$. B. Gestreifte Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 90–92° (PERKIN, Soc. 47, 844; 59, 889). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

Base $C_{30}H_{28}N_2O_2$. B. Entsteht, neben der Base $C_{11}H_9NO$ (s. u.), bei 6stündigem Erhitzen von 4 g Benzoyltrimethylen mit 30 g Alkohol, 4 g salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen HCl auf 130–140° (PERKIN, Soc. 47, 846). Man löst das Rohprodukt in warmem Alkohol und fällt mit Soda. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, über H_2SO_4 getrocknet, dann zerrieben und wiederholt mit Aether behandelt. Hierbei bleibt die Base $C_{11}H_9NO$ ungelöst. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 entwässert und dann verdunstet. — Scheidet sich aus der Lösung in Aceton, als eine schwarzrothe, halbweiche Masse aus, die beim Stehen hart wird. Leicht löslich in Aceton, Anilin und Nitrobenzol, weniger in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in Essigsäure ist grünblau. — Die Salze sind tiefblau; ihre Lösungen fluoresciren ziegelroth. — $C_{30}H_{28}N_2O_2 \cdot 2HCl$. Fällt als tiefblaue, amorphe Masse aus, beim Einleiten von HCl in eine trockene, ätherische Lösung der Base. — $C_{30}H_{28}N_2O_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$. Blauschwarzer, amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Base $(C_{11}H_9NO)_x$. B. Siehe die Base $C_{30}H_{28}N_2O_2$ (PERKIN, Soc. 47, 849). — Gleich dem rothen Phosphor. Wenig löslich in kochendem Alkohol und Benzol, leicht in Aceton,

Anilin und Nitrobenzol. Die Lösung in alkoholischer Salzsäure ist grünlichviolett und fluorescirt roth.

5. **1- und 3-Methylindanon(7), m-Methylhydrindon** $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$. B. Beim Lösen von m-Methylhydrozimmtsäure in Vitriolöl bei 145° (MILLER, ROHDE, B. 23, 1899). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59°. Bei der Oxydation entsteht ein Gemisch aus 1-2,3- und 1-3,4-Methylphtalsäure (YOUNG, B. 25, 2108).

6. **2-Methylindanon(7), p-Methylhydrindon** $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$. B. Beim Lösen von p-Methylhydrozimmtsäure in Vitriolöl bei 165° (MILLER, ROHDE, B. 23, 1898). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

7. **4-Methylindanon(7), o-Methylhydrindon** $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$. B. Man trägt (10 g) o-Methylhydrozimmtsäure in (15 g) 180—190° heisses Vitriolöl ein und gießt sofort auf Eis (YOUNG, B. 25, 2104). Man destillirt im Dampfstrom. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Methylphtalsäure.

8. **6-Methylindanon(7), β -Methylhydrindon** $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. B. Man trägt (10 g) α -Methylbenzoylessigsäure in (120 g) auf 150° erhitztes Vitriolöl ein (MILLER, ROHDE, B. 23, 1888). Sobald alle Säure gelöst ist, kühlt man rasch ab, gießt die Lösung in Wasser und destillirt die ganz schwach alkalisch gemachte Lösung im Dampfstrom. — Oel. Siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 244—246° (kor.) bei 719 mm, bei 167—170° bei 117 mm. Riecht pfefferminzartig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt blauviolett. Wird von KMnO_4 zu Phtalsäure oxydirt.

β -Methyl-3-Chlorhydrindon $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClO} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. B. Aus (1 g) m-Chlor- α -Methylhydrozimmtsäure und (15 g) Vitriolöl bei 150—170° (MILLER, ROHDE, B. 23, 1896). — Oel. Siedep.: 265—268°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Riecht nach Menthol.

9. **1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(1)** $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$. **2,2,3,4,4-Pentachlor-tetrahydronaphtenon(1)** $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl} \end{array} \right\rangle$. B. Beim Sättigen einer abgekühlten Lösung von 1 Thl. α -Naphtol in 10 Thln. Eisessig mit Chlor (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 1044). Man lässt einige Zeit stehen, sättigt nöthigenfalls nochmals mit Chlor und fällt schliesslich mit Wasser. — Klare, monokline Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 156 bis 157°. Kaum löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol. Verliert oberhalb 200° Salzsäure. Wird von SnCl_2 zu Trichlorketonaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}$ und von Na_2SO_3 zu Trichlor- α -Naphtol reducirt. KJ bewirkt, in alkoholischer Lösung, Reduktion zunächst zu Tetrachlorketonaphtalin und dann zu Trichlor- α -Naphtol. Wird, durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol oder Essigsäure auf 120—130°, zu Dichlor- α -Naphtochinon reducirt. Beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol und überschüssiger Natronlauge entsteht Chloroxynaphtochinon. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung mit verdünntem Alkali entstehen α - und β -Tetrachlorketonaphtalin. Mit concentrirter, wässriger Kalilauge und wenig Alkohol entsteht Dichloroxyindencarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_3$. Anilin erzeugt Chloranilinonaphtochinonanilid.

2,2,3,3,4,4-Hexachlortetrahydronaphtenon(1), Hexachlorketohydronaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_6\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \\ \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \end{array} \right\rangle$. B. Beim Erhitzen von 1 Thl. Tetrachlorketonaphtalin mit 1 Thl. Braunstein und 15 Thln. concentrirter Salzsäure auf 140—150° (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 1046). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in Aether, leicht in Benzol und in heissem Alkohol. Wird durch Reduktionsmittel in Trichlor- α -Naphtol umgewandelt. Anilin wirkt nicht ein. Alkoholische Kalilauge erzeugt Trichlorakrylbenzoesäure $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$.

10. **1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(2), β -Ketotetrahydronaphtalin** $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle$. B. Man erhitzt (15 g) Tetrahydronaphtylenchlorhydrin $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}$ mit (35 g) Chinolin 10 Minuten lang auf 225° und destillirt dann mit Wasserdampf (BAMBERGER,

Voss, *B.* 27, 1547; vgl. *B.* 26, 1833; BAMBERGER, LODTER, *A.* 288, 114). Bei der trockenen Destillation von phenylenessigpropionsaurem Kalk $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2 \\ C_2H_4 \cdot CO_2 \end{array} \right\rangle Ca$ (EINHORN, LUMSDEN, *A.* 286, 275). — Erstarrt im Kältegemisch zu glänzenden Kristallen, die bei 18° schmelzen. Siedet bei 230—240°, dabei theilweise in Wasser und Naphthalin zerfallend. Siedep.: 138° bei 16 mm. — C₁₀H₁₀O.NaHSO₃. Fettglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Oxim C₁₀H₁₁NO = C₁₀H₁₀:N.OH. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 87,5—88° (BAMBERGER, VOSS). Leicht löslich in CHCl₃, heissem Benzol und heissem Alkohol (B., L.).

1,1,3,4-Tetrachlor-1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(2), Tetrachlor-β-Ketotetrahydronaphtalin C₁₀H₆Cl₄O + H₂O = C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} CCl_2 \cdot CO \\ CHCl \cdot CHCl \end{array} \right\rangle + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von 1 Thl. β-Naphtol in 5 Thln. Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3551). Man fällt mit Wasser. — Krystallisirt (aus Wasser) mit 1 H₂O in glänzenden Blättchen, die bei 90—91° schmelzen. Krystallisirt (aus heissem Ligroin) in wasserfreien Nadeln oder Blättchen, die bei 101—103° schmelzen. Löst sich in heissem Alkohol oder Essigsäure unter Bildung von β-Trichlor-β-Ketonaphtalin C₁₀H₅Cl₃O. Bei der Reduktion durch SnCl₂ oder SO₂ entstehen, in der Kälte, 1,3- und 1,4-Dichlor-β-Naphtol, in der Wärme entsteht fast ausschließlich 1,3-Dichlornaphtol. Sodalösung erzeugt glatt Chlor-β-Naphtochinon. Mit mäfsig konzentrierter Natronlauge entsteht 2-Chlor-3-Oxynaphtochinon(1,4). Anilin erzeugt αβ-Dichlor-β-Oxy-α-Naphtylphenylamin C₁₆H₁₁Cl₂NO (S. 171) und β-Chlor-β-Oxynaphtochinonanilid C₁₆H₁₀ClNO₂ (Schmelzp.: 235°).

Pentachlorketotetrahydronaphtalin C₁₀H₅Cl₅O. *a.* 1,1,3,4,4-Pentachlor-1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(2) C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} CCl_2 \cdot CO \\ CCl_2 \cdot CHCl \end{array} \right\rangle$. *B.* Man leitet in eine Lösung von α-Trichlor-β-Ketonaphtalin C₁₀H₅Cl₃O in (15—20 Thln.) CS₂, unter Abschlufs von Feuchtigkeit. Chlor ein und lässt 12 Stunden stehen (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1029). — Glänzende, monokline (JENSSEN, *B.* 22, 1029) Prismen (aus CS₂). Schmelzp.: 123°. Wenig löslich in Ligroin, leichter in Benzol. Aether, Alkohol und Eisessig bewirken Abspaltung von Chlor und Bildung von Tetrachlor-β-Ketonaphtalin. Liefert, bei der Reduktion durch SnCl₂, 1,3,4-Trichlor-β-Naphtol. Mit Anilin entsteht Anilinochloroxychlor-β-Naphtochinon (Schmelzp.: 253°) und mit Alkalien Dichloroxyindencarbonsäure.

b. 1,1,3,3,4-Pentachlortetrahydronaphtenon(2) C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} CCl_2 \cdot CO \\ CHCl \cdot CCl_2 \end{array} \right\rangle$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. β-Trichlor-β-Ketonaphtalin C₁₀H₅Cl₃O in 10 Thln. Eisessig mit Chlor (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3554). Man verdunstet die Lösung an der Luft. — Monokline (JENSSEN, *B.* 22, 1034) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 116—117°. Wird von SnCl₂ oder Natriumsulfit zu 1,3,4-Trichlor-β-Naphtol reducirt. Wird durch wässrige Kalilauge in o-Dichlorvinylbenzoylcarbonsäure C₁₀H₆Cl₂O₃ übergeführt, während mit alkoholischem Kali o-Dichlorvinylchlorbenzylcarbonsäure C₁₀H₅Cl₂O₂ entsteht. Beim Erwärmen mit Anilin wird β-Chlor-β-Oxynaphtochinonanilid gebildet.

1,1,3,3,4,4-Hexachlortetrahydronaphtenon(2) C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} CCl_2 \cdot CO \\ CCl_2 \cdot CCl_2 \end{array} \right\rangle$. *B.* Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen auf 140° von Tetrachlor-β-Ketonaphtalin C₁₀H₅Cl₃O mit 1 Thl. Braunstein und 5 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,19) (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3557). — Trimetrische (JENSSEN, *B.* 22, 1034) Nadeln. Schmelzp.: 129°. Ziemlich löslich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und in heifser Essigsäure. Wird durch Reduktion in Trichlor-β-Naphtol umgewandelt. Alkoholisches Kali erzeugt o-Trichlorvinylchlorbenzylcarbonsäure C₁₀H₆Cl₃O₂. Anilin wirkt nicht ein.

11. 1,4,5,10-Tetrahydronaphtenon(1) CH.CH₂.C.CH₂.CH
CH.CH₂:C.CO.CH. **Tetrahydronaphtendiolon(3,6)** C₁₀H₈O₃ = Dehydroacetylresacetophenon s. S. 136.

Tetrahydronaphtentriol(3,6,10)on(1)-Methyläther s. Hydroxyacetylphenol S. 136.

3. Ketone C₁₁H₁₂O.

1. **1⁴-Pentonylon(1¹)phen, Allylacetophenon** C₆H₅.CO.CH₂.CH₂.CH:CH₂. *B.* Beim Kochen von Allylbenzoylessigsäure mit verdünntem, alkoholischem Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2132; PERKIN, *Soc.* 45, 187). C₆H₅.CO.CH(C₂H₅).CO₂H = CO₂ + C₁₁H₁₂O. — Dickes Oel. Siedep.: 235—238° bei 710 mm. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf.

2. **1²-Methylenbutylon(1¹)phen** C₆H₅.CO.C(CH₂).CH₂.CH₃. **Oxymethylenpropylphenylketon** C₁₁H₁₂O₂ = C₆H₅.CO.C(C₂H₅):CH.OH. *B.* Das Natriumsalz ent-

steht beim Eintröpfeln von Ameisensäureäthylester in ein gekühltes Gemisch von Natrium (1 Thl.), übergossen mit (15 Thln.) absol. Aether, und Phenylpropylketon (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3278; BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 281, 397). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86–87°. Siedep.: 260–262°. Löst sich in Natron und Soda.

Acetat $C_{13}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_2 \cdot C_2H_3O$. Dickflüssig. Siedep.: 167–168° bei 13 mm (B., CL., S., *A.* 281, 397).

Anilid $C_{17}H_{17}NO = C_{11}H_{11}O \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 120° (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3278).

Methylanilid $C_{18}H_{19}NO = C_{11}H_{11}O \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 72–73° (B., CL., S., *A.* 281, 398).

3. *Phenyldehydrohexon* $C_6H_5 \cdot \overset{CH_2}{\underset{CH_2}{C}} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2$. *B.* Phenyldehydrohexoncarbonsäure zerfällt bei 200° völlig in CO_2 und Phenyldehydrohexon (W. H. PERKIN, *Soe.* 51, 731). — Oel. Siedep.: 249–251° bei 721 mm. Nimmt direkt kein Brom auf. Verbindet sich leicht mit HBr zu 1⁵-Brombutylphenylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_4H_8Br$.

4. *Benzoylcyclobutan, Tetramethylenphenylketon* $CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{CH_2 \cdot CH_2}{\underset{CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5}{C}} \cdot CH_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von 30 g $CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{CH_2 \cdot CH_2}{\underset{CH_2 \cdot CH \cdot COCl}{C}}$ + 60 g Benzol in ein Gemisch aus 100 g Benzol und 40 g $AlCl_3$ (PERKIN, SINCLAIR, *Soe.* 61, 59). — Dickflüssig. Siedep.: 258–259° bei 740 mm, spec. Gew. = 1,06 bei 4°; 1,0515 bei 15°.

Oxim $C_{11}H_{13}NO = C_3H_6 \cdot CH : C(N.OH) \cdot C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 91–93° (P., S.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol.

5. *1,2-Methylbenzoylcyclopropan, Methylbenzoyltrimethylenketon* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot \overset{CH \cdot CH_3}{\underset{CH_2}{C}}$. *B.* Beim Erhitzen von Methylbenzoyltrimethylen-carbonsäure $C_{12}H_{12}O_3$ auf 140° (PERKIN, STENHOUSE, *Soe.* 61, 86). — Flüssig. Siedep.: 240–245°.

Oxim $C_{11}H_{13}NO = C_6H_5 \cdot C(N.OH)CH : C_3H_6$. Oel (P., St.).

6. *6-Aethanoylindan, Methylhydrindenketon* $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot \overset{CH_2}{\underset{CH_2}{C}} \cdot C_6H_4$. *B.* Aus Hydrindencarbonsäurechlorid und Zinkmethyl (PERKIN, REVAY, *Soe.* 65, 240). — Oel. Siedep.: 175–177° bei 80 mm.

Oxim $C_{11}H_{13}NO = CH_3 \cdot C(N.OH) \cdot C_9H_9$. Grofse, glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 125–126° (P., R.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Holzgeist. $CHCl_3$ und Benzol.

7. *1,4-Dimethyl-2-Propenoylphen, Vinyl-p-Xylylketon* $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH : CH_2$. *B.* Entsteht, neben dem Keton $C_{19}H_{22}O$, beim allmählichen Eintragen von 40 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 g Akrylsäurechlorid und 100 g p-Xylyl (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 203). — Seideglänzende, feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 77–78°. Verbindet sich sehr langsam mit $NaHSO_3$.

4. Ketone $C_{12}H_{14}O$.

1. *Hexenylon(1⁵)-phen* $C_6H_5 \cdot C_4H_8 \cdot CO \cdot CH_3$. Das Dibromid $C_{12}H_{12}Br_2O$ des Ketons $C_{12}H_{12}O$ (s. S. 172) ist als das Substitutionsprodukt eines Ketons $CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_8 \cdot C_6H_5$ zu betrachten.

2. *1²-Hexenylon(1¹)phen* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Trichlorbutylidenacetophenon $C_{12}H_{11}Cl_3O = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 4stündigem Stehen einer Lösung von 1 g Butyrylchloridacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ in 3 cem Vitriolöl (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 559). — Täfelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 45–47°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Ligroin.

3. *1¹-Hexenylon(1³)phen* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. 1¹-Hexenylon(1³)phenol(2), o-Propylacetonketon $C_{12}H_{14}O_2 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen (abwechselnd) von 10 g Methylpropylketon und 50 cem Natronlauge (von 10%) in die Lösung von 10 g Salicylaldehyd in 28 g Natronlauge (von 10%) (HARRIES, BUSSE, *B.* 29, 376). Man füllt mit Wasser bis 400 cem auf und füllt nach 8 Tagen durch HCl. — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 116°. 1 cem siedender Alkohol löst 1 g. Unlöslich in Ligroin. Bei der Reduktion mit Natriumamalgame entsteht Propyldihydro-o-Cumar-keton.

4. **1³-Metho-1'-Methylenbutylophen** $C_6H_5 \cdot C(CH_2) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Oxymethylenbenzylisopropylketon $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 40 g Isopropylbenzylketon und 20 g Ameisensäureäthylester in die Lösung von 6 g Natrium in 150 cem absol. Alkohol (KNORR, *B.* 28, 699). Man lässt 5 Tage stehen. — Oel. Verbindet sich mit Hydrazin zu Isopropylphenylpyrazol $C_{12}H_{14}N_2$.

5. **6-Propanoylindan, Äthyhydrindenketon** $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. *B.* Aus Hydrindencarbonsäurechlorid und Zinkäthyl (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* 65, 243). — Tafeln. Schmelzp.: 28°; Siedep.: 188–190° bei 80 mm.

Oxim $C_{12}H_{15}NO = C_2H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 104° (P., R.).

5. Ketone $C_{13}H_{16}O$.

1. **Methoäthyl-4'-Butenylophen, Cuminolaceton** $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 20 Thln. Aceton, 20 Thln. Cuminol, 300 Thln. Wasser, 170 Thln. Alkohol und 20 Thln. Natronlauge (von 10%) (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 147). — Gelbliches, dickes Oel. Siedep.: 180–181° bei 23 mm.

2. **1,1,6-Trimethyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon (4)** $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle$. Trimethyltetrahydronaphtendiol (2,2)on, Trioxydehydroiren $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot OH \\ CO \cdot CH \cdot OH \end{smallmatrix} \rangle$. *B.* Man versetzt eine Lösung von CrO_3 in Essigsäure allmählich mit einer Lösung von Iren $C_{13}H_{18}$ in Eisessig und erwärmt, nach mehreren Stunden, 5–10 Minuten lang auf 50–60° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 26, 2683). Man gießt in Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Rhomboëder (aus Benzol). Schmelzp.: 154–155°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Soda. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, zunächst zu Iregenondicarbonsäure $C_{13}H_{14}O_6$, dann zu Iregenoutricarbonsäure $C_{13}H_{12}O_7$, zuletzt zu Ioniregentricarbonäure $C_{12}H_{12}O_6$.

6. 1-Phenyl-2-Aethanoylcyclohexan, Methylphenylhexamethylenketon $C_{14}H_{18}O$

$= CH_3 \cdot CO \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle$. *B.* Entsteht, neben Phenylhexamethylen-carbonsäure, beim Kochen von 13 g Phenylacetylhexamethylen-carbonsäureester mit der konc. alkoholischen Lösung von 24 g KOH (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 320). — Krystalle. Schmelzp.: 78–79°; Siedep.: 187–190° bei 40 mm.

Oxim $C_{14}H_{19}NO = CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_{12}H_{15}$. Dickflüssig (K., P.).

7. Keton $C_{15}H_{20}O$.

Verbindung $C_{15}H_{20}O_2 = C_{15}H_{19}O \cdot OH$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Camphersäureanhydrid und Benzol (BURCKER, *Bl.* [3] 13, 902). — Perlmutterglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 135–137°. Siedep.: 320°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroin. Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{15}H_{19}O_2)_2 + 9H_2O$. Perlmutterglänzende Krystalle. — Ag.Ä. Niederschlag.

Methyläther $C_{16}H_{22}O_2 = C_{15}H_{19}O_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{15}H_{20}O_2$ mit Holzgeist und HCl (BURCKER). — Schmelzp.: 85–87°.

Äthyläther $C_{17}H_{24}O_2 = C_{15}H_{19}O_2 \cdot C_2H_5$. Monokline (DUFER, *Bl.* [3] 13, 903) Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 48–50° (BURCKER). Sehr leicht löslich in Ligroin.

E. Ketone $C_nH_{2n-12}O$.

I. Ketone C_9H_6O .

1. **Indenon (7)** $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH \\ CO \end{smallmatrix} \rangle CH$. 5,6-Dichlorindenon, Dichlorketoiden, Phenylendichloracetylenketon $C_9H_4Cl_2O = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CCl \\ CO \end{smallmatrix} \rangle CCl$. *B.* Beim Versetzen einer verd. Lösung von Phenylendichloracetylen-glykolsäure $C_9H_6Cl_2O_3$ mit CrO_3 (ZINCKE, *B.* 20, 1269). Beim Auflösen von Dichlorzimmtsäure (erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung

von Phenylpropioisäure in CHCl_3) in Vitriolöl (ROSER, HASELHOFF, A. 247, 146). Entsteht, neben Dichloroxyhydrindencarbonsäureamid, beim Erhitzen von Tetrachlor- α -Oxyhydrindencarbonsäureamid mit Wasser auf 120° (ZINCKE, ARNST, A. 267, 340). Beim Erhitzen des Anhydrids $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3$ der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_4$ für sich oder beim Kochen desselben mit Wasser oder mit Acetylchlorid (ZINCKE, ENGELHARDT, A. 283, 359). — Lange, goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $90-91^\circ$. Leicht flüchtig mit Wasser- und Alkoholdämpfen. Riecht nach Chinon. Wird von PCl_5 oder SnCl_2 nicht verändert. Nimmt direkt 2 Atome Chlor oder Brom auf. Gibt an Basen leicht 1 Atom Chlor ab. Mit Natriummalonsäureester (und Alkohol) entsteht ein Körper $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (ROSER, HASELHOFF, A. 247, 151); derselbe krystallisiert (aus Eisessig) in orangegelben Nadelchen, schmilzt bei 194° , löst sich schwer in Eisessig und gar nicht in Alkohol; er löst sich unzersetzt in Vitriolöl mit rother Farbe.

5,6-Dichlorindenonoxim $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CCl} \\ \text{C(N.OH)} \end{array} \right\rangle \text{CCl}$. B. Beim Erwärmen einer Lösung von Dichlorindenon in wässrigem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin (ZINCKE, B. 20, 1270). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 120° . Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien.

Hexachlorindenon $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O} = \text{C}_6\text{Cl}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CCl} \end{array} \right\rangle \text{CCl}$. B. Bei 8stündigem Kochen von 30 g $\beta\gamma$ - oder $\gamma\gamma$ -Hexachloroxy-R-Pentencarbonsäure (Bd. I, S. 620 u. 621) mit 250–300 g Wasser (ZINCKE, GÜNTHER, A. 272, 253). $2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{Cl}_6\text{O} + 3\text{CO}_2 + 6\text{HCl}$. Beim Stehen einer Lösung der Säure $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}:\text{CCl}:\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ in Soda (ZINCKE, FUCHS, B. 26, 521). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $148-149^\circ$. Schwer löslich in Aether, CHCl_3 , Ligroin und Benzol, mälsig in heißem Alkohol und Eisessig, leicht in CS_2 . Verbindet sich mit 2 At. Chlor bei 180° . PCl_5 erzeugt Perchlorindenon C_9Cl_8 . Beim Behandeln mit Natron entsteht das Hydrat des Perchlor- α -Oxy- α -Indenons $\text{C}_9\text{Cl}_6(\text{OH})\text{O}$. Mit Anilin entsteht Perchlor- α -Anilino- α -Indon.

5-Bromindenon, γ -Brom- α -Indenon $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CBr} \end{array} \right\rangle \text{CH}$. B. Beim Auflösen von 20 g 2,4-Dibrom- α -Naphtol in 150 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (MELDOLA, HUGHES, Soc. 57, 396). Man lässt $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen, gießt dann in viel Wasser und filtrirt, nach 12 Stunden, den Niederschlag ab. — Ocherfarbene Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: $127-128^\circ$. Reichlich löslich in CHCl_3 , Benzol, Aceton und in heißem Alkohol, weniger in Aether und CS_2 , schwer in Ligroin. Verbindet sich mit Anilin u. s. w. unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff.

5,6-Dibromindenon, Phenylendibromacetylenketon $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CBr}:\text{CBr} \end{array} \right\rangle$. B. Beim Auflösen von β -Dibromzimmtsäure in Vitriolöl (ROSER, HASELHOFF, A. 247, 140). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123° . Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht nach Chinon. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in CHCl_3 und Aether. Nimmt direkt Brom auf. Liefert, mit Anilin, ein Anilid $\text{C}_9\text{H}_4\text{BrO.NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Oxim $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C(N.OH)} \\ \text{CBr} \end{array} \right\rangle \text{CBr}$. B. Man kocht eine alkoholische Lösung von Dibromindenon mit $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ (ROSER, HASELHOFF, A. 247, 142). — Seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 198° . Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Leicht löslich in Natronlauge.

Tribromindenonoxim $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_3\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \left\langle \begin{array}{l} \text{C(N.OH)} \\ \text{CBr} \end{array} \right\rangle \text{CBr}$. B. Aus Dibromindenonoxim und Brom (ROSER, HASELHOFF). — Goldgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, bei $217-218^\circ$, unter Zersetzung.

6-Chlor-5-Bromindenon $\text{C}_9\text{H}_4\text{ClBrO} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CBr} \end{array} \right\rangle \text{CCl}$. B. Durch längeres Kochen von Dichlorindenon mit KBr und Alkohol (ROSER, HASELHOFF, A. 247, 148). — Feine, gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° . Liefert, mit Anilin, Anilinochlorindenon.

6-Brom-5-Jodindenon $\text{C}_9\text{H}_4\text{BrJO} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CJ} \end{array} \right\rangle \text{CBr}$. B. Aus Dibromindenon mit KJ und Alkohol (ROSER, HASELHOFF, A. 247, 147). — Kurze, gelbrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163° .

5-Methylamino-6-Chlorindenon $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNO} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO.CCl} \\ \text{C.NH.CH}_3 \end{array} \right\rangle$. B. Man übergießt 5,6-Dichlorindenon mit Alkohol und gießt Methylamin hinzu (ZINCKE, B. 20, 1270).

Entsteht auch aus dem Keton $C_9H_6Cl_3O$ (S. 158) und Methylamin (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2895). — Lange, dunkelrothbraune Nadeln. Schmelzpt.: 195°. Schwer löslich in Benzol. Wird durch Cl rasch in Methylamin und 6-Chlorindenolon zerlegt. Ebenso wirkt heisse Kalilauge.

5-Dimethylaminochlorindenon $C_{11}H_{10}ClNO = C_6H_4 \cdot C_3ClO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 5, 6-Dichlorindenon und Dimethylamin (ZINCKE). — Krystallisirt (aus Alkohol) in langen Nadeln, die sich, beim Stehen, in dicke Tafeln umwandeln. Schmelzpt.: 140°. Wird durch HCl oder Kalilauge in Dimethylamin und das Oxyketon $C_9H_6ClO_2$ zerlegt. — $(C_{11}H_{10}ClNO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelb; krystallinisch.

Anilinochlorindenon $C_{15}H_{10}ClNO = C_6H_4 \cdot C_3ClO \cdot NH(C_6H_5)$. *B.* Aus 5, 6-Dichlorindenon und Anilin (ZINCKE; ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 148). — Intensiv rothe, feine Nadeln. Schmelzpt.: 203–204°.

5-Anilinopentachlorindenon $C_{16}H_6Cl_5NO = C_6Cl_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ C(NH \cdot C_6H_5) \end{array} \right\rangle CCl$. *B.* Beim Vermischen der siedenden alkoholischen Lösungen von Hexachlorindenon und Anilin (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 256). — Dunkelrothe, glänzende Nadeln mit blauem Reflex. Schmelzpunkt: 236–237°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von kochendem alkoholischen Kali nicht zersetzt. Vitriolöl erzeugt Pentachlorindenolon.

5-Toluidopentachlorindenon $C_{16}H_8Cl_5NO = C_6Cl_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ C(N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \end{array} \right\rangle CCl$. *B.* Wie das entsprechende Anilinderivat (ZINCKE, GÜNTHER). — Schmelzpt.: 243°.

5-Anilino-6-Bromindenon $C_{15}H_{10}BrNO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ C(NH \cdot C_6H_5) \end{array} \right\rangle CBr$. *B.* Aus Dibromindenon, gelöst in Alkohol, und Anilin (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 148). — Hellrothe Nadeln. Schmelzpt.: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Löslich in Alkalien.

6-Anilid $C_{15}H_{10}BrNO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH) \\ CBr \end{array} \right\rangle C \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5-Bromindenon, gelöst in wenig Alkohol, mit 1 Mol. Anilin (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 399). — Dunkelrothe Schuppen. Schmelzpt.: 190°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösung in heisser Natronlauge ist violett und wird durch Kochen farblos, infolge der Bildung des Körpers $C_9H_5BrO_2$ (s. u.).

Derivat des Benzylamins $C_{16}H_{12}BrNO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH) \\ CBr \end{array} \right\rangle C \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzylamin in eine kalte, alkoholische Lösung von 5-Bromindenon (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 403). — Orangebraune, seidenglänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 154°. Wird durch Kochen mit verd. Säuren oder Basen nicht verändert.

β -Naphtylamid $C_{19}H_{12}BrNO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH) \\ CBr \end{array} \right\rangle C \cdot N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 5-Bromindenon und β -Naphtylamin (MELDOLA, HUGHES). — Rothbraune, mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 151°.

6-Chlorindenolon, Phenylenchloroxyacetylenketon, β -Chlorketoxyinden
 $C_9H_6ClO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ C(OH) \end{array} \right\rangle CCl$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methylamino-6-Chlorindenon, Dimethylaminochlorindenon u. s. w. mit Salzsäure und etwas Alkohol (ZINCKE, *B.* 20, 1271). Man fällt mit Wasser. Aus Dichlorindenon und alkoholischem Natron, in der Kälte (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 149). Man fällt die Lösung, nach einigen Tagen, durch verd. HCl. Beim Auflösen von Dichlorketoxyhydrindensäure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ oder Chlorbromketoxyhydrindensäure $C_{10}H_6ClBrO_4$ in Natronlauge (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2384). $C_{10}H_6Cl_2O_4 = C_9H_6ClO_2 + CO_2 + HCl$. Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Diketon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CClBr$ (ZINCKE, GERLAND). — Atlasglänzende breite Blättchen (aus Ligroin). Schmelzpt.: 114°. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt. Liefert, beim Erwärmen mit Anilin, das Anilinderivat $C_{15}H_{10}ClNO$ (s. o.). Beim Einleiten von Chlor in die essigsäure Lösung entsteht Dichlordiketoxyhydrinden $C_9H_4Cl_2O_2$.

Pentachlorindenolon(5,7), Perchlor- α -Oxy- α -Indenon $C_9HCl_5O_2 = C_6Cl_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ C(OH) \end{array} \right\rangle CCl$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Anilinopentachlorindenon mit Vitriolöl (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 257). Man fällt mit Wasser. Siehe auch das

Hydrat. — Orangefarbenes Krystallpulver. Schmelzpt.: 177°. Schwer löslich in Aether, CHCl_3 und Ligroin. Chlor erzeugt Perchlordiketohydrinden. Geht bisweilen in eine unlösliche Modifikation über. Verbindet sich mit Alkoholen. Kräftige Säure. — Anilinsalz $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_5\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$. Rothe Blätter oder Nadeln. Schmelzpt.: 205°.

Hydrat, Pentachlorindenetriol $\text{C}_9\text{H}_3\text{Cl}_5\text{O}_3 = \text{C}_6\text{Cl}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C(OH)}_2 \\ \text{C(OH)} \end{array} \right\rangle \text{CCl}$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. Hexachlorindenon mit 10–12 Thln. Alkohol und 5–6 Thln. Natronlauge (von 10%) und fällt die Lösung des entstandenen Natriumsalzes mit HCl (ZINCKE, GÜNTHER). Das frisch gefällte Perchloroxyindenon verbindet sich mit Wasser, beim Erwärmen damit. — Lachsfarbener Niederschlag. Verliert bei 110° allmählich das Wasser. — $\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_2\text{Cl}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (?) (über H_2SO_4). Rothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyläther $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_5\text{O}_3\text{CH}_3$. *B.* Beim Kochen von Perchlor- α -Oxyindenolon mit Holzgeist (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 261). — Rothgelbe, lange Nadeln. Verliert oberhalb 110° allmählich CH_4O .

Acetat $\text{C}_{11}\text{H}_3\text{Cl}_5\text{O}_3 = \text{C}_9\text{Cl}_5\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Goldglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Ligroin). Schmelzpt.: 178–179° (ZINCKE, GÜNTHER).

Bromindenon, Bromoxindenon, β Bromketoxyindenon $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO}_2$. α -6-Bromindenon(5,7) $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C(OH)} \end{array} \right\rangle \text{CBr}$. *B.* Aus Dibromindenon und alkoholischem Natron, in der Kälte (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 149). Beim Auflösen des Diketons $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CBr}_2$ oder der Säure $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C(OH).CO}_2\text{H} \\ \text{CO.CBr}_2 \end{array} \right\rangle$ in Natronlauge (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2395). — Feine Nadelchen. Schmelzpt.: 119°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Alkalien mit rother Farbe. Beim Versetzen der eisessigsäuren Lösung mit Brom entsteht Dibromketoxyhydrinden $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$.

β -7-Bromindenon(5,6) $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C(OH)} \\ \text{CBr} \end{array} \right\rangle \text{CO}$. *B.* Bei $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von dem 6-Anilid $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrNO}$ (Schmelzpt.: 190°) (*S.* 169) mit verd. Natronlauge (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 400). Man fällt die filtrirte Lösung durch verd. HCl . — Dunkelorange-farbene Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 191–192°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, weniger in Benzol. — Kräftige Säure. — $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_4\text{BrO}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Orangefarbene Nadeln. Verliert bei 100° $2\text{H}_2\text{O}$.

2. *Truxon* ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}$)_x. *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) α -Truxillsäure $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$ in 20 Thle. rauchender Schwefelsäure (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 22, 784). Man füllt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit verd. Ammoniak aus. — Centimeterlange, glänzende Nadeln (aus Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,38). Schmelzpt.: 289°. Sublimirt in Blättchen. Sehr schwer löslich. Sehr beständig. Unverändert löslich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38). Liefert, mit Jodwasserstoff und Phosphor, Truxen C_9H_6 . Verbindet sich mit Anilin. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Dihydrodiphenylenoxyanthrachinon $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8$.

Truxonchlorid $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2$. *B.* Aus Truxon und PCl_5 (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 22, 785). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Acetyltruxonoxim $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{C}_9\text{H}_6\text{:N.O.C}_2\text{H}_3\text{O}$. *B.* Man kocht Truxen 4 bis 6 Stunden mit Hydroxylamin und Eisessig und erhitzt das abgeschiedene Pulver mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 23, 320). — Kleine Nadeln. Schmelzpt.: 261°.

Truxonanilid $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N} = \text{C}_9\text{H}_5\text{:N.C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Kochen von (1 Thl.) Truxon mit (1 Thl.) Anilin und (8 Thln.) Eisessig (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 22, 785). — Nadelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 270°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, leichter in Xylol.

2. Ketone $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$.

1. *1,2-Dihydronaphtenon(1)* $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH:CH} \\ \text{CO.C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ 2,4,4-Trichlordihydronaphtenon(1), Trichlor- α -Ketonaphtalin, Chlor- α -Naphtochinonchlorid $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO.CCl}_2 \\ \text{CCl.CH} \end{array} \right\rangle \text{CO.CCl}$ $= \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO.CCl} \\ \text{CCl}_2.\text{CH} \end{array} \right\rangle$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. α -Naphthol in 10 Thln. Eisessig, bis die Lösung hell wird und etwas freies Chlor enthält (ZINCKE, KEDEL, *B.* 21, 1037). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsäure Lösung von 2,4-Dichlor- α -Naphthol (Schmelzpt.: 107°) (Z., K.). — Große,

flache, wasserklare, monokline Prismen. Schmelzpt.: 120—121°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Alkohol oder mit verd. Essigsäure, in HCl und Chlor- α -Naphthochinon. Mit Anilin entsteht Anilinonaphthochinonanilid $N(C_6H_5).C_{10}H_6O.NH.C_6H_5$. Wird von Na_2SO_3 oder $SnCl_2$ zu 2,4-Dichlor- α -Naphthol reducirt.

Tetrachlor-1,2-Dihydronaphtenon(1), Tetrachlorketonaphtalin, Dichlor- α -Naphthochinonchlorid $C_{10}H_4Cl_4O = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO \cdot CCl_2 \\ CCl_1 \cdot CCl_1 \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO \cdot CCl \\ CCl_2 \cdot CCl \end{matrix}$. B. Entsteht in zwei Modifikationen beim Einleiten von überschüssigem Chlor in ein nicht gekühltes Gemisch aus 1 Thl. 2,3,4-Trichlor- α -Naphthol und 10 Thln. Eisessig (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 1040). Beim Stehen krystallisirt die α -Modifikation aus. Die Mutterlauge wird verdunstet, der Rückstand aus Aether umkrystallisirt und die Krystalle mechanisch ausgelesen.

α -Derivat. Rhomboöderartige Krystalle. Schmelzpt.: 104—105°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol oder heisser Essigsäure.

β -Derivat. Entsteht auch durch Uebergießen von Pentachlorketonaphtalin, gelöst in absolutem Alkohol, mit alkoholischer Kalilauge (Z., K.). Das α -Derivat wandelt sich, beim Kochen mit Alkohol, theilweise in das β -Derivat um; dabei entsteht gleichzeitig Dichlor- α -Naphthochinon. — Rhombische Krystalle, die am Lichte rasch amethystfarbig werden.

Beide Modifikationen gehen, durch Kochen mit verd. Alkohol oder verd. Essigsäure, in Dichlor- α -Naphthochinon über. Beim Erwärmen mit verd. alkoholischem Kali liefern sie Chloroxy-naphthochinon. Mit konc., wässriger Kalilauge und einigen Tropfen Alkohol entsteht Dichloroxyindencarbonensäure $C_{10}H_8Cl_2O_3$. Beim Eintröpfeln konc., wässriger Kalilauge in eine warme Lösung in absolutem Alkohol entsteht ein Chloroxy- β -Naphthochinonäthyläther $C_{10}H_4ClO_3 \cdot C_2H_5$ (?). Wird von $SnCl_2$ oder Na_2SO_3 zu 2,3,4-Trichlor- α -Naphthol reducirt. Beim Erhitzen mit Braunstein und konc. HCl auf 140° entsteht Hexachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_6O_2$. Alkoholisches Anilin erzeugt Chloranilinonaphthochinonanilid $N(C_6H_5).C_{10}H_4ClO.NH(C_6H_5)$.

2. **1,2-Dihydronaphtenon(2)** $C_6H_4 \begin{matrix} \langle CH:CH \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix}$. **1,1-Dichlor-1,2-Dihydronaphtenon(2), α -Dichlor- β -Ketonaphtalin, β -Naphthochinonchlorid** $C_{10}H_6Cl_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CCl_2 \cdot CO \\ CH:CH \end{matrix}$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von β -Naphthol oder 1-Chlor- β -Naphthol in Eisessig oder $CHCl_3$ (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 3384, 3540). — Dicker, gelber Syrup. Anilin erzeugt, beim Einwirken auf die alkoholische Lösung, Anilino- β -Naphthochinon $C_{16}H_{11}NO_2$ und beim Einwirken auf die essigsäure Lösung, Anilinonaphthochinonanilid $C_{22}H_{16}N_2O$. Phenylhydrazin erzeugt β -Benzolazo- α -Chlornaphtalin.

Trichlordihydronaphtenon $C_{10}H_5Cl_3O$. a. **1,1,3-Trichlor-1,2-Dihydronaphtenon(2), β -Trichlor- β -Ketonaphtalin, β -Chlor- β -Naphthochinonchlorid** $C_6H_4 \begin{matrix} \langle CCl_2 \cdot CO \\ CH \cdot CCl \end{matrix}$. B. Beim Erwärmen von Tetrachlor- β -Ketohydronaphtalin $C_{10}H_6Cl_4O$ (S. 165) mit Alkohol (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 3551). — D. Man leitet Chlor in eine abgekühlte, 10—12 procentige Lösung von β -Naphthol in $CHCl_3$ oder Eisessig, bis die Lösung stark nach Chlor riecht, und fällt dann durch das gleiche Volumen Alkohol (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 3543). — Dicke, monokline (JENSSEN, B. 22, 1033) Krystalle (aus Alkohol oder Eisessigsäure). Schmelzpt.: 95—96°. Wird von verd. Alkalien in 2-Chlor-3-Oxynaphthochinon(1,4) umgewandelt. Wird von $SnCl_2$ oder SO_2 zu 1,3-Dichlor- β -Naphthol reducirt. Anilin erzeugt α - β -Dichlor- β -Oxy- α -Naphthylphenylamin $C_{16}H_{11}Cl_2NO$ und β -Chlor- β -Oxynaphthochinonanilid $C_{16}H_{10}ClNO_2$ (Schmelzpt.: 235°).

α - **β -Dichlor- β -Oxy- α -Naphthylphenylamin** $C_{16}H_{11}Cl_2NO = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CCl_1 \cdot C \cdot OH \\ C(NH_2 \cdot C_6H_5) \end{matrix} \rangle CCl_1$. B. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von 1 Thl. β -Trichlor- β -Ketonaphtalin mit 2 Thln. Anilin (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 3546). Man filtrirt nach 1—2 Tagen das ausgeschiedene Chloroxynaphthochinonanilid ab und fällt das Filtrat mit salzsäurehaltigem Wasser. — Dicke Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzpt.: 62°. Leicht löslich in heissem Eisessig.

Acetylderivat $C_{18}H_{13}Cl_2NO_2 = C_{16}H_{10}Cl_2NO \cdot C_2H_3O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 164° (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 3546).

b. **1,1,4-Trichlor-1,2-Dihydronaphtenon(2), α -Trichlor- β -Ketonaphtalin, α -Chlor- β -Naphthochinonchlorid** $C_6H_4 \begin{matrix} \langle CCl_2 \cdot CO \\ CCl_1 = CH \end{matrix}$. B. Beim Einleiten der theo-

retischen Menge Chlor in eine eisessigsäure Lösung von 1,4-Dichlor- β -Naphtol, gelöst in der 10fachen Menge Eisessig (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 3547). — Dicke, trimetrische (JENSSEN, B. 22, 1033) Prismen (aus Ligroin). Schmelzpt.: 86—87°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol. Wird von SnCl_2 in 1,4-Dichlor- β -Naphtol zurückverwandelt. Alkalien erzeugen β -Oxynaphtochinon. Mit Anilin entstehen β -Naphtochinonanilid, resp. Anilinaphtochinonanilid.

1,1,3,4-Tetrachlor-1,2-Dihydronaphtenon(2), Tetrachlor- β -Ketonaphtalin
 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CCl}_2\text{CO} \\ \text{CCl}:\text{CCl} \end{cases}$. B. Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. 1,3,4-Trichlor- β -Naphtol in 10 Thln. Eisessig (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 3548). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzpt.: 96—97°. Löst sich in konzentrierter Kalilauge unter Bildung von Dichloroxyindencarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$ (S. 1679). Alkoholisches Kali erzeugt die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ClO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Sodalösung wirkt langsam ein und spaltet Dichlor- β -Naphtochinon ab.

Verbindung mit Hexachlortetrahydronaphtenon(2) $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Cl}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_6\text{O}$. B. Aus den Komponenten, gelöst in Aether + Ligroin (ZINCKE, KEGEL, B. 22, 1032). Beim Uebersättigen mit Chlorgas von 1,4-Dichlor- β -Naphtol, gelöst in Essigsäure (Z., K.). — Trimetrische (JENSSEN, B. 22, 1032) Pyramiden (aus Aether + Ligroin). Schmelzpt.: 86—87°.

3. Dehydroacetophenonaceton $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ s. Acetophenonaceton $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (s. Diketone $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_2$).

4. Ketone $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$.

1. **1,3'-Hexadiänylonphen, Methylcinnamethylvinylketon, Methylcinnamylakrylsäureketon** $\text{CH}_3\text{CO.CH:CH.CH:CH.C}_6\text{H}_5$. B. Man schüttelt die Lösung von 80 Thln. reinem Aceton in 3600 Thln. Wasser mit 40 Thln. Zimmtaldehyd und 40 Thln. Natronlauge von 10%, läßt 48 Stunden lang stehen und krystallisirt dann das ausgeschiedene Produkt aus Aether um (DIEHL, EINHORN, B. 18, 2321). $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CH:CO(CH}_3)_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. — GroÙe, rhombische Platten (aus Aether). Schmelzpunkt: 68°. Spureweise löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Verkohlt bei der Destillation im Vakuum. Zerfällt, beim Kochen mit Natriumhypochloritlösung, glatt in CHCl_3 und Cinnamylakrylsäure. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O} + 3\text{ClOH} = \text{CHCl}_3 + \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Oxim $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CH:CH.C(N.OH).CH}_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 153° (SCHOLTZ, B. 28, 1726). Leicht löslich in heißem Alkohol. Zerfällt, bei der Destillation, in H_2O und 2,6-Methylphenylpyridin.

Acetylderivat $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}$. Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 83° (SCHOLTZ).

Dibromid $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO.C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Hexadiänylonphen mit einer ätherischen Bromlösung (DIEHL, EINHORN, B. 18, 2323). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 173,5°. Fast unlöslich in Aether.

Methylnitrocinnamethylvinylketon $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{CH}_3\text{CO.C}_4\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$.

a. o-Nitroderivat. B. Man giebt zu der Lösung von 5 Thln. o-Nitrozimmtaldehyd in 170 Thln. absolutem Alkohol 30 The. Wasser, dann 10 The. reines Aceton und hierauf so lange Natronlauge (von 2%), bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch bleibt. Man läßt 3—4 Stunden stehen, filtrirt dann den gebildeten Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol, wobei das Keton $\text{C}_{21}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_2\text{O}$ ungelöst bleibt. Das alkalische Filtrat fällt man mit Wasser, presst den Niederschlag ab und krystallisirt ihn wiederholt aus absolutem Alkohol um (DIEHL, EINHORN, B. 18, 2327). — Breite Nadeln. Schmelzpt.: 73,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Erwärmen mit einer Lösung von NaClO , in CHCl_3 und o-Nitrocinnamylakrylsäure $\text{C}_{11}\text{H}_9(\text{NO}_2)\text{O}_2$.

b. p-Nitroderivat. B. Entsteht, neben Dinitrodiphenyldibutinketon $\text{CO}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2)_2$. Beim Eintröpfeln von (12—13 cem) Natronlauge (von 2%) in ein Gemisch aus 5 g p-Nitrozimmtaldehyd, 80 g absol. Alkohol, 15 g H_2O und 10 g Aceton bis zur bleibenden alkalischen Reaktion (EINHORN, GEHRENBECK, A. 253, 353). Man filtrirt nach 12 Stunden das Dinitrodiphenyldibutinketon ab und säuert das Filtrat mit HCl an. Man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Soda. — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 132°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Hexadiänylonphendiol(3,4) $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_8\text{CH:CH.CH:CH.CO.CH}_3$. Piperonylenaceton $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{CH}_2<\text{O}_2>\text{C}_6\text{H}_8\text{CH:CH.CH:CH.CO.CH}_3$. B. Aus Piperonylakrolein,

gelöst in Aceton, und wenig Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* 28, 1193). Man fällt, nach einigen Stunden, durch Wasser. — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 89°. Sehr leicht löslich in Aceton (mit dunkelrother Farbe), wenig in Alkohol und Aether. Wird durch Vitriolöl blutroth gefärbt.

Methysticol $C_{13}H_{12}O_3 = CH_2 \langle \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \rangle C_6H_3 \cdot C_4H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methysteinsäure mit verd. HCl (POMERANZ, *M.* 10, 790). $CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot C_4H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H = C_{13}H_{12}O_3 + CO_2$. — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 143°.

Identisch mit Piperonylenacetone (?).

2. **6-Methoäthenindanon (5)** $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Indanon mit 1 Mol. Aceton und etwas alkoholischem Kali (KIPPING, *Soc.* 65, 500). — Prismen (aus kaltem Holzgeist). Schmelzp.: 102–103°. Leicht löslich in Aether u. s. w.

5. Ketone $C_{13}H_{14}O$.

1. **1',1''-Heptadienylton (1')phen** $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2tägigem Stehen eines, unter Abkühlen bereiteten, Gemisches aus 10 Thln. Zimmtaldehyd, 10 Thln. Methyläthylketon und 4 Thln. konc. Natriumäthylatlösung (SCHOLTZ, *B.* 29, 614). — Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 108–110°.

Oxim $C_{13}H_{15}NO = C_6H_5 \cdot C_4H_4 \cdot C(N.OH) \cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 142–143° (SCHOLTZ).

2. **1''-Metho-1',1''-Hexadienyltonphen, Benzylidenmesityloxyd** $(CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch äquivalenter Mengen Bittermandelöl und Mesityloxyd (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 351). $(CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH_3 + C_7H_6O = C_{13}H_{14}O + H_2O$. — Hellgelbliche, nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit. Siedep.: 178–179° bei 14 mm.

Bromid $C_{13}H_{14}Br_2O = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 180° (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2461).

3. **1-Methyl-5-Phenyl-1-Cyclohexanon (3)** $CH_3 \cdot C \langle \begin{smallmatrix} CH_2 - CH \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \cdot CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle$. *B.* Bei 4stündigem Kochen von 10 g Benzylidendiäcetylaceton mit 3 g KOH, gelöst in 70 ccm Wasser (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 279, 84). Beim Kochen von 3-Methyl-5-Phenyl-4,6-Dicarboxäthyl-*D*-Keto-R-Hexen mit Kalilauge (K., W.). Bei 2stündigem Kochen von 30 g Benzylidendiäcetylaceton mit 180 ccm Kalilauge (von 10%) (*D.*) (K., W.). Bei 4stündigem Kochen von 3 g Acetylacetonbenzylidendiäcetylaceton mit 3 g KOH, gelöst in 150 g Wasser (K., W.). Man erwärmt 50 g Benzylidenbisäcetonbicarbonsäureester mit der Lösung von 20 g Natrium in 240 g Alkohol 1 Stunde lang auf 100°, versetzt dann mit 200 g Kalilauge (von 10%), verdunstet den Alkohol und kocht den Rückstand 2 Stunden lang (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 353). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 35–36°. Siedep.: 202–202,5° bei 30 mm; 188–189° bei 18 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, leicht in Benzol, schwer in Ligroin.

Oxim $C_{13}H_{15}NO = C_{13}H_{14} \cdot N.OH$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 115° (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 85). Fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$.

F. Ketone $C_nH_{2n-14}O$.

I. Ketone $C_{12}H_{10}O$.

1. **1-Aethanoylnaphten, α -Methylnaphtylketon, Acetonaphton** $CH_3 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in 10 g Naphtalin (gelöst in wenig Ligroin und) vermischt mit 8 g Acetylenchlorid (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2898). Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch aus Naphtalin und Essigsäureanhydrid entstehen α - und β -Methylnaphtylketon (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 334; CLAUS, FEIST, *B.* 19, 3180). Durch Schütteln von α -Naphtylacetylen $C_{10}H_7 \cdot C:CH$ mit Vitriolöl, dem $\frac{1}{8}$ seines Vol. Wasser zugefügt ist (LEROY, *Bl.* [3] 7, 647). — *D.* Zur Trennung vom beigemengten β -Derivat fällt man die alkoholische Lösung des Gemisches durch eine alkoholische Pikrinsäurelösung. Hierbei scheidet sich α -Pikrat aus (ROUSSER, *Bl.* [3] 15, 59). — Flüssig. Siedep.: 295–296°; 166–167° bei 12 mm. Spec. Gew. = 1,1336 bei 0°.

Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol. Wird von KMnO_4 , in der Kälte, zu α -Naphthoylameisensäure $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$ oxydirt; in der Wärme entstehen CO_2 und α -Naphthoësäure. Mit gelbem Schwefelammonium entsteht bei 220° das Amid $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.CH}_2\text{.CO.NH}_2$. — Pikrat $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O.C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 116_0 (ROUSSET).

Oxim $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO} = \text{CH}_3\text{.C(N.OH).C}_{10}\text{H}_7$. Krystalle. Schmelzp.: 145° (CLAUS, FEIST); $135\text{—}136^\circ$ (ROUSSET).

Brommethylnaphtylketon $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}$. a. 1^2 -Derivat $\text{CH}_2\text{Br.CO.C}_{10}\text{H}_7$. *B.* Beim Eintropfen (im Kohlensäurestrom) von 9,5 g Brom in ein Gemisch aus 10 g Methylnaphtylketon und 10 g CS_2 (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2898). — Stechend riechendes Oel.

b. 4-Derivat $\text{CH}_3\text{.CO.C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$. *B.* Aus (30 g) α -Bromnaphthalin (gelöst in CS_2) mit (30 g) Acetylchlorid und AlCl_3 (SCHWEITZER, *B.* 24, 551). — Oel. Siedep.: $345\text{—}347^\circ$.

c. Methyl- β -Bromnaphthylketon $\text{CH}_3\text{.CO.C}_{10}\text{H}_6\text{Br}$. Aus β -Bromnaphthalin, gelöst in CS_2 , mit Acetylchlorid und AlCl_3 (SCHWEITZER, *B.* 24, 552). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 102° .

1^2 -Anilinomethylnaphtylketon $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO} = \text{NH(C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO.C}_{10}\text{H}_7$. *B.* Aus 1^2 -Brommethylnaphtylketon und Anilin, in Gegenwart von Alkohol (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2899). — Hellrothe Krystalle. Schmelzp.: 130° . Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heissem.

1^2 -Rhodanmethylnaphtylketon $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSO} = \text{CNS.CH}_2\text{.CO.C}_{10}\text{H}_7$. *B.* Durch Vermischen von 1^2 -Brommethylnaphtylketon mit einer alkoholischen Lösung von KSCN (PAMPEL, SCHMIDT). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Permutterglänzende Krystalle.

β -Methyloxynaphtylketon $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{.CO.C}_{10}\text{H}_6\text{.OH}$. Methyläther $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{.CO.C}_{10}\text{H}_6\text{.OCH}_3$. *B.* Aus β -Naphtholmethyläther mit Acetylchlorid und AlCl_3 (GÄTTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1209). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: $57\text{—}58^\circ$.

Aethyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{.CO.C}_{10}\text{H}_6\text{.OC}_2\text{H}_5$. *B.* Aus β -Naphtholäthyläther mit Acetylchlorid und AlCl_3 (GÄTTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1210). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: $62\text{—}63^\circ$.

2. β -Methylnaphtylketon $\text{CH}_3\text{.CO.C}_{10}\text{H}_7$. *B.* Aus Naphthalin, Acetylchlorid und AlCl_3 (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2561; ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 61). Aus β -Naphthylacetylen und Schwefelsäure (LEROY, *Bl.* [3] 7, 649). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: $51\text{—}52^\circ$; Siedep.: $300\text{—}301^\circ$. Siedep.: $171\text{—}172^\circ$ bei 11 mm (R.).

Oxim. Schmelzp.: $142\text{—}143^\circ$ (ROUSSET).

$1^2, 1^2$ -Dibrommethylnaphtylketon $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O} = \text{CHBr}_2\text{.CO.C}_{10}\text{H}_7$. *B.* Aus β -Methylnaphtylketon und Brom, gelöst in CS_2 (SCHWEITZER, *B.* 24, 547). — Große Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 101° .

Methyloxynaphtylketon $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{.CO.C}_{10}\text{H}_6\text{.OH}$. a. (α -2-Acetylnaph-
tol(1). *B.* Entsteht, neben Naphtholsulfonsäure, beim Behandeln einer essigsäuren Lösung von α -Naphthol mit Schwefelsäure (WIRT, *A.* 21, 321). Bei 25 Minuten langem Erhitzen auf $145\text{—}150^\circ$ von (100 g) α -Naphthol mit (150 Thln.) ZnCl_2 und (150 Thln.) Eisessig (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1946). Der Aethyläther desselben (?) Methyloxynaphtylketons entsteht aus α -Naphtholäthyläther, Acetylchlorid und AlCl_3 (HAUTMANN, GÄTTERMANN, *B.* 25, 3534). — Blassgrüne, sechsseitige Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 103° . Siedet bei 325° unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, äußerst leicht in Benzol, leicht in CS_2 , Eisessig und CHCl_3 . Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Die Alkalisalze sind citronengelb und werden durch NaCl völlig niedergeschlagen. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 180° eine Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$.

Methyläther $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{.CO.C}_{10}\text{H}_6\text{.OCH}_3$. *B.* Aus α -Naphtholmethyläther mit Acetylchlorid und AlCl_3 (GÄTTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1208). — Sechseckige, Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: $71\text{—}72^\circ$. Siedet oberhalb 350° .

Aethyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{.CO.C}_{10}\text{H}_6\text{.OC}_2\text{H}_5$. Aus α -Naphtholäthyläther mit Acetylchlorid (GÄTTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1209). — Säulen (aus Aether). Schmelzpunkt: $78\text{—}79^\circ$. Siedet gegen 320° unter geringer Zersetzung (FRIEDLÄNDER).

Oxim $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{OH.C}_{10}\text{H}_6\text{.C(N.OH).CH}_3$. Schmelzp.: $168\text{—}169^\circ$ (FRIEDLÄNDER).

2-Acetyl-4-Nitronaphthol(1) $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_4 = \text{OH.C}_{10}\text{H}_6\text{(NO}_2\text{).CO.CH}_3$. *B.* Beim Eintropfen, bei 35° , von (1 Mol.) rauch. HNO_3 in die Lösung von (1 Mol.) 2-Acetyl-1-Naph-

tol in Eisessig (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1949). Beim Erwärmen auf 100° von 2-Acetyl-1-Naphtol-4-Sulfonsäure mit verd. HNO_3 (F.). — Gelbe Nadeln. Schmelzpt.: 157° . Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

2-Acetyl-4-Aminonaphtol(I) $C_{12}H_{11}NO_2 = OH.C_{10}H_6(NH_2).CO.CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Aceto-4-Nitronaphtol (oder besser von Benzolsulfonsäureazoacetylnaphtol) mit $SnCl_2 + HCl$ (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1949). — Glänzende Nadelchen (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Mit $HClO$ entsteht Acetylnaphtochinonchlorimid. Mit $FeCl_3$ entsteht Aceto- α -Naphtochinon. — $(C_{12}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Das Acetylderivat schmilzt bei 107° (FRIEDLÄNDER).

Acetylnaphtochinonchlorimid $C_{12}H_8ClNO_2 = CH_3.CO.C_{10}H_5(NCl)O$. *B.* Aus 2-Acetyl-4-Aminonaphtol(I), gelöst in verd. Salzsäure, und Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1949). — Gelblichbraune Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 137° . Schwer löslich in Aether und Ligroin.

2-Acetyl-1-Naphtol-4-Sulfonsäure $C_{12}H_{10}SO_6 = CH_3.CO.C_{10}H_6(OH).SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) 2-Acetylnaphtol mit Vitriolöl (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1948). — Feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{11}NO = CH_3.C(NH).C_{10}H_6.OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Acetylnaphtol mit 12procentigem, alkoholischem NH_3 auf $180-200^{\circ}$ (WITT, *B.* 21, 323). — Goldgelbe, lange Spiefse (aus Alkohol). Bräunt sich bei 180° und schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien und noch leichter durch HCl , in NH_3 und 2-Acetylnaphtol.

b. 2-Acetylnaphtol(4). Bei der Destillation von Benzollävulinsäure (H. ERDMANN, *B.* 21, 635; *A.* 254, 197). $C_6H_5.CH:C(C_2H_5O).CH_2.CO_2H = C_{12}H_{10}O_3 + H_2O$. Man löst das Produkt in sehr verd. Natronlauge, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt sie dann durch Einleiten von CO_2 . Zur Reinigung stellt man das ölige Oxim dar und zerlegt dieses durch Kochen mit HCl (*E.*, *A.* 275, 292). — Nadeln. Schmelzpt.: $173-174^{\circ}$ (*E.*, *A.* 275, 292). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Benzol. In der wässrigen Lösung erzeugt $FeCl_3$ einen flockigen Niederschlag. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ oder CrO_3 entsteht Phtalsäure. Gibt, mit Chinonchlorimiden, die Indophenolreaktion. Die Alkalisalze sind gelb; sie werden, aus wässriger Lösung, durch $NaCl$ gefällt und durch CO_2 zerlegt.

Acetat $C_{14}H_{12}O_3 = C_2H_3O_2.C_{12}H_9O$. Kurze Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzpt.: $108-109^{\circ}$ (*E.*).

Bromacetylnaphtol $C_{12}H_9BrO_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von 2-Acetylnaphtol(4) in $CHCl_3$ (ERDMANN, HENKE, *A.* 275, 294). — Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzpt.: 149° . Unlöslich in CS_2 (Trennung vom Dibromacetylnaphtol).

Dibromacetylnaphtol $C_{12}H_7Br_2O_2$. *B.* Wie bei Bromacetylnaphtol (ERDMANN, HENKE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $124-125^{\circ}$.

Pentabromacetylnaphtolacetat $C_{14}H_7Br_5O_3 = CH_3.CO.C_{10}H_7Br_5.CO_2H$. *B.* Aus Acetylnaphtolacetat, gelöst in $CHCl_3$, und überschüssigem Brom (*E.*, *H.*). — Große Prismen (aus CS_2). Schmelzpt.: $110-111,5^{\circ}$.

Dinitroacetylnaphtol $C_{12}H_8N_2O_6 = CH_3.CO.C_{10}H_4(NO_2)_2.OH$. *B.* Beim Eintragen von 3 g Acetylnaphtol in ein Gemisch aus 6 cem konc. HNO_3 und 30 cem Eisessig (ERDMANN, HENKE, *A.* 275, 296). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzpt.: $145-146^{\circ}$.

2. Propanoynaphten $C_{13}H_{12}O = C_2H_5.CO.C_{10}H_7$. *a. α -Derivat.* *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Eintropfen von Propionylchlorid in ein Gemisch aus Naphtalin, gelöst in CS_2 , und $AlCl_3$ (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 62). Man trennt die beiden Körper zunächst durch Krystallisation aus Ligroin und dann durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit 1 Mol. Pikrinsäure. Beim Erkalten krystallisiert zunächst das α -Pikrat. — Flüssig. Siedep.: $305-307^{\circ}$; $166-168^{\circ}$ bei 8 mm. Spec. Gew. = 1,1082 bei 0° . Wenig löslich in kaltem Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Aether und CS_2 .

Pikrat $C_{13}H_{12}O.C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Schmelzpt.: $77-78^{\circ}$ (R.).

Oxim $C_{13}H_{13}NO = C_2H_5.C(N.OH).C_{10}H_7$. Schmelzpt.: $57-58^{\circ}$ (ROUSSET).

b. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 63). — Schmelzpt.: $56-57^{\circ}$; Siedep.: $312-314^{\circ}$. Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin.

Oxim $C_{13}H_{13}NO = C_2H_5.C(N.OH).C_{10}H_7$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 133° (ROUSSET).

α -Aethyloxynaphtylketon $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5.CO.C_{10}H_6.OH$. *B.* Beim Erhitzen auf 170° von 75 g Propionsäure mit 145 g α -Naphthol und 100 g $ZnCl_2$ (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 95). — Blässgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81° .

Methyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_5.CO.C_{10}H_6.OCH_3$. *B.* Aus α -Naphtholmethyläther mit Propionylehlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1209). — Große Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 58° .

Oxim $C_{14}H_{15}NO_2 = C_2H_5.C(NOH).C_{10}H_6.OCH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 172° (G., E., M.).

Dehydrodiacetylpaönonol $C_{13}H_{12}O_4$. — Siehe S. 135.

3. Ketone $C_{14}H_{14}O$.

1. α -Propylnaphtylketon $C_3H_7.CO.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, aus Naphtalin, gelöst in CS_2 , $AlCl_3$ und Butyrylchlorid (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 65). Man trennt die beiden Derivate durch Darstellung der Pikrate; das β -Pikrat ist weniger löslich. — Gelbes Oel. Siedep.: $316-318^\circ$; spec. Gew. = 1,0861 bei 0° .

Oxim $C_{14}H_{15}NO = C_3H_7.C(N.OH).C_{10}H_7$. Flüssig. Siedep.: $206-208^\circ$ bei 13 mm (ROUSSET).

2. β -Propylnaphtylketon $C_3H_7.CO.C_{10}H_7$. *B.* Siehe α -Propylnaphtylketon (ROUSSET). — *D.* Man trägt allmählich 5 g $AlCl_3$ in ein kochendes Gemisch aus 5 g Naphtalin, 4 g Butyrylchlorid und 150 ccm CS_2 ein und kocht 2 Stunden lang. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung $C_{14}H_{14}O.AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] 15, 322). — Schmelzp.: $50-51^\circ$; Siedep.: $322-324^\circ$. Krystallisiert, aus Alkohol, in alkoholhaltigen Körnern, die bei 48° schmelzen. — Pikrat $C_{14}H_{14}O.C_6H_5N_3O_7$. Nadeln. Schmelzp.: $68-69^\circ$. — $C_{14}H_{14}O.AlCl_3$. Dunkelgrüne Nadelchen. Schmelzp.: $92-95^\circ$. Wenig löslich in Ligroin, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt.

Oxim $C_{14}H_{15}NO = C_3H_7.C(N.OH).C_{10}H_7$. Nadelchen. Schmelzp.: 89° (R.).

Propyl- α -Oxynaphtylketon $C_{14}H_{14}O_2 = C_3H_7.CO.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus Buttersäure, α -Naphthol und $ZnCl_2$ (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 97). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 78° .

3. α -Isopropylnaphtylketon $(CH_3)_2.CH.CO.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, aus Naphtalin (gelöst in CS_2), $AlCl_3$ und Isobutyrylchlorid (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 66). Die Trennung erfolgt durch Darstellung der Pikrate; das α -Pikrat krystallisiert zunächst (aus alkoholischer Lösung). — Flüssig. Siedep.: $308-310^\circ$; spec. Gew. = 1,0761 bei 0° . Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. — Pikrat $C_{14}H_{14}O.C_6H_5N_3O_7$. Schmelzp.: $66-67^\circ$.

Oxim $C_{14}H_{15}NO = C_3H_7.C(N.OH).C_{10}H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 140° (ROUSSET).

4. β -Isopropylnaphtylketon $(CH_3)_2.CH.CO.C_{10}H_7$. *B.* Siehe α -Isopropylnaphtylketon (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 68). — Flüssig. Siedep.: $312-314^\circ$; 176° bei 8 mm; spec. Gew. = 1,0617 bei 0° . Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Oxim $C_{14}H_{15}NO = C_3H_7.C(N.OH).C_{10}H_7$. Schmelzp.: $121-122^\circ$; Siedep.: $200-203^\circ$ bei 12 mm (R.).

Isopropyl- α -Oxynaphtylketon $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3)_2.CH.CO.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus Isobuttersäure, α -Naphthol und $ZnCl_2$ bei 180° (GOLDZWEIG, KAISER). — Krystalle. Schmelzpunkt: 78° .

5. Dimethyläthanoylnaphten $CH_3.CO.C_{10}H_6(CH_3)_2$. 3,6-Dimethyl-2-Acetyl-1,8-Naphtendiol $C_{14}H_{14}O_3 = (CH_3)_2.C_{10}H_8(OH)_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_{14}O_4$ (s. Acetylacetone Bd. I, 1025) mit Eisessig (COLLIE, *Soc.* 63, 127, 334). — Glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: $183-184^\circ$ (kor.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und in Alkalien. $FeCl_3$ erzeugt, in der alkoholischen Lösung, eine Purpurfärbung. Beim Erhitzen mit rauch. HJ auf 180° entsteht ein bei $210-215^\circ$ siedender Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$. Brom erzeugt ein bei $160-170^\circ$, unter Zersetzung, schmelzendes Dibromderivat $C_{14}H_{12}Br_2O_3$. — $Ba.C_{14}H_{12}O_3 + 3H_2O$. Niederschlag, löslich in Natron.

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_5 = C_{14}H_{12}O(C_2H_5O_2)_2$. Schmelzp.: $167-168^\circ$ (kor.) (COLLIE, *Soc.* 63, 335). Beim Glühen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht 2,3,6-Trimethylnaphtalin (?) (Schmelzp.: $92-93^\circ$; Siedep.: $263-264^\circ$ kor.).

4. Ketone $C_{15}H_{16}O$.

1. α -Isobutylnaphtylketon $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, aus Naphtalin, gelöst in CS_2 , $AlCl_3$ und Isovalerylchlorid (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 69). Man

stellt die Pikrate dar; das β -Pikrat scheidet sich zunächst aus. — Flüssig. Siedep.: 319—321°; 180—182° bei 9 mm. Spec. Gew. = 1,059 bei 21°.

Oxim $C_{15}H_{17}NO = C_4H_9 \cdot C(N.OH) \cdot C_{10}H_7$. Zähflüssig. Siedep.: 200—205° bei 10 mm (R.).

2. β -*Isobutylnaphtylketon* $(CH_2)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. B. Siehe α -Isobutylnaphtylketon (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 70). — Flüssig. Siedep.: 323—325°; 182—183° bei 7 mm. Spec. Gew. = 1,050 bei 0°. — Pikrat $C_{15}H_{16}O \cdot C_6H_5N_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 87°.

Oxim $C_{15}H_{17}NO = C_4H_9 \cdot C(N.OH) \cdot C_{10}H_7$. Schmelzp.: 99°; Siedep.: 208—210° bei 10 mm (R.).

3. *2,4-Dimethyl-1-Phenomethylencyclohexenon (6)*, *3,5-Dimethyl-6-Benzyliden- Δ_2 -Keto-R-Hexen* $C_6H_5 \cdot CH : C \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C \cdot CH_3$. B. Bei 24stündigem Stehen von 2,4-Dimethyl-1-Cyclohexenon (s. Bd. I, 1012), gelöst in wenig Alkohol, mit 1 Mol. Benzaldehyd und einer Spur Natriumäthylat (GARELLI, *G.* 23 [1] 572). Man schüttelt 5 g 2,4-Dimethylcyclohexenon(6) mit 5 g Benzaldehyd und 100 g Natronlauge (von 30%), versetzt mit 20 g Alkohol und lässt einige Tage stehen (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 118). — Glänzende Blättchen und Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 .

Oxim $C_{15}H_{17}NO$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 133—134° (GARELLI). Schwer löslich in Ligroin. Unlöslich in Alkalien.

4. *2-Methyl-4-Phenoäthencyclohexenon (6)*, *Methyl-5-Styro-1-Cyclohexenon (3)* $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot C(CH_3) \end{array} \right\rangle CH$. B. Bei 8stündigem Kochen von 14 g Styridendiacetessigester mit 6 g KOH und 1500 ccm Wasser (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 92). — Schmelzp.: 56°. Siedep.: 243° bei 10 mm. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Ligroin.

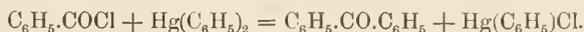
Oxim $C_{15}H_{17}NO = C_{15}H_{16} : N.OH$. Schmelzp.: 176—177° (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 93). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

G. Ketone $C_nH_{2n-16}O = (C_nH_{2n-7})_2CO$.

Die Ketone $C_nH_{2n-16}O$ entstehen:

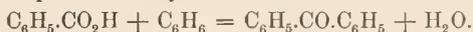
1. Durch Glühen der Calciumsalze der Säuren $C_nH_{2n-8}O$.

2. Aus einem Säurechlorid und einem Metallradikal:

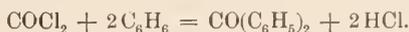


3. Beim Behandeln eines Gemenges aus einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} und einem Säurechlorid $C_nH_{2n-7}OCl$ mit $AlCl_3$. Um nach diesem Verfahren p-Ketone darzustellen, trägt man (1 Thl.) $AlCl_3$ in CS_2 ein und gießt allmählich ein flüssiges Gemisch aus dem Kohlenwasserstoff, (1 Thl.) Säurechlorid und nöthigenfalls CS_2 hinzu, indem man jedesmal wartet, bis die Entwicklung von HCl nachgelassen hat. Dann tröpfelt man allmählich Wasser hinzu, schüttelt um und destillirt mit Wasserdampf. Vom Rückstande gießt man die wässrige Lösung ab, versetzt den Rückstand mit verdünntem HCl und destillirt wieder mit Wasser. Das zurückgebliebene Keton wird entwässert und fraktionirt (ELBS, *J. pr.* [2] 33, 181).

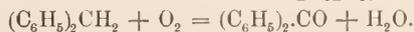
4. Beim Erhitzen eines Gemenges von aromatischer Säure und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit Phosphorsäureanhydrid:



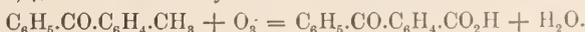
5. Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} , in Gegenwart von Chloraluminium:



6. Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-14} :



Die Ketone $C_nH_{2n-16}O$ verbinden sich nicht mit Alkalidisulfiten. Gegen Natriumamalgam verhalten sie sich wie die Ketone $C_nH_{2n-8}O$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden sie zu Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} reducirt. Ketone, welche eine Seitenkette haben, gehen bei der Oxydation leicht in eine Säure über:



Die Ketone $C_nH_{2n-16}O$ mit zwei Methylgruppen, beide in der *o*-Stellung zum CO, liefern mit NH_3O keine Ketoxime, sondern nur deren Umsetzungsprodukte (d. i. die isomeren Säureamide). Das Keton $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_2$ verbindet sich überhaupt nicht mit NH_3O (SMITH, *B.* 24, 4058).

Oxyketone $C_nH_{2n-15}O(OH)$ entstehen aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ durch den polymerisierenden Einfluß von Cyankalium. $2C_6H_5.CHO = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. Diese Oxyketone enthalten das Hydroxyl in der Seitenkette.

Durch Einwirkung der Säurechloride $C_nH_{2n-7}O.Cl$ auf Phenole $C_nH_{2n-6}O$ (in Gegenwart von Zink) entstehen Oxyketone, welche das Hydroxyl im Kern enthalten. $C_6H_5.COCl + C_6H_5.OH = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH + HCl$. (Der Eintritt des Benzoyls $C_6H_5.CO$ erfolgt an der *p*-Stelle im Phenol. Diese Oxyketone werden auch erhalten durch Behandeln von Aminoketonen (mit der Aminogruppe im Kern) mit salpetriger Säure.

Dioxyketone sind dargestellt worden:

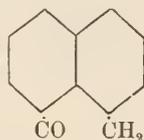
1. Durch Behandeln zweiatomiger Phenole mit Säurechloriden und $ZnCl_2$. $C_6H_4(OC_7H_5O)_2 + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO.C_6H_3(O.C_7H_5O)_2 + HCl$.

2. Durch Behandeln von Phenolen (auch mehrwertigen) mit Oxsäuren und $SnCl_4$ (oder $ZnCl_2$). $C_6H_5.OH + OH.C_6H_4.CO_2H = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4(OH) + H_2O$. (Der Eintritt der Gruppe $OH.C_6H_4.CO$ erfolgt an der *p*-Stelle des Phenols.) $C_6H_4(OH)_2 + OH.C_6H_4.CO_2H = (OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4(OH) + H_2O$.

3. Durch Behandeln von Diaminoketonen mit salpetriger Säure.

Oxyketone werden, durch Erwärmen mit konc. Schwefelsäure, in Phenole (resp. deren Sulfonsäuren) und Oxsäuren zerlegt, und zwar geht das hydroxylärmste Radikal in die Säure ein (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 368). $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.OH + H_2O = (OH)_2.C_6H_4 + CO_2.H.C_6H_4.OH$. *o,o*-Dioxyketone liefern aber dabei Anhydride $OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH = C_{18}H_{16}O_2 + H_2O$.

I. Aethyllyonnaphten (1,8), Acenaphtenon $C_{12}H_8O =$



. *B.* Beim Ein-

tragen von Zinkstaub in eine siedende Eisessiglösung von Acenaphtenchinon $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix}$

(GRAEBE, GFELLER, *A.* 276, 12). Bei kurzem Kochen von Acenaphtylenglykol $C_{12}H_{10}O_2$ mit konc. HCl (GRÄBE, JEQUIER, *A.* 290, 197). Bei allmählichem Eintragen von 1,5—1,8 Thln. Zinkstaub in eine heiße Lösung von 1 Thl. Acenaphtenchinon in 4 Thln. Eisessig (G., J.). Beim Behandeln von Dichloracenaphtenchinon mit Zinkstaub und Eisessig (G., J.). — Nadeln. Schmelzp.: 121° (kor.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit wässriger Natronlauge, an der Luft, entsteht Naphtalsäure; mit alkoholischem Kali (oder mit Acetylchlorid) entsteht der Biacenaphtylidenon. Geht, durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, in Acenaphtylen über. Bei längerem Kochen mit Natronlauge resultirt Naphtalsäure. Mit Benzaldehyd (+ etwas Natronlauge) wird Benzylidenacetophenon gebildet. — Pikrat $C_{12}H_8O.C_6H_8N_8O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 113° . Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Oxim $C_{12}H_9NO = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown \dot{C}:N.OH \end{matrix}$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 175° (G., G.).

1,1-Dichloracenaphtenon $C_{12}H_6Cl_2O = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CCl_2 \\ \diagdown \dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 1 Acenaphtenchinon mit 4 Thln. Toluol und (1 Mol.) PCl_5 (GRAEBE, JEQUIER, *A.* 290, 198). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: $146,5^\circ$. Wenig löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird Acenaphtenchinon regenerirt. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Acenaphtenon.

1-Bromacenaphtenon $C_{12}H_7BrO = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CHBr \\ \diagdown \dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Acenaphtenon und (1 Mol.) Brom in CS_2 (GRAEBE, JEQUIER, *A.* 290, 201). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 112° . Verliert, schon beim Erwärmen mit verd. Natronlauge, alles Brom.

2. Diphenylmethanon, Benzophenon $C_{18}H_{16}O = (C_6H_5)_2.CO$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Calciumbenzoat (PELIGOT, *A.* 12, 41; CHANCEL, *A.* 72, 279). Aus Benzoylchlorid mit Quecksilberphenyl bei 150° (OTTO, *B.* 3, 197). Beim Erhitzen von Benzoyl-

chlorid mit Benzol und etwas Zink auf 180—200° entsteht eine kleine Menge Benzophenon (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1243). Mehr Benzophenon entsteht aus Benzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 510). Aus Benzoësäure, Benzol und P_2O_5 bei 180—200° (KOLLARITS, MERZ, *Z.* 1871, 705; *B.* 6, 538). Aus Benzol und CO_2Cl_2 bei Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 518). Bei der Oxydation von Diphenylmethan (ZINCKE, *A.* 159, 377). Beim Erhitzen von Thionyl-1-Aminoäthylphen, im Rohr, auf 200° und Destillation des Produktes mit Natronlauge (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2167). — *D.* Man destillirt Calciumbenzoat, fraktionirt das Destillat und fängt das bei 190—210° Siedende gesondert auf. Dieser Antheil wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. — Man leitet Chlorkohlenoxydgas durch Benzol, dem etwas festes Chloraluminium zugesetzt ist, oder man sättigt Benzol mit $COCl_2$, in der Kälte, und giebt, in kleinen Antheilen, Chloraluminium hinzu (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* 10, 1854). — Grofse, rhombische (WICKEL, *J.* 1884, 464; 1885, 1642) Prismen. Schmelzpt.: 48—48,5° (LINNEMANN, *A.* 133, 4). Siedep.: 170° bei 15 mm (ANGELBIS, ANSCHÜTZ, *B.* 17, 165); 296—297° (FR., CR., *A.*); 305° (i. D.) (ZINCKE). Siedepunkte (CRAFTS, *Bl.* 39, 282):

303,7° bei 723,05 mm	304,7° bei 738,52 mm	305,7° bei 754,03 mm
303,9° „ 726,29 „	304,9° „ 741,60 „	305,9° „ 757,17 „
304,1° „ 729,33 „	305,1° „ 744,69 „	306,1° „ 760,32 „
304,3° „ 732,38 „	305,3° „ 747,79 „	306,3° „ 763,48 „
304,5° „ 735,45 „	305,5° „ 750,91 „	306,4° „ 765,06 „

Molekular-Verbrennungswärme = 1557,556 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 357). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* 27, 2106. Brechungsvermögen: EYKMAN, *R.* 14, 189. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Durchleiten von Benzophenondämpfen durch ein hellroth glühendes Rohr entstehen: Benzol, Biphenyl, p-Diphenylbenzol, CO und Wasserstoff; bei Weißgluth entstehen fast nur CO und Wasserstoff (BARBIER, ROUX, *Bl.* 46, 270). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalikalk auf 260°, in Benzol und Benzoësäure (CHANCEL). Verbindet sich nicht mit Ammoniak (PAULY, *A.* 187, 199). Mit alkoholischem $(NH_4)HS$ entsteht das Merkaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$. P_2S_5 erzeugt bei 100° das Merkaptan $C_{26}H_{20}S_2$ und bei 140° die Verbindung $C_{26}H_{20}S_5P_2$ (s. Bd. II, S. 1105). Beim Erhitzen mit P_2S_5 und Benzol entsteht Thiobenzophenon. Wird von Natriumamalgam zu Diphenylmethanol $C_{18}H_{12}O$ reducirt. Ebenso durch Erhitzen mit Zinkäthyl und Zerlegen des Produktes durch Wasser (DELACRE, *Privatmitth.*). Erwärmt man mit einem Gemisch aus Methyljodid und Kupferzink (und giebt dann Wasser hinzu), so resultirt Benzpinakon $(C_6H_5)_2C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ (DELACRE). Auch beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 310° entsteht Diphenylmethanol (KERP, *B.* 28, 1477). Mit Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, entsteht zunächst Benzpinakon, dann α -Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ und bei langer Einwirkung noch viel β -Benzpinakolin (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1396). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Diphenylmethan gebildet (GRAEBE, *B.* 8, 1624). Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, neben Tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen beim Glühen von Benzophenon mit Zinkstaub (STÄDEL, *A.* 194, 307). Beim Erhitzen von Benzophenon mit Ammoniumformiat auf 220° wird Formylbenzhydrylamin $(C_6H_5)_2CH.NH.CHO$ gebildet. PCl_5 erzeugt das Chlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$. Brom wirkt erst in höherer Temperatur und dann substituierend ein. Beim Nitriren entstehen 3,3', 2,2', 2,3'-Dinitrobenzophenon. Mit Brombenzol, Natrium und Aether entstehen Triphenylcarbinol und wenig Benzoësäure. Benzophenon verbindet sich mit Vitriolöl zu einer Disulfonsäure und mit rauchender Schwefelsäure zu dem Sulfon $SO_2.(C_6H_5)_2.CO$. Aus Benzophenon, Bernsteinester und Natriumäthylat entsteht Diphenylitakonsäureester und ebenso mit Brenzweinsäureester (+ C_2H_5ONa) α -Methyl- γ -Diphenylitakonsäureester. — $C_{18}H_{12}O$. $HgCl_2$. Lange Nadeln. Schmelzpt.: 81° (VOLHARD, *A.* 267, 185). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(Na.C_{18}H_{12}O)_2$. Dunkelblaue Krystalle, erhalten durch mehrtägliches Stehen einer Lösung von Benzophenon in absol. Aether mit Natrium (BECKMANN, PAUL, *A.* 266, 6). Wird durch Wasser sofort zerlegt in Benzophenon, Benzhydrol und Benzpinakon. Absorbirt CO_2 ; die Verbindung wird durch Wasser in Benzophenon und Benzilsäure zerlegt.

Allotropes Benzophenon. Entsteht, unter nicht sicher festgestellten Bedingungen, bei der Oxydation von Diphenylmethan und bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und essigsäurem Calcium (ZINCKE, *A.* 159, 377). Bei der Destillation von Benzophenon (Schmelzpt.: 48—49°) (R. MEYER, *B.* 22, 550; TANATAR, *Z.* 24, 621). — Grofse, monokline Krystalle. Schmelzpt.: 26—26,5°. Siedet bei derselben Temperatur wie das gewöhnliche Benzophenon. Molekulare Wärmetönung beim Uebergang der monoklinen Form in die rhombische: TANATAR, *Z.* 24, 624. Geht, durch Berührung mit gewöhnlichem Benzophenon, in die letztere Modifikation über. Leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten ein Oel, das nur nach längerem

Stehen oder durch Berührung mit einem Krystalle Benzophenon fest wird. Liefert das selbe Oxim, wie das Benzophenon vom Schmelzp. 48—49°. Lässt sich unverändert aufbewahren.

Diphenylmethylenäthylendisulfid $C_{15}H_{14}S_2 = (C_6H_5)_2.C \begin{matrix} \diagup \\ S \\ \diagdown \end{matrix} C_2H_5$. *B.* Aus Benzophenon und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1477). — Lange, breite Tafeln aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 106°.

Benzophenonphenylmerkaptol $C_{25}H_{20}S_2 = (C_6H_5)_2.C(S.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein erwärmtes und mit wenig $ZnCl_2$ versetztes Gemisch aus 1 Mol. Benzophenon und 2 Mol. Thiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 888). — Kurze, glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylmethylen-thioglykolsäure $C_{17}H_{16}S_2O_4 = (C_6H_5)_2.C(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus Benzophenon, Thioglykolsäure und etwas $ZnCl_2$ (BONGARTZ, *B.* 21, 483). — Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmilzt bei 175—176°, unter Verlust von CO_2 und CH_4 .SH.

Chlorbenzophenon $C_{13}H_9ClO = C_6H_4Cl.CO.C_6H_5$. a. o-Chlorderivat. *B.* Aus o-Chlorbenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (OVERTON, *B.* 26, 29). — Oel. Siedet gegen 330°.

b. m-Chlorderivat. *B.* Aus m-Chlorbenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (HANTZSCH, *B.* 24, 57). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 82—83°. Schwer löslich in Alkohol.

c. p-Derivat. *B.* Aus Chlorbenzol, Benzoësäure und P_2O_5 bei 180—200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 547). Aus (20 g) Benzoylchlorid mit (15 g) Chlorbenzol und $AlCl_3$ (WEGERHOFF, *A.* 252, 6). Aus p-Chlorbenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (DEMUTH, DITTRICH, *B.* 23, 3609). — Breite Nadeln (aus Aether-Alkohol); Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 75.5—76° (K., M.); 77—78° (W.). Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Aether, wenig in kaltem Weingeist und in Ligroin.

4,4-Dichlorbenzophenon $C_{13}H_8Cl_2O = CO(C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus p-Chlorbenzoylchlorid, C_6H_5Cl (+ CS_2) und $AlCl_3$ (DITTRICH, *A.* 264, 175). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 144—145°.

Brombenzophenon $C_{13}H_9BrO = C_6H_4Br.CO.C_6H_5$. a. o-Bromderivat. *B.* Aus o-Brombenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (CATHART, V. MEYER, *B.* 25, 1498). — Krystalle. Schmelzp.: 42°. Liefert mit $NH_3O.HCl$ Brombenzophenonoxim; mit NH_3O (und Kali) entsteht Phenylindoxazen $C_{18}H_9NO$.

b. m-Brombenzophenon. *B.* Aus Brombenzol, Benzoësäure und P_2O_5 bei 180 bis 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 447). Aus m-Brombenzoylchlorid, C_6H_6 und $AlCl_3$ (KOTTENHAHN, *A.* 264, 170). — Nadeln. Schmelzp.: 81,5° (K., M.); 77° (KTTN.). Destilliert unzersetzt.

s-Dibrombenzophenon $C_{13}H_8Br_2O = CO(C_6H_4Br)_2$. a. m-Derivat. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 150° von (10 g) Benzophenon mit (18 g) Brom, etwas Jod und (4 ccm) Wasser (DEMUTH, DITTRICH, *B.* 23, 3614). — Breite, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

b. p-Derivat. *B.* Aus p-Brombenzoylchlorid, Brombenzol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (HOFFMANN, *A.* 264, 163; SCHÖPF, *B.* 24, 3768). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

c. op-Derivat. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen von 1 Thl. o-Brombenzoylchlorid, 1 Thl. Brombenzol und 2 Thln. CS_2 mit $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* 27, 1453). — Schmelzp.: 51—52°. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entsteht p-Bromphenylindoxazen $C_{13}H_8BrNO$.

Oxim $C_{13}H_9Br_2NO = C_{13}H_8Br_2.N.OH$. Schmelzp.: 140—142° (HEIDENREICH, *B.* 27, 1454).

Gebromtes Benzophenon $C_6H_5Br_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzophenon mit Brom auf 150° (LINNEMANN, *A.* 133, 5). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125°.

Jodbenzophenon $C_{13}H_9JO = C_6H_5.CO.C_6H_4J$. a. o-Jodderivat. Langsam erstarrendes Oel (WACHTER, *B.* 26, 1745).

b. p-Jodderivat. *B.* Aus p-Jodbenzoylchlorid, Benzol (+ CS_2) und HOFFMANN, *A.* 264, 167). — Schmelzp.: 102—103°.

s-p-Dijodbenzophenon $C_{13}H_8J_2O = CO(C_6H_4J)_2$. *B.* Aus p-Jodbenzoylchlorid, C_6H_5J (+ CS_2) und $AlCl_3$ (HOFFMANN). — Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 233 bis 234°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

p-Dicyanbenzophenon $C_{15}H_8N_2O = CO(C_6H_4.CN)_2$. *B.* Bei der trockenen Destillation von p-cyanbenzoësaurem Calcium (BRÖMME, *B.* 20, 521). — Warzen. Schmelzp.: 204,5°. Sublimiert unzersetzt. Etwas löslich in Ligroin und in heißem Wasser, sehr leicht

in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in CS_2 . Geht, durch Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzophenon-p-Dicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_6$ über. Verbindet sich mit drei Molekülen Phenylhydrazin.

Nitrobenzophenon $C_{13}H_9NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)$. a. o-Derivat. *B.* Beim Eintropfen einer Lösung von 28–30 g CrO_3 in 300 g Eisessig in eine kochende Lösung von 10 g o-Nitrodiphenylmethan $C_6H_4(NO_2)CH_2 \cdot C_6H_5$ in 20 g Eisessig (ΓΕΙΟΥ, ΚΩΝΙΟΣ, *B.* 18, 2403). Man destillirt den meisten Eisessig ab, neutralisirt den Rückstand mit NH_3 , kocht den hierbei entstehenden Niederschlag mit Soda aus und krystallirt ihn aus Alkohol um. — Krystalle. Schmelzp.: 105°. Ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol. Beim Nitriren entstehen 2,2¹-, 2,3¹- und 2,4¹-Dinitrobenzophenon.

b. m-Derivat. *B.* Beim Kochen von m-Nitrodiphenylmethan mit Chromsäuregemisch (BECKER, *B.* 15, 2090). Beim Eintragen von 10 Thln. $AlCl_3$ in eine Lösung von 5 g m-Nitrobenzoylchlorid in 4–5 Thln. reinem Benzol (ΓΕΙΟΥ, ΚΩΝΙΟΣ, *B.* 18, 2401). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94–95° (G., K.). Beim Nitriren entstehen 3,3¹-, 2,3¹- wenig 3,4¹-Dinitrobenzophenon.

c. p-Derivat. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer eisessigsäuren Lösung von p-Nitrodiphenylmethan mit der theoretischen Menge CrO_3 (BASLER, *B.* 16, 2717). — Kleine Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 138°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in Ligroin und CS_2 , ziemlich leicht in Benzol. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit $Sn + HCl$, in p-Aminodiphenylmethan um. Beim Nitriren entstehen 3,4¹-, 2,4¹- und 4,4¹-Dinitrobenzophenon.

Dinitrobenzophenon $C_{13}H_8N_2O_5 = [C_6H_4(NO_2)]_2 \cdot CO$. *B.* Beim Auflösen von Benzophenon in rauchender Salpetersäure (CHANCEL, LAURENT, *J.* 1847/48, 667) entsteht γ - und in viel größerer Menge β -Dinitrobenzophenon (STÄDEL, *A.* 194, 349). Ebenso beim Behandeln von Benzhydrol ($C_6H_5)_2CH(OH)$ mit rauchender Salpetersäure (LINNEMANN, *A.* 133, 100; STÄDEL). Beim Oxydiren der beiden isomeren Dinitrodiphenylmethane (Schmelzpunkt: 183° und 118°) mit Chromsäure entstehen α - und δ -Dinitrobenzophenon (DOER, *B.* 5, 797; STÄDEL, *B.* 23, 2579).

2,2¹-(γ' -)Derivat. *B.* Entsteht, neben 2,3¹- und 2,4¹-Dinitrophenon beim Eintragen von (1 Thl.) 2-Nitrobenzophenon in (2 Thle.) HNO_3 (spec. Gew. = 1,53) (STÄDEL, *B.* 27, 2110; *A.* 283, 166). Man trennt die Verbindungen durch fraktionirte Krystallisation aus Toluol: erst scheidet sich 2,2¹-Derivat, dann das 2,3¹-Derivat, und zuletzt das 2,4-Derivat aus. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 188°.

2,3¹-(ϵ -)Derivat. *B.* Entsteht, neben dem 2,2¹-Derivat, bei Nitriren von 2-Nitrobenzophenon und in kleinen Mengen beim Nitriren von 3-Nitrobenzophenon (STÄDEL, *B.* 27, 2110). Entsteht, neben zwei Isomeren, beim Nitriren von Benzophenon (STÄDEL, *A.* 283, 164). Man trennt die drei Verbindungen durch fraktionirte Krystallisation aus Toluol. Zuerst scheidet sich das 2,2¹-Dinitrobenzophenon aus; die beiden anderen werden durch Auslesen getrennt. — Glänzende, rhombische Säulen (aus Toluol). Schmelzp.: 126°.

2,4¹-(δ -)Dinitrobenzophenon. *B.* Bei der Oxydation von β -Dinitrodiphenylmethan (Schmelzp.: 118°) durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig (STÄDEL, *B.* 24, 2578; *A.* 283, 167). Beim Nitriren von 4-Nitrobenzophenon (STÄDEL, *B.* 27, 2110). — Krystalle. Schmelzpunkt: 196–197°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol.

3,3¹-(β -)Dinitrobenzophenon. *B.* Durch Oxydation von 3,3¹-Dinitrodiphenylmethan mit CrO_3 (+ Eisessig) (GATTERMANN, RÜDT, *B.* 27, 2296). Entsteht, neben dem 2,3¹-Derivat und wenig 3,4¹-Derivat, beim Eintragen von 3-Nitrobenzophenon in (2 Thle.) HNO_3 (spec. Gew. 1,53) (STÄDEL, *B.* 27, 2110; *A.* 283, 167). — Breite Tafeln. Schmelzpunkt: 148–149°.

3,4¹-Derivat. *B.* Entsteht, neben 3,3¹- und 2,3¹-Dinitrobenzophenon, beim Eintragen von (1 Thl.) 3-Nitrobenzophenon in (2 Thle.) HNO_3 (spec. Gew. = 1,53) (STÄDEL, *B.* 27, 2110; *A.* 283, 167). Beim Nitriren von 4-Nitrobenzophenon (St.). Bei 4–5stündigem Kochen von 4 g 3,4¹-Dinitrodiphenylmethan mit 8 g CrO_3 , gelöst in Eisessig (GATTERMANN, RÜDT, *B.* 27, 2294). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 175° (G., R.); 172 (St.).

4,4¹-(α -)Dinitrobenzophenon. *D.* Man trägt Benzophenon in (8–10 Thle.) abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, erwärmt auf 60° und hält die Lösung einige Stunden bei dieser Temperatur. Dann fällt man mit Wasser, wäscht den Niederschlag und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Erst krystallisiren Nadeln von α -Dinitrobenzophenon, dann Blättchen der β -Modifikation (STÄDEL). Bequemer erfolgt die Darstellung durch Oxydation von α -Dinitrodiphenylmethan (Schmelzp.: 183°) mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig (STÄDEL, SAUER, *B.* 11, 1747). Beim Nitriren von 4-Nitrobenzophenon (STÄDEL, *B.* 27, 2110). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 189–190° (St.).

Tetranitrobenzophenon $C_{15}H_6N_4O_8 = C_{15}H_6(NO_2)_4O$. *B.* Beim Erhitzen von Tetranitrodiphenylmethan $C_{15}H_8(NO_2)_4$ mit CrO_3 und Eisessig (STRÄDEL, *A.* 218, 341). — Sehr kleine Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 225°. Sehr schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol. Wird von salzsaurem Zinnchlorid in Diaminoakridon $C_{18}H_{11}N_3O$ übergeführt.

p-Brom-m-Nitrobenzophenon $C_{13}H_8BrNO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4Br(NO_2)$. *B.* Aus (14 g) p-Brom-m-Benzoylchlorid, gelöst in (50–60 g) Benzol, und (40 g) $AlCl_3$ (SCHÖPFF, *B.* 24, 3771). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112–113°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, leicht in Eisessig, schwer in Ligroin.

Di-p-Brom-m-Nitrobenzophenon $C_{13}H_7Br_2NO_3 = C_6H_4Br.CO.C_6H_3Br(NO_2)$. *B.* Aus (26 g) p-Brom-m-Nitrobenzoylchlorid, gelöst in CS_2 , mit (17 g) C_6H_5Br und (45 g) $AlCl_3$ (SCHÖPFF, *B.* 24, 3772). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°.

Di-p-Brom-Di-m-Nitrobenzophenon $C_{13}H_6Br_2N_2O_5 = [C_6H_5Br(NO_2)]_2CO$. *B.* Aus s-Di-p-Brombenzophenon und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) in der Kälte (SCHÖPFF, *B.* 24, 3774). — Nadeln. Schmelzp.: 152–153°.

Aminobenzophenon, Benzoylanilin $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2)$. *a. o-Derivat.* *B.* Man versetzt eine Lösung von 20 g o-Nitrobenzophenon in 400 ccm absolutem Alkohol mit Zinn und dann mit 45 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,19), kocht $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang, verdünnt dann mit Wasser und füllt mit Natron (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2403; GABRIEL, STELZNER, *B.* 29, 1303). Beim Eintragen eines Gemisches aus 10 g feuchtem o-Benzoylbenzoesäureamid und 30 ccm Natronlauge (von 10%) in NaBrO (15 g NaOH, 100 ccm H_2O , 15 g Brom) bei höchstens 8° (GRAEBE, ULLMANN, *A.* 291, 13). Man kocht die filtrirte Lösung mit Alkohol. — Hellgelbe Blättchen oder derbe, glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105–106°. Wird von Natriumamalgam in Aminobenzhydrol umgewandelt. Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 195° entsteht 4-Phenylcbinazonon $C_{14}H_{10}N_2O$. $NH_3.O.HCl$ erzeugt bei 140° Benzenylphenylamidin. Liefert, mit Paraldehyd und verdünnter H_2SO_4 , Phenylchinaldylketon $C_{10}H_8N.CO.C_6H_5$. Mit Aceton und Kalilauge entsteht Phenylchinaldin $C_{11}H_9N$. Zerfällt, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ und wenig Wasser auf 200°, in Anilin und Benzoësäure (KÖNIGS, NEF, *B.* 19, 2431). Beim Erhitzen mit PbO auf 320° entsteht Akridon $C_{13}H_{11}NO$. Mit HNO_3 entstehen Oxybenzophenon und Fluorenon $C_{13}H_8O$. Beim Behandeln mit HNO_3 und Eintragen des Produktes in Na_2SO_3 -Lösung entstehen Iz-2,3-Oxyphenylindazol $C_{13}H_{10}N_2O$ und dann Iz-3-Phenylindazol. Das Hydrochlorid zerfällt bei 130° in HCl , H_2O und Anhydrodiaminobenzophenon. Mit PCl_5 entsteht wenig Akridin. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 179–180°, unter Abspaltung von HCl .

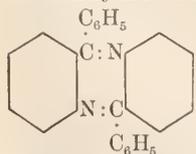
o-Acetaminobenzophenon $C_{15}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_5O).C_6H_4.CO.C_6H_5$. Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 72° (AUWERS, MEYENBURG, *B.* 24, 2384); 88,5 bis 89° (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3081). Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 170° 2-Methyl-4-Phenylchinazolin $C_{16}H_{12}N_2$.

o-Propionaminobenzophenon $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CH_3$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 78,5° (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3085). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 170° 2-Aethyl-4-Phenylchinazolin $C_{16}H_{14}N_2$.

o-Butyraminobenzophenon $C_{17}H_{17}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO.C_3H_7$. Kleine Rhomben (aus Alkohol). Schmelzp.: 56° (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3087). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

o-Benzaminobenzophenon $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 80,5° (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3090). — Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol und Benzol.

Anhydro-di-o-Aminobenzophenon, Diphenylphenhomazin $C_{22}H_{18}N_2 =$



B. Bei langsamem Erhitzen von salzsaurem o-Aminobenzophenon

auf 130° (SONDHEIMER, *B.* 29, 1273). Man löst das Produkt in Aether und wäscht den ätherischen Auszug mit verd. HCl . — Gelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 190°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Ligroin und in verd. Säuren. Beständig gegen Alkalien. Wird von konc. HCl bei 160° in o-Aminobenzophenon zurückverwandelt.

b. m-Derivat. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzophenon mit salzsaurem Zinnchlorür (ΓΕΙΟΥ, ΚΩΝΙΟΣ, *B.* 18, 2401). Man verjagt den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 87° . Schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 187° .

c. p-Derivat. *B.* Beim Kochen von Phthalylbenzoesäure mit alkoholischem Kali (DÖBNER, *A.* 210, 268). $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NH_2) + C_6H_4(CO_2H)_2$. Durch Reduktion von p-Nitrotriphenylcarbinol mit Zinn und Eisessig (BAEYER, LÖHR, *B.* 23, 1626). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 124° . Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Geht, beim Schmelzen mit $ZnCl_2$, in Benzophenylnitrid $C_{13}H_9N$ über.

Giebt, beim Erwärmen mit (1 Mol.) PCl_5 , eine zähe Flüssigkeit $C_6H_5 \cdot CCl \begin{matrix} \leftarrow C_6H_4 \\ \leftarrow NH \end{matrix}$ (?), aus der beim Versetzen mit Anilin und Schwefelsäure, unter heftiger Reaktion, Diaminotriphenylcarbinol $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot OH$ resultirt.

Salze und Derivate. DÖBNER. — $(C_{13}H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{11}NO)_2 \cdot H_2SO_4$. Lange Nadeln; ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

Dimethylaminobenzophenon, Benzoyldimethylanilin $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. a. α -Verbindung. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle von Benzoesäure und Dimethylanilin mit P_2O_5 auf $180-200^{\circ}$ (O. FISCHER, *A.* 206, 88). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: $38-39^{\circ}$; Siedep.: $330-340^{\circ}$. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., weniger leicht in Ligroin. Bildet mit Säuren ziemlich unbeständige Salze.

b. p-Verbindung. *B.* Beim Erhitzen von Malachitgrün mit konzentrierter Salzsäure auf 180° (DÖBNER, *A.* 217, 257). $[N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4]_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot OH = C_{15}H_{15}NO + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$. — Große Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 90° . Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem Alkohol und in Aether. Sehr schwache Base, wird aus der Lösung in konzentrierten Mineralsäuren durch Wasser gefällt. Verbindet sich mit CH_3J zu Trimethylaminobenzophenonjodid.

Jodmethylat (Trimethylaminobenzophenonjodid) $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH_3J$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon, Holzgeist und Methyljodid bei 100° (DÖBNER, *A.* 210, 269). — Das Jodmethylat bildet große, atlasglänzende Tafeln (aus heissem Wasser). Schmilzt bei 181° und zerfällt dabei in Methyljodid und p-Benzoyldimethylanilin. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodimethylaminobenzophenon $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von (7 g) Dimethylaminobenzophenon in verd. Salzsäure mit (2,15 g) $NaNO_2$ (E. BISCHOFF, *B.* 22, 339). — Oel. Schwache Base. Wird von Zinn und Salzsäure in Dimethylaminobenzophenon zurückverwandelt.

m-Nitro-p-Aminobenzophenon $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Aus p-Brom-m-Nitrobenzophenon und alkoholischem NH_3 bei 130° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3772). — Gelbe Nadelchen. Schmelzp.: 135° .

p-Brom-m-Nitro-p-Aminobenzophenon $C_{13}H_9BrN_2O_3 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Aus $C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_3Br(NO_2)$ und alkoholischem NH_3 bei 130° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3773). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° .

Dinitrodimethylaminobenzophenon $C_{15}H_{13}(NO_2)_2NO$. *B.* Beim Erwärmen von α -Dimethylaminobenzophenon mit rauchender Salpetersäure (O. FISCHER, *A.* 206, 90). — Warzen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 142° . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

m-Nitro-p-Aethylaminobenzophenon $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: $99-100^{\circ}$ (SCHÖPFF, *B.* 24, 3772).

Diäthylaminobenzophenon, Benzoyldiäthylanilin $C_{17}H_{19}NO = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Diäthylanilin, beim Erhitzen von Teträthylaminotriphenylcarbinol mit konzentrierter Salzsäure auf 180° (DÖBNER, *A.* 217, 265). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° . Schwer löslich in kaltem Alkohol.

m-Nitro-p-Anilinobenzophenon $C_{13}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 157° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3772).

p-Brom-m-Nitro-p-Anilinobenzophenon $C_{13}H_{13}BrN_2O_3 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 180° (SCHÖPFF).

s-Di-m-Nitro-Di-p-Anilinobenzophenon $C_{25}H_{18}N_4O_5 = (C_6H_3(NO_2))_2 \cdot NH(C_6H_5)_2 \cdot CO$. *B.* Aus $(C_6H_3Br \cdot NO_2)_2 \cdot CO$ und alkoholischem NH_3 bei 130° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3775). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 219° .

Acetaminobenzophenon $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_2H_5O)$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon und Acetylchlorid (DÖBNER, *A.* 210, 270). — Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 153°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Benzoylphenylurethan $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon und Chlorameisensäureester (D.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heissem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether und siedendem Eisessig.

Benzoylphenylthioharnstoff $C_{27}H_{20}N_2SO_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2 \cdot CS$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von p-Aminobenzophenon mit CS_2 und absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas Kali (D.). — Glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 166°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Aether, CS_2 , Benzol, leichter in Chloroform.

Benzoylaminobenzophenon $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon und Benzoylchlorid (D.). Aus Benzanilid, Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ (HROUN, *Soc.* 41, 133). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Phtalylbenzoanilid $C_{21}H_{13}NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_8H_4O_2$. *B.* Bei 10–12stündigem Erhitzen von 75 g Phtalanil $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C_6H_5$ mit 50 g Benzoylchlorid, unter zeitweiligem Zusatz von (1 g) Chlorzink (DÖBNER, *A.* 210, 267). Das Produkt wird aus Eisessig umkrystallisirt. — GroÙe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und in heissem Alkohol, reichlich in heissem Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Phtalsäure und Benzoanilin.

Benzoylphenylisonitril $C_{14}H_9NO = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NC$. *B.* Beim Kochen von 10 g p-Aminobenzophenon mit 8 g $CHCl_3$ und alkoholischem Kali (DÖBNER). Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und das Isonitril durch Aether ausgeschüttelt. — Seideglänzende Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Riecht (nur in der Wärme) widerlich. Schmelzp.: 118–119°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroin. Sehr beständig gegen Alkalien. Wird von Mineralsäuren in Ameisensäure und Benzoanilin gespalten.

Benzophenylnitril $C_{13}H_9N = C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. p-Aminobenzophenon mit 4–5 Thln. Chlorzink (DÖBNER, *A.* 210, 276). Die wässrige Lösung der Schmelze wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, durch Schütteln mit Salzsäure, von Aminobenzophenon befreit. — Glänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 118°. Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Indifferent.

Diaminobenzophenon $C_{18}H_{12}N_2O = (C_6H_4 \cdot NH_2)_2 \cdot CO$. *a.* (γ -2,2'-Diaminobenzophenon. *B.* Bei der Reduktion von (γ -2,2'-Dinitrobenzophenon mit $Sn + HCl$ (STÄDEL, *A.* 218, 349). — Hellgelbe, glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol); glänzende, gelbe Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 134–135° (STÄDEL, *A.* 283, 171). — $C_{13}H_{12}N_2O \cdot 2HCl$. Krystalle. Giebt an Wasser einen Theil der Säure ab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Akridin. Liefert, beim Erhitzen mit konc. HCl (oder $ZnCl_2$), Akridon. Salpetrige Säure erzeugt 2,2'-Dioxybenzophenon und Oxydiphenylenketon (Schmelzp.: 115°).

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = C_{13}H_8O(NH \cdot C_2H_5O)_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 165° (STÄDEL). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

b. 2,3'-Derivat. *B.* Bei der Reduktion von 2,3'-Dinitrobenzophenon mit $SnCl_2 + HCl$ (STÄDEL, *A.* 283, 173). — Goldgelbe, glänzende Täfelchen und Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 80°. — Das Hydrochlorid bildet gelbbraune, in Alkohol sehr leicht lösliche Täfelchen.

Das Diacetylderivat schmilzt bei 167° (STÄDEL).

c. 2,4'-Derivat. *B.* Bei der Reduktion von 2,4'-Dinitrobenzophenon mit $SnCl_2 + HCl$ (STÄDEL, *A.* 283, 171). — Glänzende, strohgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 128–129°. Leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = CO(C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5O)_2$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 128–129° unter Zersetzung (STÄDEL).

d. (β -)3,3'-Diaminobenzophenon. *B.* Bei der Reduktion von (β -)3,3'-Dinitrobenzophenon mit alkoholischem Schwefelammonium (CHANCEL, *A.* 72, 281) oder mit Zinn

und Salzsäure (STÄDEL, A. 194, 356; vgl. DOER, B. 5, 797; GATTERMANN, RÜDT, B. 27, 2296). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 170—171° (STÄDEL, A. 283, 170); 173—174° (G., R.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam zu Diaminobenzhydrol ($C_6H_4.NH_2)_2.CH.OH$ reducirt. — $C_{13}H_{12}N_2O \cdot 2HCl$. Tafeln. — $C_{13}H_{12}N_2O \cdot 2HCl.PtCl_4$ (CHANCEL).

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = [NH(C_2H_3O).C_6H_4]_2.CO$. Kleine Nadeln. Schmelzpt.: 226,5° (STÄDEL).

e. 3,4¹-Derivat $C_{13}H_{12}N_2O + H_2O$. B. Bei der Reduktion von 3,4¹-Dinitrobenzophenon mit $SnCl_2 + HCl$ (GATTERMANN, RÜDT, B. 27, 2294; STÄDEL, A. 283, 174). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 98—100°, und nach dem Entwässern bei 125—126°. Leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = CO(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. Nadelchen. Schmelzpt.: 218° (GATTERMANN, RÜDT).

f. p-(α)-4,4¹-Diaminobenzophenon. B. Aus 4,4¹-Dinitrobenzophenon mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, A. 218, 344). Bei der Reduktion (in alkoholischer Lösung) mit Zinkstaub und HCl entsteht ein krystallisirter Körper $C_{13}H_{12}N_2O_2$ (?). Bei längerem Kochen von p-Rosanilin oder Rosanilin mit HCl (WICHELHAUS, B. 19, 110; 22, 988). ($NH_2.C_6H_4)_2.C.OH = C_{13}H_{12}N_2O + C_6H_5.NH_2$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 237°. Etwas löslich in heissem Wasser, gar nicht in kaltem; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol. Geht, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Dioxymbenzophenon $C_{13}H_8(OH)_2O$ (Schmelzpt.: 210°) über. — $C_{13}H_{12}N_2O \cdot 2HCl$. Grofse, dicke Tafeln. — $C_{13}H_{12}N_2O \cdot 2HCl + 2SnCl_2$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Feine Nadelchen (aus Alkohol).

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = CO(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 235° (STÄDEL, A. 283, 170).

Tetranitrodiaminobenzophenon $C_{13}H_8N_6O_9 = CO[C_6H_3(NO_2)_2.NH_2]_2$. B. Beim Behandeln von $CH_2[C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3]_2$ oder $CO[C_6H_3(NO_2)_2.NH.CH_3]_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (ROMBURGH, R. 7, 234). — Kanariengelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 250—260°.

3,5-Tetranitrodimethyl-4-Diaminobenzophenon $C_{15}H_{12}N_6O_9 = CO[C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3]_2$. B. Beim Kochen von Hexanitrodimethylbenzophenon mit Phenol (ROMBURGH, R. 6, 370). Man fällt die Lösung mit Alkohol. — Goldglänzende, kleine Krystalle (aus heissem Phenol). Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. Schwer löslich in Lösungsmitteln. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) zu Tetranitrodiaminobenzophenon oxydirt.

3,5-Hexanitro-4-Dimethylaminobenzophenon $C_{15}H_{10}N_8O_{13} = CO[C_6H_3(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3]_2$. B. Beim Kochen von (1 Thl.) Tetramethyldiaminobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ROMBURGH, R. 6, 367). Beim Kochen von Tetramethyldiaminobenzophenon mit concentrirter Salpetersäure (BARTHER, B. 20, 1734, 3296). Beim Behandeln von $CH_2[C_6H_3(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3]_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (ROMBURGH, R. 7, 231). — Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich gegen 210°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; reichlich löslich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53). Wird, durch Kochen mit wässriger Potaschelösung, nicht verändert. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, Methylamin. Beim Kochen mit Phenol wird Tetranitrodimethyldiaminobenzophenon gebildet; ebenso beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 150—160° (B.).

Trimethyldiaminobenzophenon $C_{16}H_{18}N_2O = NH(CH_3).C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. B. Beim Kochen des Nitrosoderivats $C_{16}H_{17}N_3O_2$ (s. u.) mit konz. Salzsäure und Alkohol (HERZBERG, POLONOWSKY, B. 24, 3198). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 203—204°.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{17}N_3O_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(NO).CH_3$. B. Aus Tetramethyldiaminobenzophenon und HNO_2 bei 0° (HERZBERG, POLONOWSKY, B. 24, 3198; vgl. BISCHOFF, B. 21, 2452; 22, 337). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 182 bis 183°. Mäfsig löslich in warmem Alkohol u. s. w.

Acetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_{16}H_{17}N_2O.C_2H_3O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 145° (HERZBERG, POLONOWSKY). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetramethyldiaminobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2O = CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. B. Man sättigt Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur mit der theoretischen Menge $COCl_2$, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (MICHLER, B. 9, 716, 1900). Beim Kochen von Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol mit HCl (WICHELHAUS, B. 19, 109). $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_3.C.OH = C_{17}H_{20}N_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2$. — Silberglänzende Blättchen. Schmelzpt.: 172—172,5° (FEHRMANN, B. 20, 2845); 174° (kor.) (GRAEBE, B. 20, 3262). Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Lösungs- und Neutralisationswärme: FOURNIER, Bl. [3] 7, 657. Geht, durch Erhitzen mit NH_4Cl

und $ZnCl_2$, auf 150° in salzsaures Auramin $C_{17}H_{21}N_3.HCl$ über. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin entsteht Phenylauramin. Liefert mit salpetriger Säure Nitrosotrimethyldiaminobenzophenon. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Tetramethyldiaminodiphenylmethan. Mit rauchender Salpetersäure entsteht $CO[C_6H_4(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3]_2$. — $C_{17}H_{20}N_2O$. 2HCl. Wird, durch Einleiten von HCl in eine Benzollösung von $C_{17}H_{20}N_2O$, als käsiger Niederschlag erhalten, der an Wasser alle Salzsäure abgibt (F.). — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber, flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag (F.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{20}N_2O.C_6H_5(NO_2)_3O$. Purpurrothe, kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $156-157^\circ$ (F.).

Additionsprodukte: ROMBURGH, *R.* 6, 366. — 2 m- $C_6H_4(NO_2)_2 + C_{17}H_{20}N_2O$. Dünne, rothe Tafeln. — s- $C_6H_3(NO_2)_3 + C_{17}H_{20}N_2O$. Dünne, dunkelviolette Tafeln. Schmelzp.: 123° . — 2 s- $C_6H_3(NO_2)_3 + C_{17}H_{20}N_2O$. Violettrothe, lange Nadeln. Schmelzp.: 100° .

Jodmethylat $C_{17}H_{20}N_2O.2CH_3J$. *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzophenon, CH_3J und Holzgeist bei 110° (NATHANSONN, MÜLLER, *B.* 22, 1878). — Blättchen. Schmelzp.: 105° . Zerfällt bei 150° in seine Komponenten. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Dimethyldibenzoyldiaminobenzophenon $C_{29}H_{24}N_2O_3 = CO[C_6H_4.N(CH_3).C_7H_5O]_2$. *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzophenon und Benzoylchlorid bei 190° (NATHANSONN, MÜLLER, *B.* 22, 1877). — Blättchen. Schmelzp.: 102° . Fast unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol und in heissem Benzol.

Isotetramethyldiaminobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Behandeln von Dimethylanilin mit Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ und Zerlegen des Produktes ($CCl_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$?) mit Wasser (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1168). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 152° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Krystalle.

Teträthyldiaminobenzophenon $C_{24}H_{28}N_2O = CO[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten der theoretischen Menge $COCl_2$ in kalt gehaltenes Diäthylanilin (MICHLER, GRAD-MANN, *B.* 9, 1914). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $95-96^\circ$. — $C_{21}H_{28}N_2O.2HCl.PtCl_4$.

Tetrabromtetramethyldiaminobenzophenon $C_{17}H_{16}Br_4N_2O = CO[C_6H_2Br_2.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von Tetramethyldiaminobenzophenon mit Brom (NATHANSONN, MÜLLER, *B.* 22, 1883). — Gelbliche, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172° . Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heissem Alkohol.

Nitrotetramethyldiaminobenzophenon $C_{17}H_{19}N_3O_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Salpeter in eine Lösung von Tetramethyldiaminobenzophenon in Vitriolöl (NATHANSONN, MÜLLER, *B.* 22, 1883). Man digerirt gelinde einige Stunden lang und fällt dann mit NH_3 . — Feine, hellgelbe, glänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° . Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Tetramethyltriaminobenzophenon $C_{17}H_{21}N_3O = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(NH_2).N(CH_3)_2$. *B.* Aus Nitrotetramethyldiaminobenzophenon mit salzsaurem Zinnchlorür (NATHANSONN, MÜLLER, *B.* 22, 1884). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 82° . Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. — $(C_{17}H_{21}N_3O.HCl)_3.PtCl_4$. Hellrother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Aether, reichlich löslich in warmem Benzol. — Pikrat $C_{17}H_{21}N_3O.C_6H_5N_3O_7$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Aether und Benzol, reichlich löslich in heissem Alkohol.

p-Benzophenylhydrazin $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH_2$. *B.* Aus dem Diazo-derivat des p-Aminobenzophenons mit salzsaurem Zinnchlorür (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 55, 613). Man zerlegt das gebildete Hydrochlorid durch Natriumacetat. — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 127° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Salzsäure.

Acetylderivat $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: $154-155^\circ$ (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 55, 614). Leicht löslich in Alkohol.

Benzophenylsemicarbazid $C_{14}H_{18}N_3O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$. Schmilzt bei $215,5^\circ$ unter Zersetzung (R., BL.).

Benzophenylphenylthiosemicarbazid $C_{20}H_{17}N_3OS = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenylhydrazin und Phenylsenföl (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 55, 615). — Tafeln. Schmilzt bei 203° unter Zersetzung.

Benzophenylbenzaldehydhydrazin $C_{20}H_{16}N_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 188° (R., BL.). Schwer löslich in heissem Alkohol.

Benzophenylacetonhydrazin $C_{16}H_{16}N_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2$. Tafeln. Schmelzp.: 125° (R., BL.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Acetophenonbenzophenylhydrazin $C_{21}H_{18}N_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2$. C_6H_5 . B. Aus salzsaurem Benzophenylhydrazin, Acetophenon und Natriumacetat (RUHEMANN, BLACKMAN, Soc. 55, 615). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 140—141°.

Benzophenylhydrazinbrenztraubensäure $C_{16}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2.CO_2H$. B. Beim Eintragen von Brenztraubensäure in eine warme, wässrige Lösung von salzsaurem Benzophenylhydrazin (RUHEMANN, BLACKMAN, Soc. 55, 616). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{18}H_{18}N_2O_3 = C_{16}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 145° unter Zersetzung (R., BL.). Liefert, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, Benzoindolcarbonsäure $C_{16}H_{11}NO_2$ (s. u.).

Benzoindolcarbonsäure $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_5 \begin{matrix} \langle CH \\ NH \rangle \end{matrix} C.CO_2H$. B. Bei 2 bis 3 Minuten langem Erhitzen auf 220° von 1 Thl. Benzophenylhydrazinbrenztraubensäure-ester mit 1 Thl. $ZnCl_2$ (RUHEMANN, BLACKMAN, Soc. 55, 617). $C_{18}H_{18}N_2O_3 = C_{16}H_{11}NO_3 + NH_3 + C_2H_4$. Man wäscht das Produkt mit sehr verd. HCl, löst es dann in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Soda und fällt die Sodalösung durch HCl. — Nadeln. Schmilzt bei 284—285° unter Zersetzung. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt bei 280—290° in CO_2 und Benzoindol (Nadeln, Schmelzp.: 144 bis 145°).

Verbindungen von Benzophenon mit Basen. **Iminobenzophenon** $C_{13}H_{11}N = (C_6H_5)_2C:NH$. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ mit (3 Mol.) Urethan auf 130° (HANTZSCH, KRAFT, B. 24, 3516). — Oel. Wird durch Wasser in NH_3 und Benzophenon zerlegt. — $C_{13}H_{11}N.HCl$. Pulver. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

Diphenylmethylenhydrazin $C_{13}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2.C:N.NH_2$. B. Bei 6stündigem Erhitzen auf 150°, im Rohr, von 5 g Benzophenon mit 1 g absol. Alkohol und 1,8 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, RAUTERBERG, J. pr. [2] 44, 194). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°; Siedep.: 225—230° bei 55 mm. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Leicht löslich in verd. H_2SO_4 und daraus durch Alkalien fällbar. Zerfällt, bei längerem Kochen für sich, in Bisdiphenylazimethylen. Wird durch Kochen mit Mineralsäuren in Benzophenon und N_2H_4 gespalten. Wird von HgO zu Diphenylmethylen-tetrazon $C_{26}H_{20}N_4$ oxydiert. Verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen; Chloral erzeugt aber Diphenylketazin. — $C_{13}H_{12}N_2.HCl$. Nadelchen, erhalten durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von $C_{13}H_{12}N_2$. Schmelzp.: 183°. Wird durch Erwärmen mit Wasser sofort zerersetzt.

Acetylderivat $C_{15}H_{14}N_2O = C_{13}H_{10}:N.NH.C_2H_3O$. Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 107° (CURTIUS, RAUTERBERG, J. pr. [2] 44, 197). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoylederivat $C_{20}H_{16}N_2O = C_{13}H_{10}N.NH.C_6H_5O$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 116,5° (CURTIUS, RAUTERBERG). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylmethylenbenzalazin $C_{20}H_{16}N_2 = C_{13}H_{10}N.N.CH.C_6H_5$. B. Durch Vermischen von 2 g Diphenylmethylenhydrazin mit 1,1 g Benzaldehyd und einigen Tropfen Natronlauge (CURTIUS, RAUTERBERG, J. pr. [2] 44, 204). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylmethylen-cinnamalazin $C_{22}H_{18}N_2 = C_{13}H_{10}N.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. B. Aus $C_{13}H_{12}N_2$ und Zimmtaldehyd (CURTIUS, RAUTERBERG, J. pr. [2] 44, 204). — Citrongelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diphenyldimethylazimethylen $C_{16}H_{16}N_2 = C_{13}H_{10}N.N:C(CH_3)_2$. B. Aus $C_{13}H_{12}N_2$ und Aceton bei 100° (C., R., J. pr. [2] 44, 205). — Gelblichgrüne Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 60,5°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

Diphenylmethylphenylazimethylen $C_{21}H_{18}N_2 = C_{13}H_{10}N.N:C(CH_3).C_6H_5$. B. Aus $C_{13}H_{12}N_2$ und Acetophenon bei 160° (C., R., J. pr. [2] 44, 207). — Goldgelbe, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diphenylmethylcinnamalazimethylen $C_{23}H_{20}N_2 = C_{13}H_{10}N.N:C(CH_3).CH:CH.C_6H_5$. B. Aus $C_{13}H_{12}N_2$ und Benzylidenacetone (C., R., J. pr. [2] 44, 206). — Gelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bisdiphenylazimethylen (Diphenylketazin) $C_{26}H_{20}N_2 = C_{13}H_{10}N_2 : C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus $C_{13}H_{12}N_2$ und Benzophenon bei 150° (C., R., *J. pr.* [2] 44, 207). Beim Versetzen von 3 g Diphenylmethylenhydrazin in 10 g Alkohol und 2 g Jod (C., R.). Beim Kochen von Diphenylmethylenhydrazin mit Benzol, oder beim Behandeln mit Brom oder HCl (C., R.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162° . Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verd. H_2SO_4 , in N_2H_4 und Benzophenon.

Diphenylmethylen-tetrazon $C_{26}H_{20}N_4 = (C_6H_5)_2.C:N:N:N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer Benzollösung von Diphenylmethylenhydrazin mit HgO (CURTIUS, RAUTERBERG, *J. pr.* [2] 44, 200). Die filtrirte Lösung wird im Luftstrome, in der Kälte, verdunstet. — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, schon beim Stehen, in Diphenylketazin und Stickstoff. Ebenso wirken Brom und HCl. Beim Einleiten von HBr-Gas in die Benzollösung entsteht aber $(C_6H_5)_2.CHBr$, neben etwas Diphenylketazin.

Diphenylmethylenanilin $C_{19}H_{15}N = (C_6H_5)_2.C.N(C_6H_5)$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ in (4 Mol.) Anilin (PAULY, *A.* 187, 199). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Aether); Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 109° (P.); $112-113^\circ$ (ROHDE, *B.* 25, 2056). Siedet unzersetzt oberhalb 360° . Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol oder Aether und in Benzol, Anilin, CS_2 . Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 200° , wird aber beim Erwärmen mit Säuren sofort gespalten in Anilin und Benzophenon.

Benzophenonchlorid und Methylanilin setzen sich um in Diphenylmethylenanilin und Dimethylanilin. $(C_6H_5)_2.CCl_2 + 3C_6H_5.NH(CH_3) = (C_6H_5)_2.C:N.C_6H_5 + C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl + C_6H_5.NH(CH_3).HCl$. Ebenso wirkt Aethylanilin (PAULY).

Dimethylanilin wirkt erst beim Erwärmen auf Benzophenonchlorid ein. Das Produkt versetzt man mit Wasser und Aether. In die ätherische Schicht geht dann die Base $C_{21}H_{21}N$ (s. Bd. II, S. 641) über, während in der wässrigen Schicht die Base $C_{17}H_{24}N_2$ als salzsaures Salz zurückbleibt (PAULY, *A.* 187, 209).

Base $C_{17}H_{24}N_2$. Blättchen (aus Alkohol). — Das salzsaure Salz bildet kleine, leicht lösliche Säulen. — $(C_{17}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes, schwer lösliches Pulver.

Diphenylmethylen-p-Toluidin $C_{20}H_{17}N = (C_6H_5)_2.C:N(C_6H_4.CH_3)$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzophenonchlorid und (3 Mol.) p-Toluidin (PAULY, *A.* 187, 214). — Dickflüssiges Oel. Siedet unzersetzt oberhalb 360° . Wird von Säuren leicht in p-Toluidin und Benzophenon gespalten.

α -Naphtylamin und Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ wirken leicht ein unter Bildung von Diphenylmethylen-naphtylamin $C_{25}H_{17}N = (C_6H_5)_2.C:N(C_{10}H_7)$. Dieses krystallisirt (aus Aether) in goldglänzenden Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in α -Naphtylamin und Benzophenon gespalten (PAULY, *A.* 187, 215).

Benzophenon-p-Aminobenzoësäure $C_{20}H_{16}NO_2 = (C_6H_5)_2.C:N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ und (3 Mol.) p-Aminobenzoësäure, gelöst in $CHCl_3$ (HANTZSCH, KRAFT, *B.* 24, 3522). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 240° . Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Hydroxylaminderivate des Benzophenons. **Benzophenonoxim, Diphenylketoxim** $C_{19}H_{11}NO = C_6H_5.C(N.HO).C_6H_5$. *B.* Aus Hydroxylamin, Benzophenon und Alkohol (JANNY, *B.* 15, 2782; SPIEGLER, *M.* 5, 203). Bei mehrtägigem Stehen des isomeren Bis-Nitrosylbenzhydrils (s. Bd. II, S. 636) mit alkoholischem Kali (PLATNER, *A.* 278, 369). — *D.* Man erwärmt 30 g Benzophenon mit 150 g Alkohol (von 90%), 30 g NH_3O . HCl und etwas Salzsäure 1 Tag lang auf dem Wasserbade (BECKMANN, *B.* 19, 989). Man destillirt den Alkohol ab und krystallisirt das hinterbleibende, krystallmisch erstarrende Oel aus alkoholhaltigem, heißem Wasser. — Feine, seidglänzende Nadelchen. Schmelzpunkt: $139,5-140^\circ$. Sehr leicht löslich in Aether und Aceton; weniger leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroin; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar; löslich in konc. HCl und daraus durch Wasser fällbar. Zersetzt sich, beim Aufbewahren an der Luft, in Benzophenon und HNO_3 (HOLEMANN, *R.* 13, 429). Durch alkalische Chamäleonlösung wird diese Oxydation sofort bewirkt. Giebt, bei längerem Kochen mit Salzsäure, Hydroxylamin ab. Wird, in ätherischer Lösung, von NO_2 zu Diphenyldinitromethan oxydirt. P_2S_5 erzeugt Thiobenzanilid (DODGE, *A.* 264, 184). Wird von Natriumamalgam, in essigsaurer Lösung, zu Benzhydrilamin $(C_6H_5)_2.CH.NH_2$ reducirt. Mit PCl_5 entsteht Benzanilidechlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$, das, durch H_2O , in HCl und Benzanilid zerfällt. Bei mehrtägigem Stehen mit salzsäurehaltigem Eisessig, schneller durch Erhitzen damit, im Rohr, auf 100° oder durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100°

wird Diphenylketoxim in Benzanilid umgewandelt (BECKMANN, *B.* 20, 2581). Auch beim Erhitzen mit (10 Thln.) Eisessig auf 180° oder mit Essigsäureanhydrid (und etwas $NH_3O.HCl$) entsteht Benzanilid, neben Acetanilid und Benzoesäure (B.).

Derivate: SPIEGLER, *M.* 5, 204. — $Na.C_{13}H_{10}NO$. Wird durch Fällen einer ätherischen Lösung von Diphenylketoxim mit Natriumäthylat als Krystallpulver erhalten. — $C_{13}H_{11}NO.HCl$. Weisses Pulver. Sehr unbeständig.

Methyläther $C_{14}H_{19}NO = C_{13}H_{10}NO.CH_3$. *B.* Aus Diphenylketoxim, (1 Mol.) Natriumäthylat und Methyljodid (Sp.). — Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 92°.

Aethyläther $C_{15}H_{15}NO = C_{13}H_{10}NO.C_2H_5$. Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 276—279° (Sp.).

Benzyläther $C_{20}H_{17}NO = C_{13}H_{10}NO.CH_2.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 55—56° (SPIEGLER, *M.* 5, 205).

Acetat $C_{15}H_{13}NO_2 = C_2H_3O.C_{13}H_{10}NO$. Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 55° (SPIEGLER, *M.* 5, 205). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

Carbanilidobenzophenonoxim $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_5)_2C:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenonoxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3108). — Mikroskopische Nadelchen. Schmelzp.: 176°.

m-Chlorbenzophenonoxim $C_{13}H_{10}ClNO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4Cl$. *B.* und Verhalten analog den isomeren p-Chlorderivaten (HANTZSCH, *B.* 24, 57).

α -Oxim $C_6H_5.C.C_6H_4Cl$
OH.N. Krystallpulver. Schmelzp.: 132—133°. Stabile Form.

β -Oxim $C_6H_5.C.C_6H_4Cl$
N.OH. Krystallpulver. Schmelzp.: 105—106°. Etwas leichter löslich als das α -Oxim. Labile Form.

p-Chlorbenzophenonoxim $C_{13}H_{10}ClNO = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_4Cl$. *B.* Beim Versetzen einer stark gekühlten Lösung von (10 g) p-Chlorbenzophenon in (100 ccm) Alkohol mit einer Lösung von (25,5 g) KOH in (21 g) Wasser und darauf mit (10,5 g) salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in (21 g) Wasser entstehen zwei isomere Chlorbenzophenonoxime (DEMUTH, DITTRICH, *B.* 23, 3610, vgl. WEGERNHOFF, *A.* 252, 7). Man gießt die Lösung nach 15 Stunden, unter Kühlung, in verd. Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol fractionirt um. Zuerst scheidet sich das α -Derivat ab. Man kann die beiden Isomeren auch durch Darstellung der Acetylderivate trennen.

a. α -Derivat $C_6H_5.C.C_6H_4Cl$
OH.N. *B.* Entsteht auch bei 3stündigem Erhitzen des β -Derivats auf dem Wasserbade (D., D.). — Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroin. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_6H_4Cl.CCl:N.C_6H_5$, das krystallisirt, bei 105—106° schmilzt und von Wasser in HCl und p-Chlorbenzanilid zerlegt wird. Vitriolöl bewirkt bei 100° Umlagerung in p-Chlorbenzanilid. Mit HCl-Gas gesättigter und mit 20% Essigsäureanhydrid versetzter Eisessig bewirkt dieselbe Umlagerung. — $C_{13}H_{10}ClNO.HCl$. Kleine Prismen (aus ätherischer Salzsäure). Schmilzt, unter Schäumen, bei 110—112° (W.).

Benzyläther $C_{20}H_{16}ClNO = C_{13}H_9ClNO.CH_2.C_6H_5$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75° (DEMUTH, DITTRICH).

Acetylderivat $C_{15}H_{12}ClNO_2 = C_{13}H_9ClNO.C_2H_3O$. Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 147—148° (DEMUTH, DITTRICH). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

b. β -Derivat $C_6H_5.C.C_6H_4Cl$
N.OH. Lange, vierseitige Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 95° (DEMUTH, DITTRICH). Leichter löslich in Alkohol als das α -Derivat. Geht, bei 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, in das α -Derivat über. PCl_5 erzeugt das Anilid der p-Chlorbenzoesäure und Benzoyl-p-Chloranilid (HANTZSCH, *B.* 24, 56).

Benzyläther $C_{20}H_{16}ClNO = C_{13}H_9ClNO.CH_2.C_6H_5$. Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99° (DEMUTH, DITTRICH).

Acetylderivat $C_{15}H_{12}ClNO_2 = C_{13}H_9ClNO.C_2H_3O$. Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106° (DEMUTH, DITTRICH). Leicht löslich in Alkohol.

s-p-Dichlorbenzophenonoxim $C_{13}H_9Cl_2NO = OH.N:C(C_6H_4Cl)_2$. Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (DITTRICH, *B.* 264, 177).

o-Brombenzophenonoxim $C_{13}H_{10}BrNO = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_4Br$. Schmelzp.: 132 bis 133°; krystallisirt aus Alkohol, mit x Mol. C_2H_6O , in großen Prismen, die bei 76 bis

132° schmelzen (CATHCART, V. MEYER, *B.* 25, 3293). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Phenylindoxazen $C_{13}H_9NO$.

m-Brombenzophenonoxim $C_{13}H_{10}BrNO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4Br$. m-Brombenzophenon liefert mit NH_3O zwei isomere Oxime, die man durch Alkohol trennt (KOTTENHAHN, *A.* 264, 171).

a. α -Derivat. Prismen. Schmelzp.: 168°. Wird aus der Lösung, in alkoholischem Natron, durch Wasser gefällt (das β -Derivat nicht). PCl_5 erzeugt bei 0° m-Brombenzoesäure und Anilin.

Benzyläther $C_{20}H_{16}BrNO = C_{13}H_9BrNO.CH_2.C_6H_5$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 73° (K.).

Acetat $C_{15}H_{12}BrNO_2 = C_{13}H_9BrNO.C_2H_5O$. Drusen. Schmelzp.: 89,5° (K.).

b. β -Derivat. Weingelbe Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (K.). Geht, durch 2tägiges Erhitzen auf 150°, fast völlig in das α -Derivat über. Wird von PCl_5 bei 0° zerlegt in Benzoesäure, m-Bromanilin, m-Brombenzoesäure und Anilin.

Benzylester $C_{20}H_{16}BrNO$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 77° (K.).

Acetat $C_{15}H_{12}BrNO_2$. Schmelzp.: 78–79° (K.).

p-Brombenzophenonoxim $C_{13}H_{10}BrNO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4Br$. a. α -Derivat. *B.* Aus 1 Mol. p-Brombenzophenon, 3 Mol. $NH_3.O.HCl$ und 9 Mol. $NaOH$, in wässrigem Alkohol (SCHÄFER, *A.* 264, 154). — Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 165–166°.

Benzyläther $C_{20}H_{16}BrNO = C_{13}H_9BrNO.C_6H_5$. Schmelzp.: 89–90° (SCHÄFER).

Acetat $C_{15}H_{12}BrNO_2 = C_{13}H_9BrNO.C_2H_5O$. Schmelzp.: 160,5° (SCH.).

b. β -Derivat. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Mol. p-Brombenzophenon (gelöst in Alkohol von 90 %) mit 3 Mol. $NH_3.O.HCl$ und 9 Mol. $NaOH$, in konc. wässriger Lösung (SCHÄFER, *A.* 264, 156). Man verdünnt mit H_2O , neutralisirt genau mit HCl und läßt an der Luft stehen. — Nadeln. Schmelzp.: 110–111°. Bedeutend leichter löslich als das α -Derivat. Geht, durch Erwärmen für sich oder mit Alkohol, allmählich in das α -Derivat über. — Der Benzyläther schmilzt bei 99–100°; das Acetat bei 121°.

Dibrombenzophenonoxim $C_{13}H_9Br_2NO = C(N.OH)(C_6H_4Br)_2$. a. m-Derivat. Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung, bei 181–182° (DEMUTH, DITTRICH, *B.* 23, 3615). Schwer löslich in Alkohol. Wird, in ätherischer Lösung, von Salzsäuregas nicht verändert.

b. p-Derivat. Feine Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 149–150° (HOFFMANN, *A.* 264, 164). Leicht löslich in Alkohol.

Jodbenzophenonoxim $C_{13}H_{10}JNO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4J$. a. o-Jodderivat. Schmelzp.: 152° (WACHTER, *B.* 26, 1745).

b. p-Jodderivate. *B.* p-Jodbenzophenon liefert mit NH_3O , in der Kälte, zwei Oxime, die sich durch Alkohol trennen lassen (HOFFMANN, *A.* 264, 168).

α -Derivat. Blättchen. Schmelzp.: 178°.

β -Derivat. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 132–134°. In Alkohol leichter löslich als das α -Derivat. Geht bei 145° allmählich in das α -Derivat über.

s-p-Dijodbenzophenonoxim $C_{13}H_9J_2NO = OH.N:C(C_6H_4J)_2$. Feine Nadeln. Schmelzpunkt.: 171–173° (HOFFMANN, *A.* 264, 166).

o-Nitrobenzophenonoxim $C_{13}H_9N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OH).C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (V. MEYER, *B.* 26, 1250). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Phenylindoxazen $C_{13}H_9NO$.

3,3'-Dinitrobenzophenonoxim $C_{13}H_9N_2O_5 = [C_6H_4(NO_2)]_2.C:N.OH$. *B.* Bei eintägigem Kochen von (1 Mol.) 3,3'-Dinitrobenzophenon mit 3 Mol. $NH_3.O.HCl$, 3 Mol. $NaOH$ und Alkohol (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 510). — Kleine, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205–207°.

o-Aminobenzophenonoxim $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_5$. a. α -n-Derivat. *B.* Aus o-Aminobenzophenon, gelöst in verd. Alkohol, mit $NH_3.O.HCl$ und Natronlauge, auf dem Wasserbade (AUWERS, MEYENBURG, *B.* 24, 2382). Bei mehrstündigem Erhitzen des α -Derivates mit absol. Alkohol auf 160° (AUWERS, *B.* 29, 1265). — Feine Nadelchen oder vierseitige Blättchen. Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol u. s. w. Liefert, mit Essigsäureanhydrid + Eisessig + HCl , Iz-1,3-Acetylphenylisindazol. Beim Erhitzen mit HNO_2 entsteht Phenylindoxazen $C_{13}H_9NO$.

Acetylderivat $C_{16}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.NH.C_2H_5O$. *B.* Beim Ansäuern (mit verd. HCl) der, mit wenig Natronlauge versetzten, heißen Lösung von Iz-1,3-Acetylphenylisindazol in Alkohol (AUWERS, *B.* 29, 1264). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus

Alkohol). Schmilzt gegen 180° . Löslich in verdünnten Alkalien. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht β -o-Aminobenzophenonoxim. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3$ (s. u.).

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C(NOC_2H_3O).C_6H_5$. Schmelzpt.: 218° (AUWERS, MEYENBURG, B. 24, 2383).

b. β -h-Derivat. *B.* Beim Erwärmen von Jz-1-Acetyl-3-Phenylisindazol mit verd. Natronlauge (AUWERS, MEYENBURG, B. 24, 2384). Bei längerem Kochen des α -Derivats mit Natronlauge (AUWERS, B. 29, 1264). — Schmelzpt.: $125-126^\circ$. Liefert dasselbe Diacetylderivat wie das α -Oxim. Liefert mit HNO_3 kein Phenylindoxazin. Leichter löslich als das α -Oxim. Geht, beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 165° , in das α -Oxim über.

p-Aminobenzophenonoxim $C_{13}H_{12}N_2O$. a. α -, Antiderivat $NH_2.C_6H_4.C.C_6H_5$. *B.*
N.OH

Entsteht, neben dem Synderivat, bei 2stündigem Kochen von p-Aminobenzophenon, gelöst in Alkohol, mit $NH_3O.HCl$ und Natronlauge (SMITH, B. 24, 4038). — Lange, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 168 . Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Aether und Eisessig.

b. β -, Synderivat $C_6H_5.C.C_6H_4.NH_2$. *B.* Siehe das Antiderivat (SMITH). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 126° . In Alkohol viel löslicher als das Antiderivat.

β -Diaminobenzophenonoxim $C_{13}H_{13}N_3O = (C_6H_4.NH_2)_2.C:N.OH$. *B.* Bei eintägigem Kochen von β -Diaminobenzophenon mit $1\frac{1}{2}$ Mol. $NH_3O.HCl$, Alkohol und 1 Tropfen HCl (MÜNCHMEYER). — Krystalle. Schmelzpt.: $177-178^\circ$.

Tetramethylderivat $C_{17}H_{21}N_3O = OH.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei eintägigem Kochen von Tetramethyldiaminobenzophenon mit ($1\frac{1}{2}$ Mol.) salzsauren Hydroxylamins, etwas Alkohol und 1 Tropfen HCl (MÜNCHMEYER, B. 19, 1852). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 233° .

Bis-Nitrosylbenzhydrol $(C_{13}H_{11}NO)_2$ (isomer mit Benzophenonoxim (s. Bd. II, S. 636).

Thiobenzophenon $C_{13}H_{10}S = (C_6H_5)_2CS$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 8–10 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5 Thln. $CSCl_2$ und 25 Thln. Benzol (BERGREEN, B. 21, 341). Bei mehrstündigem Erhitzen auf 190° von 1 Thl. Benzophenon mit 2 bis 3 Thln. P_2S_5 (und Benzol) (GATTERMANN, B. 28, 2877). — Rothbraunes Oel. Nicht destillierbar. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Diphenylketoxim $(C_6H_5)_2C.N.OH$ und mit Phenylhydrazin zu der Verbindung $(C_6H_5)_2C:N_2H.C_6H_5$.

Polymeres Thiobenzophenon. *B.* Aus Benzophenonchlorid und K_2S oder KHS . Im letzteren Falle entsteht daneben das Mercaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$ (ENGLER, B. 11, 923). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzpt.: $146,5^\circ$. Wird von einer Lösung von CrO_3 in Eisessig in Benzophenon übergeführt. Bleibt, beim Kochen mit Alkohol und Kupferpulver, unverändert. Verbindet sich weder mit NH_3O , noch mit Phenylhydrazin (BERGREEN, B. 21, 343). Bei längerer Einwirkung von H_2S , in alkoholischer Lösung, oder beim Versetzen einer Lösung von Thiobenzophenon mit KHS und dann mit Salzsäure scheint das Merkaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$ zu entstehen.

Tetramethyldiaminothiobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2S = CS[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine 60° warme, alkoholische Lösung von salzsaurem Auramin (FEHRMANN, B. 20, 2857; GRAEBE, B. 20, 3266). $NH:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2.HCl + H_2S = NH.Cl + C_{17}H_{20}N_2S$. Ähnlich wirkt CS_2 (F.). $NH:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + CS_2 = CNSH + C_{17}H_{20}N_2S$. Aus Dimethylanilin und $CSCl_2$. Bei $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen auf 230° von (50 g) Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit (50 g) Schwefel (WALLACH, A. 259, 303). — Rubinrothe, blauglänzende Blätter oder kantharidengrünes Krystallpulver. Schmelzpt.: 202° (BAITHER, B. 20, 1732, 3290). 100 Thle Alkohol lösen bei 18° 0,072 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 0,27 Thle.; 100 Thle. $CHCl_3$ lösen bei 18° 4,58 Thle.; 100 Thle. der Lösung in CS_2 enthalten bei 17° 1,15 Thle. (B.). Reichlich löslich in Benzol und Eisessig. Die Lösung in CS_2 ist dunkelroth und im auffallenden Lichte grasgrün. Die dunkle Lösung in konc. HCl wird durch sehr viel Wasser tiefgrün. Lösungs- und Neutralisationswärme: FOURNIER, Bl. [3] 7, 657. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. HCl , in H_2S und Tetramethyldiaminobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure entsteht $CO[C_6H_4(NO_2)_2.N(CH_3)_2]_2$. Beim Erhitzen mit $NH_3O.HCl$ und Kalilauge entsteht das Hydroxylaminderivat des Tetramethyldiaminobenzophenons. Beim Glühen mit Zinkstaub werden ZnS , Dimethylanilin und Tetramethyldiaminodiphenylmethan CH_2 ,

$[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ gebildet. Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 210° entsteht die Base $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C:C_6H_4.N(CH_3)_2$. Beim Versetzen der Lösung in CS_2 mit $CSCl_2$ scheidet sich ein sehr unbeständiger Farbstoff $C_{17}H_{20}N_2S + CSCl_2$ (?) in goldgrünen Krusten ab, der sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst. Versetzt man die Lösung des Ketons $C_{17}H_{20}N_2S$ in $CHCl_3$ mit $CSCl_2$ und lässt an der Luft verdunsten, so scheiden sich farblose Krystalle $CCl_2[C_6H_4.N(CH_3)_2] + CHCl_3$ aus, die durch Wasser in $CHCl_3$, HCl und $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]$ zerlegt werden (BAITHER; KERN, B. 20, 2857). Bei mehrtägigem Erhitzen mit Benzylchlorid auf 100° entsteht der Körper $CCl_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (B., B. 20, 3291). Derselbe bildet ein graugrünes Pulver, das sich beim Schmelzen zersetzt. Es löst sich nur spurenweise in Benzol und $CHCl_3$. Von Wasser wird es in HCl und Tetramethyldiaminothiobenzophenon zerlegt. Acetylchlorid und Benzoylchlorid liefern mit Tetramethyldiaminothiobenzophenon unbeständige Additionsprodukte (B., B. 20, 3294). Bei 2-tägigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein grün-schwarzes Pulver $C_{38}H_{46}N_2SO_4$ (B., B. 20, 3294). Beim Erhitzen von Tetramethyldiaminothiobenzophenon mit Anilin auf 150° entsteht nur $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]$. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 150° wird aber Phenylauramin gebildet. Phenylhydrazin regeneriert schon bei 100° die Verbindung $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]$.

Jodmethylat $C_{17}H_{20}N_2S + CH_3J$. Kantharidengrüne Blättchen (BAITHER). Zersetzt sich bei 108° . Löst sich in Wasser mit tief blaugrüner Farbe. Wenig löslich in Aether.

Benzophenon-o-Sulfonsäure $C_{18}H_{10}SO_4 = C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_2.OH$. B. Das Chlorid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein kaltes Gemisch aus o-Sulfobenzoesäurechlorid und Benzol (REMSER, SAUNDERS, Am. 17, 356). Man zerlegt das Chlorid durch Kalilauge. — Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in Benzoessäure und Benzolsulfonsäure. — $K.A + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. Das entwässerte Salz schmilzt bei $181,5-182,0^\circ$.

Aethylester $C_{15}H_{14}SO_4 = C_{13}H_9SO_4.C_2H_5$. Schmelzpt.: $125,5-126,5^\circ$ (R., S.).

Chlorid $C_{13}H_9SO_3Cl = C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_2Cl$. Krystalle (aus Aether). Schmelzpt.: $96-97^\circ$ (R., S.). Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroin.

Imid $C_{13}H_9NSO_2$. B. Aus dem Chlorid und NH_3 (R., S., Am. 17, 359). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 163° . Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Anilid $C_{19}H_{15}NSO_3 = C_{13}H_9O.SO_2.NH.C_6H_5$. B. Aus dem Chlorid und Anilin (R., S.). — Nadeln und Blätter (aus Alkohol). Schmelzpt.: $143-145^\circ$. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzoylsulfobenzid $C_{15}H_{11}SO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_2.C_6H_5$. B. Bei allmählichem Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 g o-Sulfobenzoesäurechlorid und 90 g Benzol (REMSER, SAUNDERS, Am. 17, 362). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: $183,5$ bis 184° . Schwer löslich in Aether. Sublimierbar. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht zersetzt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, auf 200° in Benzoessäure und Diphenylsulfon.

Akridonsulfonsäure $C_{13}H_9NSO_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_5.SO_3H$ (?). E. Aus 2-Anilino-5-Sulfobenzoesäure $C_{18}H_{11}N.SO_5$ und Vitriolöl (SCHÜPF, B. 25, 198). — Die gelbe Lösung in Wasser fluorescirt intensiv blau. — $Ba(C_{13}H_9NSO_4)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Benzophenondisulfonsäure $C_{13}H_{10}S_2O_7 = CO(C_6H_4.SO_3H)_2$ (?). B. Bei gelindem Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (STÄDEL, A. 194, 314). Wie es scheint entstehen 2 isomere Säuren. Man sättigt das Produkt mit Baryt und reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser. — Die freie Säure krystallisiert nicht. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Phenol und p-Oxybenzoessäure. — $Ba.C_{13}H_9S_2O_7$. Nadeln. — Das Kupfersalz krystallisiert aus Wasser und Alkohol in kleinen, grünen Blättchen.

Chlorid $C_{13}H_9S_2O_5.Cl_2 = CO(C_6H_4.SO_2Cl)_2$. D. Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (BECKMANN, B. 8, 992). — Mikroskopische Prismen (aus Aether). Schmelzpt.: $121,5^\circ$.

Tetrachlorid $C_{13}H_9S_2O_4.Cl_4 = CCl_2(C_6H_4.SO_2Cl)_2$. B. Aus dem Chlorid $C_{13}H_9S_2O_5.Cl_2$ und (4 Mol.) PCl_5 (BECKMANN). Man behandelt das Produkt mit CS_2 , wobei sich nur das Tetrachlorid löst. — Amorph. Schmelzpt.: $128-129^\circ$. Schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Benzophenonsulfon $C_{13}H_9SO_3 = SO_2(C_6H_4)_2.CO$. B. Beim Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (BECKMANN, B. 6, 1112). Bei der Oxydation von Thioxanthon $C_{13}H_9SO$ oder von Diphenylmethansulfid $C_{18}H_{10}S$ mit CrO_3 (+ Eisessig) (GRAEBE, SCHULTESS, A. 263, 10). — Nadeln oder Prismen. Schmelzpt.: $186-187^\circ$. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 200° , in eine isomere (?) Modifikation über, die bei $174-175^\circ$ schmilzt und aus Aether-

alkohol in citronengelben, kurzen, vierseitigen Säulen krystallisiert (BECKMANN, *B.* 8, 992). Diphenylsulfon liefert mit alkoholischem Kali eine blaue Lösung. Wird von HJ zu Diphenylmethansulfon $C_{13}H_{10}SO_2$ reducirt.

Oxybenzophenon, Benzoylphenol $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH$. a. o-Oxybenzophenon. *B.* Entsteht, neben Benzoësäurephenylester und Benzaurin (?), beim Erhitzen von (144 g) Phenol und (61,5 g) NaOH, gelöst in (84,5 Thln.) Wasser mit (100 g) Benzotrichlorid (HEIBER, *B.* 24, 3685). Aus Methyläthersalicylsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ (GRAEBE, ULLMANN, *B.* 29, 824). Aus o-Aminobenzophenon und HNO_3 (Gr., U.,

A. 291, 14). Bei 7stündigem Erhitzen auf 150° von 20 g Phenylindoxazen $\overset{O}{\underset{N}{\text{C}_6\text{H}_4}}.C_6\text{H}_5$ mit 90 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 40 g rothem Phosphor (COHN, *M.* 17, 105). — Blättchen. Schmelzp.: $40-41^\circ$. Siedep.: 250° bei 560 mm. — $C_{13}H_{10}O_2.Na + C_2H_5.OH$. Kleine, gelbe Nadeln, erhalten durch Versetzen einer ätherischen Lösung von o-Benzoylphenol mit Natriumäthylat. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Methyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OCH_3$. Oel (COHN, *M.* 17, 107).

Benzoat $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.O.C_7H_5O$. Oel (COHN).

Oxim $C_{13}H_{11}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.OH$. Schmelzp.: $133-134^\circ$ (COHN).

b. m-Oxybenzophenon. *B.* Aus m-Aminobenzophenon und HNO_2 (SMITH, *B.* 24, 4044). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116° . Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Oxybenzophenonoxim $C_{11}H_{13}NO_2$. a. Antiderivat $\overset{O}{\underset{N.OH}{C_6H_4(OH).C.C_6H_5}}$. *B.*

Bei allmählichem Erhitzen des Synderivats (s. u.) auf $80-90^\circ$ (SMITH, *B.* 24, 4045). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 126° . Geht, beim Kochen mit Kallauge, in das Synderivat über.

b. Synderivat $\overset{O}{\underset{N.OH}{C_6H_5.C.C_6H_4.OH}}$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von m-Oxybenzo-

phenon, gelöst in Alkohol mit $NH_3O.HCl$ und Natron (SMITH, *B.* 24, 4044). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 76° , dabei in das Antiderivat übergehend. Dieselbe Umwandlung wird durch HCl-Gas bewirkt.

c. p-Benzoylphenon. *B.* Das Benzoat entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Phenol mit 2 Mol. Benzoylchlorid erst für sich und dann unter Zusatz von etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1245). (Benzoylchlorid wirkt, bei Gegenwart von Chlorzink, heftig auf Phenylacetat ein und erzeugt quantitativ Phenylbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_5$.) (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 11, 2268). Beim Behandeln von o-Aminobenzophenon mit salpetriger Säure (DÖBNER, *A.* 210, 275). Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ auf ein Gemenge von Phenol und Zinkstaub entsteht Benzoylphenol (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 9, 1919). Bequemer lässt sich Benzoylphenolbenzoat gewinnen durch Behandeln von Phenylbenzoat mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd (oder mit Benzoylchlorid und Chlorzink) (DÖBNER, *A.* 210, 249). Der Methyläther entsteht bei der Oxydation von p-Benzoylphenoläthan $C_6H_5.CH(CH_3).C_6H_4.OH$ (KÖNIGS, CARL, *B.* 24, 3894). Beim Destilliren von Benzoësäurechlorid $C_6H_5.CO_2.C_6H_4.CO_2H$ mit Kalk oder Erhitzen mit HCl im Rohr (LIMPRICHT, *A.* 290, 165). — *D.* Man erwärmt 30 g Phenol mit 45 g Benzoylchlorid, giebt, wenn keine Salzsäure mehr entweicht, 45 g Benzoylchlorid hinzu und erhitzt das Gemisch mehrere Stunden lang auf 180° , unter zeitweiligem Zusetzen einer Messerspitze voll trockenen Chlorzinks. Der gebildete Benzoësäureester wird mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und, durch CO_2 , das Benzoylphenol gefällt. Man krystallisiert es aus verdünntem Alkohol um (DÖBNER). Aus dem Methyläther und, bei 0° gesättigter, Salzsäure bei $145-150^\circ$ (SMITH, *B.* 24, 4040). — Blättchen (aus wässrigem Alkohol), derbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 134° . Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, bei möglichst niedriger Temperatur, in Benzol und p-Oxybenzoësäure. Wird von Vitriolöl bei 200° in Phenol (resp. Phenolsulfonsäure) und Benzoësäure zerlegt (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 319). Beim Glühen mit Zinkstaub wird Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$, neben wenig Benzol, gebildet. Wird von Natriumamalgam, bei gewöhnlicher Temperatur, in Benzhydrylphenol (s. Bd. II.

S. 1111) übergeführt. — Corallinartiger Farbstoff $\overset{OH.C_6H_4}{\underset{C_6H_5}{C}} \langle \overset{O}{\underset{C_6H_4}{C}} \rangle$ (?) aus Oxybenzo-

phenon, Phenol und Schwefelsäure: CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1350.

p-Oxybenzophenonoxim $C_{13}H_{11}NO_2$. a. Antiderivat $C_6H_4(OH).C_6H_5$. $\overset{\cdot\cdot}{N}.OH$. B. Entsteht, neben dem Synderivat, bei 4–5stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von p-Oxybenzophenon mit $NH_3O.HCl$ und Natronlauge (SMITH, B. 24, 4040). — Feine, monokline Prismen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Eisessig, HCl und Benzol. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, in das Synderivat über. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht vorwiegend p-Oxybenzanilid.

Das Acetylderivat schmilzt bei 141° (SM.).

b. Synderivat $C_6H_5.C_6H_4.OH$. $\overset{\cdot\cdot}{N}.OH$. B. Siehe das Antiderivat (SMITH). — Nadeln. Schmelzp.: 81°. Löslicher als das Antiderivat. Geht, durch HCl-Gas oder durch andauerndes Schmelzen, in das Antiderivat über. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht vorwiegend Benzoyl-p-Aminophenol.

Methyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OCH_3$. B. Aus p-Oxybenzophenon, KOH und CH_3J ; bei der Oxydation von p-Benzylphenolmethyläther mit $KMnO_4$ (RENNIE, Soc. 41, 227). Aus Anisol mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, B. 23, 1204). — Große, durchsichtige, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 61–62°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläther, Benzoylphenetol $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OC_2H_5$. Seideglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 38–39° (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, B. 23, 1206). Siedet oberhalb 300°.

Acetat $C_{15}H_{12}O_3 = C_{13}H_9O.C_2H_3O_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 81° (DÖBNER, STACKMANN, B. 10, 1970). Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol.

Benzoat $C_{20}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O.C_7H_5O_2$. Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 112,5° (DÖBNER, A. 210, 251). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, wenig löslich in Wasser, reichlich in Eisessig und Benzol.

Phenylanisylmethylen-p-Chloranilin, p-Methoxybenzophenon-p-Chloranilin $C_{20}H_{16}ClNO = CH_3O.C_6H_4.C(C_6H_5):N.C_6H_4Cl$. B. Beim Erhitzen von p-Methoxybenzophenonchlorid $C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$ mit (3 Mol.) p-Chloranilin (HANTZSCH, KRAFT, B. 24, 3519). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. Wird von verd. Säuren leicht in p-Chloranilin und p-Methoxybenzophenon zerlegt.

p-Methoxybenzophenon-p-Aminobenzoësäure $C_{21}H_{17}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.C(C_6H_5):N.C_6H_4.CO_2H$. B. Aus p-Methoxybenzophenonchlorid und (3 Mol.) p-Aminobenzoësäure, gelöst in $CHCl_3$ (HANTZSCH, KRAFT, B. 24, 3523). — Gelbe Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 216°.

Oxim $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.OCH_3$. p-Oxybenzophenonmethyläther liefert mit NH_3O zwei Oxime, die durch fraktionirtes Fällen ihrer Lösung in Eisessig, durch Wasser, getrennt werden (HANTZSCH, B. 24, 53; SCHÄFER, A. 264, 158).

a. α -Derivat $C_6H_5.C_6H_4.OCH_3$. $\overset{\cdot\cdot}{O}.N$. Entsteht, in kleiner Menge, und nur in alkalischen Lösungen. Vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137–138°. Wird, in ätherischer Lösung, durch PCl_5 , unterhalb -10° in Anissäureanilid verwandelt; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht daneben das Derivat $C_6H_5O.NH.C_6H_4.OCH_3$. Wandelt sich allmählich in β -Oxim um. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 123–124°.

Benzyläther $C_{21}H_{19}NO_2 = C_{14}H_{12}NO_2.CH_2.C_6H_5$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 59 bis 60,5° (SCHÄFER).

Acetylderivat $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5.C(N.O.C_2H_3O).C_6H_4.OCH_3$. B. Aus dem Oxim $C_{14}H_{13}NO_2$ und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (HANTZSCH). — Schmelzp.: 133–135°.

b. β -Derivat $C_6H_5.C_6H_4.OCH_3$. $\overset{\cdot\cdot}{N}.OH$. Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 115–116° (HANTZSCH). In Alkohol u. s. w. leichter löslich als das α -Derivat. Wird, in absolut-ätherischer Lösung, durch Salzsäuregas nicht gefällt (Unterschied vom α -Derivat). Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht nur das Benzoylderivat $C_7H_5O.NH.C_6H_4.OCH_3$.

Benzyläther $C_{21}H_{19}NO_2.C_{14}H_{12}NO_2.C_7H_7$. Seideglänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 73–74° (SCHÄFER).

Acetylderivat $C_{16}H_{15}NO_3 = C_{14}H_{12}NO_2.C_2H_3O$. Entsteht auch beim Kochen des α -Derivates mit Acetylchlorid (HANTZSCH). — Schmelzp.: 52–53°.

Methoxylo-Brombenzophenon $C_{13}H_{11}BrO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4Br$. *B.* Aus Anisol. o-Brombenzoylchlorid und $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* 27, 1455). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95–95,5°. Liefert, mit Natriumäthylat, Methoxyphenylindoxazen.

Oxim $C_{14}H_{12}BrNO_2 = C_{14}H_{11}BrO:N.OH$ (HEIDENREICH).

Aethoxylo-Brombenzophenon $C_{15}H_{13}BrO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_6H_4Br$. *B.* Aus o-Brombenzoylchlorid, Phenetol und $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* 27, 2454). — Grünliche Krystalle. Schmelzp.: 79°. Liefert, mit Natriumäthylat, Aethoxyphenylindoxazen.

Oxim $C_{15}H_{14}BrNO_2 = C_{15}H_{13}BrO:N.OH$. Schmelzp.: 161–163° (HEIDENREICH).

Dibrombenzophenol $C_6H_5.CO.C_6H_4Br_2.OH$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von o-Benzoylphenol mit Brom, gelöst in $CHCl_3$ (CONN, *M.* 17, 106). — Nadelchen. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2-Amino-2¹-Oxybenzophenon $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 2,2¹-Dioxybenzophenon mit überschüssigem alkoholischem NH_3 (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 321). — Goldgelbe Krystalle. Schmelzp.: 222°. Schwer löslich in Aether und Benzol. Zerfällt, in der Hitze, in NH_3 und Xanthon $C_{13}H_8O_2$.

Dioxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_3$. a. Carbonyldioxydiphenyl, 2,2¹-Diphenylolmethanon, Dioxydiphenylketon $CO(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Carbonyldiphenylenoxyd mit 3 Thln. KOH (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 285). $C_{13}H_8O_2 + H_2O = C_{13}H_{10}O_3$. Sobald die Masse, bei etwa 200°, einen bräunlichen Brei bildet, löst man sie in Wasser, fällt mit HCl und krystallisiert die Niederschlag aus Ligroin um. Bei 3–4stündigem Erhitzen auf 180° von 1 Thl. Carbonyldiphenylenoxyd mit 2 Thln. KOH und 2 Thln. Alkohol (GRAEBE, FEER, *B.* 19, 2609). — Hellgelbe Prismen oder Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 59–60°. Siedet bei 330–340°, dabei theilweise in Carbonyldiphenylenoxyd und H_2O zerfallend. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, äußerst löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in Soda, wird aber dieser Lösung durch Aether entzogen. Die Lösung in wässrigem Alkohol wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Wird durch Erwärmen mit Vitriolöl, mit verd. HNO_3 oder durch Kochen mit Kalilauge in Carbonyldiphenylenoxyd übergeführt. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 200°, in Phenol und Salicylsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° entstehen Methylendiphenylenoxyd $CH_2(C_6H_4)_2O$ (s. Bd. II, S. 991) und dessen Phosphorsäureverbindung, sowie etwas CO_2 und Phenol. Löst sich in K_2CO_3 , wird aber aus der Lösung in KOH durch CO_2 gefällt. Beim Erhitzen mit konc. NH_3 auf 150° entsteht 2-Amino-2¹-Oxybenzophenon. Liefert mit Hydroxylamin ein bei 99° schmelzendes Derivat (GR., F.). — $K.C_{13}H_9O_3$. Hellgelbe, rhombische Krystalle (aus Alkohol) (R.). — $K_2.C_{13}H_8O_3$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich gut in Alkohol (GR., F.).

Methyläther $C_{14}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Entsteht neben dem Dimethyläther (s. d.) und wird von diesem getrennt durch Auflösen in Natronlauge (RICHTER). — Glänzende, gelbliche Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 69°.

Dimethyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_{13}H_8O(OCH_3)_2$. *D.* Aus 2,2¹-Dioxybenzophenon, KHO , Holzgeist und Methyljodid (RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 287). — Quadratische Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 104° (GRAEBE, FEER). Schwer löslich in Ligroin. Unlöslich in Natronlauge. Wird von alkoholischem Kali bei 150° nicht verändert. — Das Oxim $C_{15}H_{15}NO_3$ schmilzt bei 185°.

Diäthyläther $C_{17}H_{16}O_3 = CO(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109° (GRAEBE, FEER).

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8O(C_2H_3O_2)_2$. Glasglänzende, wasserhelle Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83° (RICHTER); 96° (GRAEBE, FEER).

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O(C_7H_5O_2)_2$. Glänzende, gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (RICHTER).

Carbonyldiphenylenoxyd, o-Benzophenonoxyd, Diphenylenketonoxyd, Xanthon $C_{13}H_8O_2 = CO \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle O$. *B.* Bei der Oxydation von Methylendiphenylenoxyd $CH_2 \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle O$ durch CrO_3 und Essigsäure (MERZ, WEIN, *B.* 14, 192). Bei der Einwirkung von $POCl_3$ oder P_2O_5 auf Dinatriumsalicylat $Na_2.C_7H_4O_3$; bei der trockenen Destillation von o-chlorbenzoesäurem Natrium; bei der Destillation von Triphenylphosphat mit (fixen) salicylsauren Alkalien (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 275). $PO_4(C_6H_5)_3 + 3C_7H_5O_3.Na = 3C_{13}H_8O_2 + Na_3PO_4 + 3H_2O$. Ebenso aus Triphenylphosphat und m- oder p-oxybenzoesäurem Natrium: aus o-Chlorbenzoylchlorid und Dinatriumsalicylat; aus o-phenyl-

benzoësaurem Natrium und POCl_3 (RICHTER). Phenylsalicylat zerfällt, bei längerem Kochen, völlig in Benzophenonoxyd, CO_2 und Phenol (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 478). $2\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, CO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Bei mehrstündigem Stehen von Phenyläthersalicylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ mit Vitriolöl, oder schneller beim Erwärmen damit (GRAEBE, *B.* 21, 503). Entsteht, neben Phenol und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$, bei der trocknen Destillation von phenyläthersalicylsaurem Kalk (JEITELES, *M.* 17, 66). Aus Phenyläthersalicylsäure und SnCl_4 (STAEDEL, *A.* 283, 179). Bei der Destillation von Trisalicylosalicylsäure $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (s. Bd. II, S. 1498) (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 123), von p-oxybenzoësaurem Kalk (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 128), und von Salicylsäure (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 217). Entsteht, neben einer isomeren Verbindung, aus 2,2'-Diaminobenzophenon und HNO_2 (STAEDEL, *A.* 283, 175). Beim Erwärmen von 2,2'-Dioxybenzophenon (s. d.) mit Vitriolöl auf 100° . Bei der Destillation von Fluoran oder Hydrofluoransäure $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ mit Aetzkalk (R. MEYER, HOFFMEYER, *B.* 25, 2119). Entsteht, in geringer Menge, beim Ueberleiten von Phenoldämpfen über erhitztes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 7, 399) oder bei der Elektrolyse von Phenol, gelöst in Kali, bei 200° mit Wechselströmen (BAMBERGER, BERLÉ, *B.* 24, 3212). Bei der Oxydation von Xanthidrol (s. Bd. II, S. 1114) (R. MEYER, PAUL, *B.* 26, 1277). — *D.* Man kocht Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid, destillirt, wäscht das krystallinische Destillat mit Alkohol und krystallisirt es aus Alkohol um (W. PERKIN, *B.* 16, 339). Man erhält, im Fraktionirkölbchen, je 100 g Salicylsäurephenylester 6—7 Stunden lang im Sieden. Sowie 35—40 g Phenol überdestillirt sind, destillirt man das Xanthon ab, wäscht das Destillat mit verd. Natronlauge und kocht es mit Alkohol auf (GRAEBE, *A.* 254, 280). — Lange Nadeln (aus Alkohol) Schmelztp.: $173\text{--}174^\circ$. Destillirt unzersetzt bei $349\text{--}350^\circ$ bei 730 mm (Gr.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wenig löslich in heissem Wasser und Ligroin (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1400). Siedender Alkohol löst 8,5%, kalter Alkohol 0,7% Substanz (RICHTER). Wenig löslich in Aether und Benzol, etwas leichter in CHCl_3 . Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe und intensiv hellblauer Fluorescenz (GRAEBE, EBRARD, *B.* 15, 1679). Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (SPIEGLER, *B.* 17, 808). Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Phenol und Salicylsäure (unter vorheriger Bildung von Dioxidiphenylketon $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2$). Liefert, beim Zusammenreiben mit Brom, ein bei $211\text{--}212^\circ$ schmelzendes und aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes Dibromderivat $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$ (BEHR, DORP). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 160° zu Methylendiphenyloxyd reducirt. Wird von Zinkstaub + alkoholischem Kali zu Xanthidrol $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ reducirt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub (+ Eisessig) entsteht Dioxixanthylen. Wird von KMnO_4 oder Chromsäuregemisch total verbrannt.

Bromxanthon $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrO}_2$. Beim Bromiren von Xanthon (GRAEBE, *A.* 254, 285). — Schmelztp.: $125\text{--}129^\circ$. Destillirt unzersetzt.

m-Dibromcarbonyldiphenyloxyd $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2 = \text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \end{array} \right\rangle \text{O}(\text{CO}:\text{Br} = 1:3)$.

B. Man erhitzt Carbonyldiphenyloxyd 3 Stunden lang mit (2 Mol.) Brom auf 180° und krystallisirt das gebildete Produkt aus Alkohol um (A. PERKIN, *Soc.* 43, 193). Beim Erhitzen von 5-Bromsalicylsäure mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, *A.* 254, 284). — Lange, dünne, durchsichtige Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 212° . Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in kochendem Eisessig, leicht in Benzol und Ligroin. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht zersetzt.

Tribromxanthon $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_3\text{O}_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tribromphenyläthersalicylsäure mit Vitriolöl auf 150° (ARBENZ, *A.* 257, 87). — Nadeln (aus Benzol). Sublimirbar. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in CHCl_3 , CS_2 und Benzol.

Dinitrocarbonyldiphenyloxyd $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$. *B.* Beim Behandeln von Methylendiphenyloxyd oder von Carbonyldiphenyloxyd mit rauchender Salpetersäure (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1401) entstehen 2 Dinitroderivate, die man durch Benzol trennt, aus welchem zuerst das β -Derivat auskrystallisirt.

a. α -Derivat. *D.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des β -Derivates (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 292). — Glänzende, feine, gelbliche Nadeln. Schmelztp.: 190° (GRAEBE, *A.* 254, 286). Leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol.

b. β -Derivat. *D.* Man trägt allmählich das Carbonyldiphenyloxyd in ein Gemisch aus gleichen Theilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und Vitriolöl ein, wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Salpetersäure, dann mit Wasser und krystallisirt es aus Benzol oder Alkohol um (A. PERKIN, *Soc.* 43, 189). Bleibt Xanthon einige Tage mit kalter, rauchender Salpetersäure stehen, so entsteht nur das β -Derivat (GRAEBE, *A.* 254, 286). — Durchsichtige Blättchen (aus Benzol); feine, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 260° (W., S.); 262° (P.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Benzol und CHCl_3 . Sublimirt in Nadeln.

Diaminocarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_{13}H_6(NH_2)_2O_2$. a. α -Derivat. B. Aus α -Dinitroxanthon mit Sn und HCl (GRAEBE, A. 254, 288). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 230–260° entsteht ein bei 229° schmelzendes Oxyxanthon $C_{13}H_8O_3$. — $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot 2HCl$. Krystallinisch. Sehr löslich in Wasser.

Das Acetylderivat schmilzt bei 233° (GR.).

b. β -Derivat. B. Aus β -Dinitrocarbonyldiphenylenoxyd mit Sn und HCl (GRAEBE, B. 16, 862; A. 254, 287; A. PERKIN, Soc. 43, 190). — Orangefarbene, flache Nadeln (aus Benzol); rubinrothe, prismatische Nadeln (aus Alkohol von 45^{0/10}). Schmilzt nicht bei 300°. Liefert, beim Erhitzen mit HCl auf 240°, Dioxycarbonyldiphenylenoxyd. — $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot 2HCl$. — $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Salzes $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot 2HCl$ mit $PtCl_4$ und Alkohol. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol, dabei in das Salz $(C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ übergehend. Dieses in rothbraunen Nadeln krystallisierende Salz entsteht auch beim Versetzen des Hydrochlorides $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$ mit $PtCl_4$ (P.). — $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$. Wenig löslich in Wasser.

Thioxanthon $C_{13}H_8OS = CO \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\rangle S$. B. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Phenylthiosalicylsäure $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ mit 9 Thln. Vitriolöl (GRAEBE, SCHULTESS, A. 263, 8). — Gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzpt.: 209°; Siedep.: 371 bis 373° bei 715 mm. Leicht löslich in heißem Eisessig, CS_2 und Benzol. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt stark. Sublimirbar. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen mit Kali auf 200° entsteht Phenylthiosalicylsäure. Geht, durch Oxydation, in Benzophenonsulfon $C_{13}H_8O_3S$ über. Mit HJ entsteht Diphenylenmethansulfid $C_{13}H_{10}S$.

Carbonyldiphenylenoxydisulfonsäure $C_{13}H_8S_2O_8 = C_{13}H_6O_2(SO_3H)_2$. D. Man erwärmt Carbonyldiphenylenoxyd so lange mit rauchender Schwefelsäure, bis die Lösung nicht mehr durch Wasser gefällt wird (A. PERKIN, Soc. 43, 192). — Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba \cdot C_{13}H_6S_2O_8 + H_2O$. Kleine Nadeln. Mäßig löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem. Wird erst bei 160° wasserfrei.

Dioxyxanthylen, Tetraphenyläthylendioxyd $C_{26}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 < \overset{O}{C} > C_6H_4 \\ C_6H_4 < \underset{O}{C} > C_6H_4 \end{matrix}$. B.

Bei kurzem Kochen von Xanthon, gelöst in Eisessig, mit Zinkstaub (+ wenig Salzsäure) (GURGENJANZ, PASTANECKI, B. 28, 2310). — Lange Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzpt.: 315°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol und CS_2 , unlöslich in Alkohol u. s. w. Die Lösungen fluoresciren bläulich-grün. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Wird beim Kochen mit verd. Salpetersäure in Xanthon zurückverwandelt. Addirt Brom.

Verbindung $C_{13}H_8O_2$. B. Entsteht, neben Xanthon, beim gleichzeitigen Eintropfen der Lösung von 6 g 2,2¹-Diaminobenzophenon und von 4 g $NaNO_2$ in kochendes, angesäuertes Wasser (STAEDEL, A. 283, 176). Man schüttelt mit Aether aus, verjagt den Aether und behandelt den Rückstand mit sehr verd. Natronlauge, welche Xanthon ungelöst lässt. Man fällt die alkalische Lösung durch HCl. — Rothgelbe Blätter. Schmelzpunkt: 115°.

b. 2,3¹-Dioxybenzophenon $(OH \cdot C_6H_4)_2CO$. B. Aus 2,3¹-Diaminobenzophenon und HNO_2 (STAEDEL, A. 283, 177). — Gelbliche Krystalle (aus Aether und wenig Benzol). Schmelzpt.: 126°.

c. 2,4¹-Dioxybenzophenon (Salicylphenol) $CO(C_6H_4 \cdot OH)_2$. B. Bei 12- bis 14stündigem Erhitzen von je 50 g Salicylsäure und Phenol mit 40 g $SnCl_4$ auf 115–120° und zuletzt mehrstündigem Erhitzen auf 125° (MICHAEL, Ann. 5, 83). Aus 2,4¹-Diaminobenzophenon und HNO_2 (STAEDEL, A. 283, 177). Aus Salol und $SnCl_4$ (Str.). — D. Man befreit das Produkt vom Phenol durch Destillation mit Wasser, kocht es dann mit stark überschüssiger Sodalösung und fällt die Lösung durch CO_2 . Der Niederschlag wird gereinigt durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit CO_2 ; man krystallisirt ihn hierauf zweimal aus Benzol und dann aus Alkohol um. — Pyramiden (aus Benzol); glänzende, blassgelbe Blätter (aus heißem Wasser). Schmelzpt.: 143–144°. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Aether, Alkohol oder Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Wird von Natriumamalgame in das Alkoholphenol $C_{13}H_{22}O_3$ übergeführt. Zerfällt, beim Schmelzen mit KOH oder NaOH, oder durch Erhitzen mit Vitriolöl auf 150°, in Phenol und p-Oxybenzoesäure. Giebt mit $SnCl_4$ eine in hellgelben Nadeln krystallisierende Verbindung, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na_2 \cdot C_{13}H_6O_3$ (bei 100°).

Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{Ag}_2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Hellgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit AgNO_3 .

Diacetat $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{C}_{13}\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{O}_3$. Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzpunkt: 84–85° (MICHAEL).

d. 3,3'-Dioxybenzophenon $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$. *B.* Beim Behandeln von 3,3'-Diaminobenzophenon mit salpetriger Säure (STAEDEL, *A.* 218, 356; 283, 175; GATTERMANN, RÜDT, *B.* 27, 2296). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 162–163°. In Wasser leichter löslich als 4,4'-Dioxybenzophenon. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, leicht in Phenol und p-Oxybenzoesäure.

Diacetat $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 89 bis 90° (ST.).

Dibenzoat $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_6 = (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$. Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 101–102° (ST.).

e. 3,4'-Dioxybenzophenon. *B.* Aus 3,4'-Diaminobenzophenon und HNO_2 (GATTERMANN, RÜDT, *B.* 27, 2295). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 197° (STAEDEL, *A.* 283, 178).

f. 4,4'-p- (oder α -) Dioxybenzophenon $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$. *B.* Die Aether des p-Dioxydiphenylmethans: $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})$ gehen, beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure, in Aether des Dioxybenzophenons über (GAIL, STAEDEL, *A.* 194, 334). Beim Behandeln von 4,4'-Diaminobenzophenon mit salpetriger Säure (STAEDEL, *A.* 218, 354; 283, 175). Entsteht, neben dem 3,3'-Derivat, aus Salicylsäure und Phenol (ST.). Beim Erhitzen eines Gemenges von p-Oxybenzoesäure und Phenol mit SnCl_4 auf 120° (MICHAEL, *Am.* 5, 86). Aus Salol und SnCl_4 (ST.). Aurin zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 220–250°, in Phenol und Dioxybenzophenon (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1348). $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Dioxybenzophenon entsteht ferner beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° (LIEBERMANN, *B.* 6, 951; 11, 1435); beim Schmelzen von 1 Thl. Phenolphthaleïn mit 4 Thln. Actzkali: $(\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}\left\langle\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right\rangle\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (Benzoësäure) (BURKHARDT, BAEYER, *A.* 202, 126). — Scheidet sich, aus warmer, concentrirter, wässriger Lösung, in kleinen, tafelförmigen Krystallen und bei weiterem Erkalten in langen Nadeln aus. Schmelzpt.: 206° (BURKHARDT, BAEYER; LIEBERMANN); 210° (GAIL, STAEDEL; CARO, GRAEBE; STAEDEL). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Holzgeist, Aether, Aceton, warmem Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser; fast unlöslich in Benzol, CHCl_3 , CS_2 . Löst sich in Alkalien und Erden und wird, aus der Barytlösung, durch CO_2 wieder abgeschieden. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird von starker H_2SO_4 bei 150° in Phenol und p-Oxybenzoesäure zerlegt (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 319). Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in CO_2 und Phenol. Erwärmt man Dioxybenzophenon mit PCl_5 , destillirt das überschüssige Phosphorchlorür ab und erhitzt den Rückstand mit Phenol und Schwefelsäure, so wird Aurin gebildet (CARO, GRAEBE). Von Natriumamalgam wird Dioxybenzophenon wahrscheinlich zu Dioxybenzhydrol $(\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}(\text{OH})$ reducirt, das aber leicht in das Kondensationsprodukt $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_4$ übergeht.

Tetrabromdioxybenzophenon $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_3 = \text{CO}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{OH})_2$. *D.* Man versetzt eine Lösung von 5 Thln. 4,4'-Dioxybenzophenon in 30 Thln. Alkohol allmählich mit einer Lösung von 6 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig (BAEYER, BURKHARDT). — Lange Nadeln oder kurze Prismen oder Körner (aus Alkohol). Schmelzpt.: 213–214°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Holzgeist und Aceton, fast unlöslich in CHCl_3 und CS_2 . Löslich in verdünnten Alkalien. — Ba. $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_3$. Scheidet sich aus einer mit BaCl_2 versetzten, ammoniakalischen Lösung krystallinisch ab.

Dimethyläther $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. *B.* Aus Dioxybenzophenon mit alkoholischem Natron und CH_3J ; bei der Oxydation von Anisilsäure $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ mit Eisessig und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (BOESLER, *B.* 14, 328). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 144°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, CHCl_3 und Benzol.

Dibromderivat $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_3$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung des Dimethyläthers in CHCl_3 mit Brom (BOESLER). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 181°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in CHCl_3 und Benzol.

Monäthyläther $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_5$. *D.* Aus Dioxybenzophenon, alkoholischem Kali und Äthyljodid (GAIL, STAEDEL). — Krystalle. Schmelzpt.: 146–147°. Löslich in Alkalien.

Diäthyläther $C_7H_{18}O_3 = C_{13}H_8O_3 \cdot (C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von Dioxydiphenylmethandiäthyläther $CH_2(C_6H_4OC_2H_5)_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (BECK, STAEDEL, A. 194, 338). Aus Dioxybenzophenon mit Kali und Äthyljodid (GAIL, STAEDEL). Beim Erwärmen des entsprechenden Ketons $CS(C_6H_4OC_2H_5)_2$ mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, B. 28, 2871). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° . Unlöslich in Alkalien.

Dipropyläther $C_{19}H_{32}O_3 = C_{13}H_8O_3(C_3H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS(C_6H_4OC_3H_7)_2$ mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, B. 28, 2871). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 127° .

Oxim $C_{19}H_{28}NO_3 = C(N.OH)(C_6H_4OC_3H_7)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 113° (GATTERMANN).

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_5O_3(C_2H_3O)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (BAEYER, BURKHARDT); 152° (GAIL, STAEDEL). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Essigsäure, Aceton, $CHCl_3$, Benzol und in heissem Alkohol.

Tetrabromdioxybenzophenondiacetat $C_{17}H_{10}Br_4O_5 = C_{13}H_4Br_2O_3(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Kochen von Tetrabromdioxybenzophenon mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, BURKHARDT). — Lange Nadeln.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_5O_3(C_7H_5O)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $181-182^\circ$ (GAIL, STAEDEL). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas mehr in Eisessig und heissem Benzol.

Di-p-Oxyphenylacetoxim $C_{13}H_{11}NO_3 = (OH.C_6H_4)_2C:N.OH$. *B.* Aus p-Dioxybenzophenon und Hydroxylamin (SIEGLER, M. 5, 199). — Gelbes Oel, das langsam kristallinisch erstarrt.

g. **Benzobrenzkatechin** $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Das Dibenzoat entsteht beim Erhitzen von 32 g Brenzkatechindibenzoat mit 28 g Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 120° (DÜBNER, A. 210, 261). Man verfährt wie bei der Darstellung von Benzoresorcin. — Kugelförmig gruppierte Nadeln (aus heissem Wasser). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $\frac{1}{2}H_2O$, das bei 110° entweicht. Schmelzp.: 145° . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in kaltem Alkohol. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung reducirt, in der Kälte, Silberlösung; beim Erwärmen entsteht ein Silberspiegel. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive, reich grüne Färbung, welche auf Zusatz eines Tropfens Ammoniumcarbonat blutroth wird.

Benzoylveratrol $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus (10 g) Veratrol und (10 g) Benzoylchlorid mit (10 g) $AlCl_3$ und (10 g) CS_2 (BRÜGGEMANN, J. pr. [2] 53, 253). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° .

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_5O_3(C_7H_5O)_2$. Große Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 95° (D.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

h. **Benzoresorcin** $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Der Dibenzoylester des Benzoresorcins entsteht, neben Dibenzoorecindibenzoat, beim Behandeln eines Gemenges von Resorcindibenzoat mit 2 Mol. Benzoylchlorid und etwas Chlorzink bei $100-120^\circ$. Je höher die Temperatur ist, um so mehr entsteht von dem Ester des Dibenzoorescins (DÜBNER, A. 210, 256). Man kocht das Rohprodukt mit Wasser aus, verseift es durch alkalisches Kali, fällt die Lösung mit CO_2 und entzieht dem Niederschlag, durch CS_2 , die Oxyketone. Diese werden dann durch Alkohol getrennt, in welchem Benzoresorcin viel leichter löslich ist. Bei einige Minuten langem Erhitzen auf 160° von (1 Thl.) Resorcin, ($\frac{1}{2}$ Thl.) Benzoesäure und ($\frac{1}{2}$ Thl.) $ZnCl_2$ (KOMAROWSKI, KOSTANECKI, B. 27, 1997). — Feine Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 144° . Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in kaltem Benzol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig braunrothe Färbung. Liefert, bei 24stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Acetyl- β -Phenylumbelliferon $C_{17}H_{12}O_4$. Beim Methylieren entstehen Benzomethylresorcin und Benzomethylresorcinmethylether.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_5O_3(C_7H_5O)_2$. Große Prismen (aus Eisessig und Alkohol). Schmelzp.: 141° (DÜBNER). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

i. **Benzohydrochinon** $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Man leitet in die heisse Lösung der Verbindungen von Benzohydrochinon mit Chinon (s. d.) in verd. Alkohol SO_2 ein (KLINGER, STANDKE, B. 24, 1343). — Lange, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_3(O.C_7H_5O)_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118° (KLINGER, STANDKE, B. 24, 1343). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol.

Bis-o-Chlorphenylmethanon $C_{15}H_8Cl_2O_3 = CO(C_6H_3Cl.OH)_2$. **Dimethyläther** $C_{15}H_{12}Cl_2O_3 = CO(C_6H_3Cl.OCH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS(C_6H_3Cl.OCH_3)_2$ mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 28, 2873). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 183—184°.

Diäthyläther $C_{17}H_{16}Cl_2O_3 = CO(C_6H_3Cl.OC_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 122—123° (GATTERMANN).

Bis-o-Bromphenylmethanondimethyläther $C_{16}H_{12}Br_2O_3 = CO(C_6H_3Br.OCH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS(C_6H_3Br.OCH_3)_2$ mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 28, 2873). — Nadeln. Schmelzpz.: 180—181°.

Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure $C_{13}H_{10}SO_6 + 3H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.SO_3H + 3H_2O$. *B.* Das saure Ammoniumsalz entsteht bei 7stündigem Erhitzen auf 178 bis 185° von 1 Thl. sauren o-sulfobenzoësaurem Ammoniak mit 1,2 Thln. Resorcin (REMSEN, HAYES, *Am.* 9, 373; REMSEN, LINN, *Am.* 11, 76; FAHLBERG, BARGE, *B.* 22, 762; BLACKSHEAR, *Am.* 14, 455). Man kocht das gebildete Ammoniumsalz mit PbO (und Wasser) und zerlegt das gebildete unlösliche Bleisalz durch H_2S . — Krystalle. Außerst löslich in Wasser, kaum löslich in Aether. Zerfällt bei 185° in o-Sulfobenzoësäure und Sulfonfluoresceïn $C_{19}H_{12}SO_6$. Beim Kochen mit konc. HNO_3 entstehen Trinitroresorcin und o-Sulfobenzoësäure.

Salze: BLACKSHEAR. — $NH_4.C_{13}H_9SO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (R., L.). Dünne Blätter. Löslich in 5—6 Thln. kalten Wassers. Wird von konc. HCl bei 200° zerlegt in NH_4Cl , Resorcin und o-Sulfobenzoësäure. — $K_3.C_{13}H_7SO_6$ (F., B.). — $Ca(C_{13}H_9SO_6)_2 + 4H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.A_2 + 6H_2O$. Große, hellgelbe, monokline Tafeln (R., L.). — $Pb.A_2 + 7H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle. Mälig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.A_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser.

Sulfonfluoresceïn $C_{19}H_{12}SO_6 + H_2O$. *B.* Bei 2—2½stündigem Erhitzen von Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure auf 160—180° (REMSEN, LINN, *Am.* 11, 78; BLACKSHEAR, *Am.* 14, 471). $2C_{13}H_{10}SO_6 = C_{19}H_{12}SO_6 + o-SO_3H.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. — Gelbe Flocken, die rasch braunroth werden. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht (mit intensiver Fluorescenz) in Alkalien.

Dibromsulfonylfloresceïn $C_{19}H_{10}Br_2SO_6 + H_2O$. *B.* Durch Abdampfen einer gemischten Lösung von Sulfonfluoresceïn und Brom in Eisessig (REMSEN, HAYES, *Am.* 9, 377; WHITE, *Am.* 17, 547). — Gelbe Kryställchen. Die Lösung in Alkalien fluorescirt grau.

Trioxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_4$. a. 2,2',4'-Trioxybenzophenon, Salicylresorcin $OH.C_6H_3.CO.C_6H_3(OH)_2$. *D.* Durch Erhitzen von 8 Thln. Salicylsäure mit 15 Thln. Resorcin auf 195—200° (MICHAEL, *Am.* 5, 89). — Glänzende, blassgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzpz.: 133—134°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. Unlöslich in kalter, verdünnter Sodalösung; löst sich darin beim Erwärmen und wird durch CO_2 wieder ausgefällt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber, beim Schmelzen mit Kali oder durch Erwärmen mit Schwefelsäure (2 Mol. H_2SO_4 , 1 Mol. H_2O auf 150°), in Resorcin und Salicylsäure. Zerfällt, beim Kochen mit NH_3 , in Salicylsäureamid und Resorcin (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 323). Geht, beim Schmelzen mit $ZnCl_2$, in 1-Oxyxanthon $C_{13}H_8O_3$ über.

Anhydrid, Salicylresorcinäther, Oxyxanthon $C_{13}H_8O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_3(OH)$.

a. 1-Oxyxanthon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ CO \\ OH \end{array} \right\rangle$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen eines vorher

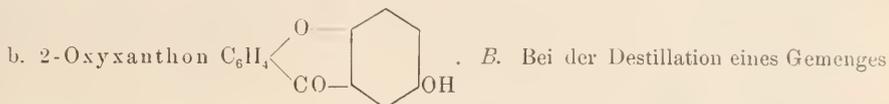
zusammen geschmolzenen Gemenges von 20 g Resorcin und 20 g Salicylsäure mit 15 g $ZnCl_2$ bis zum Schmelzen (MICHAEL, *Am.* 5, 91). Die Schmelze wird in $\frac{1}{4}$ l heißen Wassers gebracht, das Ungelöste wiederholt mit verdünnter, kalter Natronlauge behandelt, dann mit HCl zerlegt und aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit β -Resorcyssäure und Essigsäureanhydrid (GRAEBE, *A.* 254, 290). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 146—147°. Wenig löslich in siedendem Wasser. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Resorcin und Salicylsäure. Beim vorsichtigen Schmelzen mit Natron bei 250—270° entsteht zunächst Salicylresorcin. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Methylen-diphenyloxyd gebildet. — $Na.C_{13}H_7O_3$ (bei 100°). Blassgelbe Nadeln, erhalten durch Eingießen einer alkoholischen Lösung des Anhydrides in überschüssige, wässrige Natronlauge; fast unlöslich in Wasser. Wendet man, statt der Natronlauge, eine Lösung

von Natriummethylat $CH_3O.Na$ in Alkohol an, so resultirt das Salz $Na.C_{13}H_7O_3 + Na.OH$ (bei 100°), in citronengelben Nadeln. Dasselbe giebt an Wasser oder viel Alkohol einen Theil des Natrons ab.

Acetat $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_2H_3O$. *D.* Aus 1-Oxyxanthon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MICHAEL). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 167 bis 168° . Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Benzoat $C_{20}H_{12}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_7H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 206.5° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1996).

Dibrom-1-Oxyxanthon $C_{13}H_6Br_2O_3$. *B.* Aus 1-Oxyxanthon, gelöst in Eisessig, und Brom (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1994). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 222° .



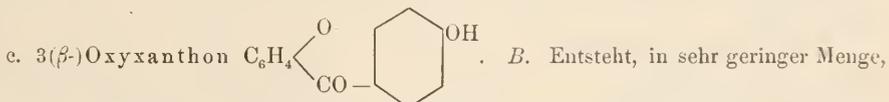
aus Salicylsäure und Hydrochinon mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, RUTISHAUSER, *B.* 25, 1648). — Glänzende, gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 231° .

Methyläther $C_{14}H_{10}O_3 = C_{13}H_7O_3.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $131,5^\circ$ (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 77).

Acetylderivat $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_2H_3O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 161° (KOSTANECKI, RUTISHAUSER).

Benzoat $C_{20}H_{12}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_7H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 151° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1996).

Dibrom-2-Oxyxanthon $C_{13}H_6Br_2O_3$. Nadeln. Schmelzpt.: 207° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1994).



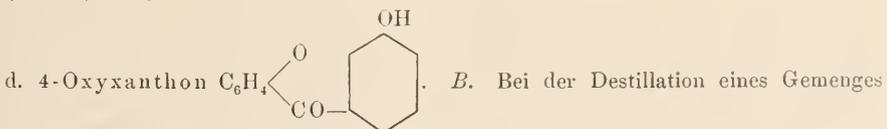
bei der Darstellung von 1-Oxyxanthon (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 3981). — Nadeln. Schmelzpt.: 242° . Leicht löslich in Natronlauge. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht Methylendiphenyloxyd $C_{13}H_{10}O$.

Methyläther $C_{14}H_{10}O_3 = C_{13}H_7O_3.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $128,5^\circ$ (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 77).

Acetylderivat $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_2H_3O$. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: $157-158^\circ$ (KOSTANECKI, RUTISHAUSER, *B.* 25, 1651).

Benzoat $C_{20}H_{12}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_7H_5O$. Nadelchen. Schmelzpt.: 147° KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1996.

Dibrom-3-Oxyxanthon $C_{16}H_6Br_2O_3$. Nadeln. Schmelzpt.: $269-272^\circ$ (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1994).



aus Salicylsäure und Brenzkatechin mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, RUTISHAUSER, *B.* 25, 1649). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 224° . Sublimirt sehr leicht.

Methyläther $C_{14}H_{10}O_3 = C_{13}H_7O_3.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 165° (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 77).

Acetylderivat $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_2H_3O$. Mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: $137-138^\circ$ (KOSTANECKI, RUTISHAUSER).

Benzoat $C_{20}H_{12}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_7H_5O$. Nadeln. Schmelzpt.: 172° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1996).

Dibrom-4-Oxyxanthon $C_{13}H_6Br_2O_3$. Nadeln. Schmelzpt.: $274-276^\circ$ (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1994).

b. 2,3,4 oder 3,4,5-Trioxybenzophenon, Alizarin gelb *A* $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_5 + H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoësäure mit Pyrogallol und $ZnCl_2$ auf 145°

(GRAEBE, EICHENGRÜN, *B.* 23 [2]. 43; *A.* 269, 297). — *D.* Man trägt allmählich 2 Thle. Benzotrìchlorid in eine kochende Lösung von 1 Thl. Pyrogallol in 2 Thln. Alkohol (von 99%) ein, gießt dann in 150 Thle. kochenden Wassers und filtrirt (*B.* 24 [2] 378). — Gelbe Nadeln. Schmilzt, nach dem Entwässern, bei 140—141°. Wenig löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Wird, aus der Lösung in Soda, durch CO₂ gefällt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird 1 Mol. Benzoësäure abgespalten. Färbt gebeizte Zenge gelb. — Na.C₁₃H₉O₄. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — K.Ä. — Pb.A₃. Hellgelber Niederschlag.

Methyläther C₁₄H₁₂O₄ = C₁₃H₉O₄.CH₃. *B.* Aus dem Natriumsalz und CH₃J bei 120° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 301). — Schwefelgelbe Krystalle. Schmelzp.: 165°. Sehr wenig löslich in Benzol.

Dimethyläther C₁₆H₁₄O₄ = C₁₃H₈O₄(CH₃)₂. *B.* Man erhitzt 2,5 g des Natriumsalzes mit 1 g Na₂CO₃ und 5 g CH₃J auf 160° (Gr., E.). — Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Soda.

Triacetat C₉H₁₆O₇ = C₁₃H₇O(OC₂H₅O)₃. Blättchen. Schmelzp.: 117° (GRAEBE, EICHENGRÜN). Unlöslich in Aether und Ligroïn.

Dimethylätheracetat C₁₇H₁₆O₅ = (CH₃O)₂.C₁₃H₇O.C₂H₅O₂. Prismen. Schmelzp.: 98° (Gr., E.).

Triacetat des Oxims C₁₉H₁₇NO₇ = (C₂H₅O)₃.C₆H₂.C(N.OH).C₆H₅. Nadelchen. Schmelzp.: 135° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 303).

Bromtrioxybenzophenon C₁₃H₉BrO₄ = (OH)₃.C₆H₃Br.CO.C₆H₅. *B.* Beim Eintragen von Brom (gelöst in Eisessig) in eine Lösung von Trioxybenzophenon in CHCl₃ (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 306). — Citronengelbe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Benzol. Wird von KMnO₄ leicht zu Benzoësäure oxydirt.

Nitrotrioxybenzophenon C₁₃H₉NO₆ = (OH)₃.C₆H(NO₂).CO.C₆H₅. *B.* Beim Erwärmen von Trioxybenzophenon mit HNO₃ (von 20%) (GRAEBE, EICHENGRÜN). — Schmelzpunkt: 123°.

Dinitrotrioxybenzophenon C₁₃H₈N₂O₈. *B.* Beim Eintragen von Trioxybenzophenon in HNO₃ (spec. Gew. = 1,4) (Gr., E.). — Schmilzt bei 133° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol.

Trinitrooxybenzophenon C₁₃H₇N₃O₁₀. *B.* Aus Trioxybenzophenon und konc. HNO₃ (Gr., E.). — Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol.

c. 2,4,4¹-Trioxybenzophenon (OH)₂.C₆H₃.CO.C₆H₄.OH + 2 H₂O. *B.* Bei kurzem Erhitzen auf 160° von p-Oxybenzoësäure mit Resorcin und ZnCl₂ (KOMAROWSKI, KOSTANECKI, *B.* 27, 1999). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 200—201°.

(4¹)-Methyläther C₁₄H₁₂O₄ = C₁₃H₉O₄.CH₃. *B.* Aus Anissäure, Resorcin und ZnCl₂ bei 160° (KOMAROWSKI, KOSTANECKI). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 165°.

d. 2,4,6-Trioxybenzophenon (OH)₃.C₆H₂.CO.C₆H₅.

Cotoïn C₁₄H₁₂O₄ = CH₃O.C₆H₂(OH)₂.CO.C₆H₅. *V.* In der echten Cotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 17). — *D.* Echte Cotorinde wird mit kaltem Aether erschöpft, der Aether größtentheils abdestillirt und der Rückstand mit Ligroïn vermischt. Man gießt vom gefällten Harze ab und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Das ausgeschiedene Cotoïn krystallisirt man aus Wasser um. Das im Harze befindliche Cotoïn zieht man, durch Kochen mit Kalkmilch und Fällen der Lösung mit Essigsäure, aus. — Blassgelbe, gekrümmte Prismen (aus Wasser); größere schwefelgelbe Tafeln werden aus Alkohol oder CHCl₃ erhalten. Schmelzp.: 130—131°. Nicht flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CHCl₃, CS₂, Benzol, Aceton, unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien; wird aus den Lösungen durch CO₂ allmählich ausgefällt. Inaktiv. Reducirt, in der Kälte, Silberlösung und beim Erwärmen FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid erzeugt in der verdünnten, wässrigen Lösung eine braunschwarze Färbung und in der concentrirten Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag; in der alkoholischen Lösung eine tiefbraunrothe Färbung. Beim Erwärmen mit konc. H₂SO₄ entstehen Phloroglucin und Benzoësäure. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Cotoïndiacetat und das Acetat des Methyl-m-Dioxy-β-Phenylcumarins. — Der Staub erregt Niesen. — Pb₂.C₁₄H₈O₄. Gelber, amorpher Niederschlag. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Cotoïnlösung mit Bleizucker erhalten.

Verbindung mit Phenylcumalin C₁₄H₁₂O₄ + C₁₁H₈O₂. *V.* In der Cotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 29; HESSE, *A.* 282, 195). — *B.* Aus Phenylcumalin (Bd. II, S. 1679) und Cotoïn (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 28, 1553). — Glänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl₃ und Alkalien.

Diacetylcotoïn $C_{18}H_{16}O_8 = CH_3O.C_6H_2(O.C_2H_3O)_2.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Methylendioxyphenylcumarin (*CIAMICIAN, SILBER, B. 27, 411, 1627*), beim Kochen von Cotoïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (*JOBST, HESSE*). — Triklone (*NEGRI, B. 27, 413*) Krystalle. Schmelzp.: 91—92°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwerer in kaltem Alkohol.

Benzoylcotoïn $C_{21}H_{16}O_5 = CH_3O.C_6H_2(CO.C_6H_5)_2(OH).OC_7H_5O$. *B.* Aus Cotoïn und (2 Mol.) Benzoësäureanhydrid bei 85° (*HESSE, A. 282, 193*). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—112°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Dibenzoylcotoïn $C_{28}H_{20}O_6 = CH_3O.C_6H_2(CO.C_6H_5)_2(OH).OC_7H_5O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135° (*H., A. 282, 194*). Schwer löslich in Aether.

Dibromcotoïn $C_{14}H_{20}Br_2O_4$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Cotoïn (*JOBST, HESSE; CIAMICIAN, SILBER, B. 27, 415*). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraun gefärbt.

Cotoïnoxim $C_{14}H_{13}NO_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)_2.C(N.OH).C_6H_5$. Glänzende Blättchen (aus Essigäther und Ligroïn). Unlöslich in Ligroïn (*CIAMICIAN, SILBER, B. 27, 416*).

Benzoylphloroglucindimethyläther, Hydrocotoïn, Benzocotoïn $C_{15}H_{14}O_4 = OH.C_6H_2(CO.C_6H_5)_2(OCH_3)_2$. *V.* In der Cotorinde (*JOBST, HESSE, A. 199, 57*). Bleibt in der harzigen Mutterlauge von der Darstellung des Oxylencotins, Methylhydrocotoïns u. s. w. Wird der harzigen Masse durch verdünnte Natronlauge entzogen. Man fällt die Lösung mit HCl und krystallisiert den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Blassgelbe, große Prismen oder lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 98°. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Aether und besonders in Aceton und $CHCl_3$. Löst sich in verdünnter Natronlauge, aber nicht in konzentrierter. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Bleizucker erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag. PCl_5 erzeugt Benzotrìchlorid, den Dimethyläther $C_6HCl_3(OCH_3)_2$ und Benzoylchlorid. Beim Schmelzen mit Kali wird Benzoësäure, neben wenig Hydrocotoïn, gebildet. Auch beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 140° entsteht Benzoësäure.

Acetylhydrocotoïn $C_{17}H_{16}O_5 = C_{16}H_{13}(C_2H_3O)O_4$. *D.* Aus Hydrocotoïn und Essigsäureanhydrid bei 150° (*J., H.*). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, wenig in Eisessig, fast gar nicht in Ligroïn.

Benzoylhydrocotoïn $C_{22}H_{18}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_2(OCH_3)_2.OC_7H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113° (*HESSE, A. 282, 195*). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromhydrocotoïn $C_{16}H_{13}BrO_4$. *D.* Durch Bromiren von Hydrocotoïn in der Kälte (*J., H.*). — Blassgelbe Nadeln und körnige, monokline Krystalle. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Aether, leichter in $CHCl_3$ und in heissem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt.

Acetylbromhydrocotoïn $C_{17}H_{16}BrO_5 = C_2H_3O_2.C_6HBr(OCH_3)_2.CO.C_6H_5$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von Acetylhydrocotoïn mit Brom (*J., H.*). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Ligroïn.

Dibromhydrocotoïn $C_{15}H_{12}Br_2O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_2(OCH_3)_2.OH$. *D.* Durch Bromiren von Hydrocotoïn in gelinder Wärme (*J., H.*). — Schwefelgelbe, sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, Eisessig und in heissem Alkohol, wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt.

Methylhydrocotoïn, Benzoylphloroglucintrimethyläther $C_{16}H_{16}O_4 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_5$. *V.* In der Paracotorinde (*JOBST, HESSE, A. 199, 53; CIAMICIAN, SILBER, B. 26, 799*). — *B.* Aus Hydrocotoïn mit KOH, CH_3J und Holzgeist (*CIAMICIAN, SILBER, B. 24, 300; 25, 1120*). Durch Erwärmen von 3 g Phloroglucintrimethyläther mit 2,5 g Benzoylchlorid, 2 g Chlorzink und 30 ccm Benzol (*CIAMICIAN, SILBER, B. 27, 1497*). — Monokline (*NEGRI, G. 23 [1] 474*) Krystalle, doch wurden auch (wenig) trimetrische (*NEGRI, B. 27, 1498*) Krystalle beobachtet. Schmelzp.: 115°. Destillirt nahezu unverändert. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol und in $CHCl_3$, leicht in Aether und Aceton, fast gar nicht in Ligroïn, sehr wenig in kaltem Eisessig, leicht in heissem. Beim Erhitzen mit Kali (+ Holzgeist) auf 140° entstehen Veratroylphloroglucintrimethyläther und Vanilloylphloroglucintrimethyläther. PCl_5 erzeugt Benzotrìchlorid, Benzoylchlorid, Trichlorophloroglucin-Trimethyläther und Dichloromethylhydrocotoïn. Liefert, beim Schmelzen mit Kali,

Benzoësäure und Phloroglucintrimethyläther. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure abgespalten. Wird von überschüssigem Brom in Tribromphloroglucintrimethyläther und Benzoylbromid zerlegt.

i-Benzoylhydrocotoïn $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_3(OCH_3)_3$. *V.* In der Paracotorinde (Hesse, *A.* 276, 340). — Große Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol. Wird, durch Schmelzen mit Kali, sehr schwer zersetzt in Benzoësäure und Phloroglucintrimethyläther.

Dichlormethylhydrocotoïn $C_{16}H_{14}Cl_2O_4 = C_6H_5.CO.C_6Cl_2(OCH_3)_3$ (?). *B.* Entsteht, neben dem Aether $C_6Cl_2(OCH_3)_3$ und Benzotrichlorid, bei gelindem Erwärmen von (8 g) Methylhydrocotoïn mit (50 g) PCl_5 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2980). Man destilliert das Produkt im Dampfstrom und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81–82°.

Brommethylhydrocotoïn $C_{16}H_{15}BrO_4$. *D.* Durch Bromiren von Methylhydrocotoïn in der Kälte (Jobst, Hesse). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Aether, schwer in der Kälte; mäßig löslich in $CHCl_3$ und Eisessig.

Dibrommethylhydrocotoïn $C_{16}H_{14}Br_2O_4$. *D.* Durch Bromiren von Methylhydrocotoïn in der Wärme (J., H.). — Große oktaëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 84°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heißem Alkohol, wenig in kaltem.

e. 2,3,2'-Trioxybenzophenon $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.OH$. Anhydrid $C_{13}H_8O_3 = 4$ -Oxyxanthon s. S. 201.

f. 2,4,2'-Trioxybenzophenon $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.OH$. Anhydrid $C_{13}H_8O_3 = 3$ -Oxyxanthon s. S. 201.

g. 2,5,2'-Trioxybenzophenon $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.OH$. Anhydrid $C_{13}H_8O_3 = 2$ -Oxyxanthon s. S. 201.

Tetraoxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_5$. a. 2,3,4,2'-Tetraoxybenzophenon $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.OH + H_2O$. *B.* In ein geschmolzenes Gemenge von 1 Thl. Salicylsäure und 1 Thl. Pyrogallol trägt man allmählich 3 Thle. $ZnCl_2$ ein und erhitzt noch 3 Stunden lang auf 145° (*B.* 23 [2] 44; GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 307). — Grünlichgelbe Blättchen. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 149°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin. Sublimierbar. Beim Erhitzen auf 200–240° entsteht etwas 3,4-Dioxyxanthon. Wird von warmem Vitriolöl in Salicylsäure und Pyrogallolschwefelsäure zerlegt. — $Na.C_{13}H_9O_5 + H_2O$. Schwefelgelbe Kryställchen.

Tetracetylderivat $C_{21}H_{18}O_9 = C_{13}H_6O(C_2H_3O_2)_4$. Schuppen. Schmelzp.: 118° (Gr., E.).

Bromtetraoxybenzophenon $C_{13}H_9BrO_5$. Schwefelgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 200° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 311).

3,4-Dioxyxanthon $C_{13}H_8O_4 + 3H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix} C_6H_2(OH)_2 + 3H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 2,3,4,2'-Tetraoxybenzophenon mit Wasser auf 180–220° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 310; *B.* 24, 969). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol.) Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 240°.

Bromdioxyxanthon $C_{13}H_7BrO_4$. *B.* Beim Aufkochen einer eisessigsäuren Lösung von 2,3,4,2'-Tetraoxybenzophenon mit (1 Mol.) Brom (Gr., E., *A.* 269, 312). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°.

Tribromdioxyxanthon $C_{13}H_5Br_3O_4$. *B.* Bei längerem Kochen von 2,3,4,2'-Tetraoxybenzophenon (gelöst in Eisessig) mit überschüssigem Brom (Gr., E.). — Schmilzt nicht bei 360°.

Diacylderivat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 161° (Gr., E.).

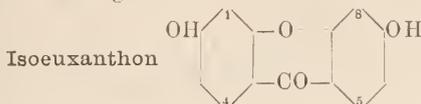
b. 2,4,6,2'-Tetraoxybenzophenon $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.OH$. 1,3-Dioxyxanthon $C_{13}H_8O_4$. *B.* Entsteht neben Oxydixanthon $C_{20}H_{10}O_5$, bei der Destillation von Phloroglucin mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 1896, 3981). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 247°.

Methyläther $C_{14}H_{10}O_4 = C_{13}H_7O_3.OCH_3$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145° (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 78). Schwer löslich in Alkohol.

Diacylderivat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6O_2(O.C_2H_3O_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 144° (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 3981).

Dibrom-1,3-Dioxyxanthon $C_{13}H_6Br_2O_4$. Nadeln. Schmelzp.: 245° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1995).

c. 2,4,2',4'-Tetraoxybenzophenon, Isoeuxanthonsäure $C_{13}H_{10}O_5 + H_2O = (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. B. Beim Schmelzen von Isoeuxanthon mit Kali (GRAEBE, A. 254, 302). — Schmilzt gegen 200° , dabei in Wasser und Isoeuxanthon zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser.



B. Beim Destilliren von 1 Thl. wasser-

freier β -Resorcylsäure $C_6H_4O_4$ mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, B. 18, 1986). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 243° . Leicht löslich in Alkohol; die Lösung wird durch $FeCl_3$ graugrün gefärbt. Geht, durch Schmelzen mit Kali, in Isoeuxanthonsäure über.

Diacetylderivat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$. Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: $124-130^\circ$ (GRAEBE, A. 254, 302).

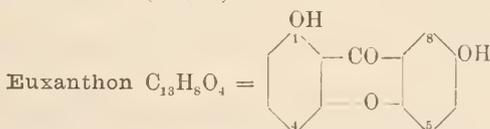
3,6-Dioxyxanthon $OH \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_3 \cdot OH$. Diäthyläther $C_{17}H_{18}O_4 = C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. B. Beim Destilliren von 4-Aethyläther-2,4-Dioxybenzoesäure mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, Soc. 67, 996). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185° .

d. 2,4,3',4'-Tetraoxybenzophenon $(OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2 + 2H_2O$. B. Aus Protokatechusäure, Resorcin und $ZnCl_2$ bei 160° (KOMAROWSKI, KOSTANECKI, B. 27, 2000). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $201-202^\circ$.

e. Euxanthonsäure, 2,6,2',5'-Tetraoxybenzophenon $CO[C_6H_3(OH)_2]_2$. B. Entsteht, neben Hydrochinon, beim Erhitzen von (1 Thl.) Euxanthon mit (3 Thln.) Kali (BAEYER, A. 155, 259; GRAEBE, A. 254, 300). — Krystallisirt aus heißem Wasser, beim Abkühlen, in gelben Warzen, beim Abdampfen in langen, gelben Nadeln. Schmilzt bei $200-202^\circ$, dabei in Wasser und Euxanthon zerfallend; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen der Säure mit ammoniakhaltigem Wasser. In Wasser viel leichter löslich als Euxanthon. Die gelbe Lösung in Kali wird an der Luft rasch dunkel. Gibt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Liefert mit Hydroxylamin das Derivat $C_{13}H_8NO_4$ (s. S. 206). — $Pb_2 \cdot C_{13}H_6O_5$. Röthlichgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleiessig.

Teträthyläther $C_{21}H_{26}O_5 = C_{13}H_6O(OC_2H_5)_4$. Blättchen oder flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $93-95^\circ$ (HERZIG, M. 13, 414). Schwer löslich in Alkohol.

Tetracetylderivat $C_{21}H_{18}O_9 = C_{13}H_6O(O \cdot C_2H_5O)_4$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: $118-119^\circ$ (HERZIG).



B. Beim Erhitzen von Euxanthin-

säure (STENHOUSE, A. 51, 325) oder euxanthinsäuren Salzen; beim Lösen von Euxanthinsäure in Vitriolöl oder beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Euxanthinsäure in absoluten Alkohol (ERDMANN, J. pr. 33, 205). Beim Kochen von Hydrochinoncarbonsäure mit β -Resorcylsäure oder Resorcin (KOSTANECKI, NESSLER, B. 24, 3983) und Essigsäureanhydrid (GRAEBE, A. 254, 298). — D. Man löst Euxanthinsäure in Vitriolöl, wäscht das sich abscheidende Euxanthon mit Wasser und sublimirt es (BAEYER, A. 155, 259). Darstellung aus Jaune indien: GRAEBE, A. 254, 291. — Blassgelbe, breite Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 240° (kor.). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in langen Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Löslich in Aetzkali und in concentrirtem Ammoniak. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Euxanthonsäure und schliesslich Resorcin und Hydrochinon. Mit HNO_3 entsteht erst Trinitroeuxanthon und dann Trinitroresorcin. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam und nachheriges Ansäuern fällt ein amorpher, schwarzvioletter Körper $C_{20}H_{18}O_7$ aus (MANN, TOLLENS, A. 290, 159; vgl. (WICHELHAUS, SALZMANN, B. 10, 1398). — Euxanthon verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (SPIEGLER, B. 17, 808). Beim Erhitzen von Euxanthon mit Zinkstaub werden Benzol, Phenol, etwas Biphenyl (?) und Methylendiphenylenoxyd $CH_2(C_6H_4)_2O$ (s. Bd. II, S. 991) gebildet. — Salze: MANN, TOLLENS, A. 259, 159. — $Na_2 \cdot C_{13}H_6O_4$ (bei 100°). Krystallinisch. — $K_2 \cdot \bar{A}$. — $Mg \cdot C_{13}H_6O_4$. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (GRAEBE, EBRARD, B. 15, 1678). — $Ca \cdot \bar{A}$ (bei 115°). Niederschlag. — $Ba \cdot \bar{A}$. Rother Niederschlag.

7-Methyläther $C_{11}H_{10}O_4 = OH.C_{13}H_6O_2.OCH_3$. *B.* Beim Methylieren von Euxanthon (KOSTANECKI, *B.* 27, 1992). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 129°.

Dimethyläther $C_{15}H_{12}O_4 = C_{13}H_6O_2(OCH_3)_2$. *D.* Aus Euxanthon, KOH, CH_3J und Holzgeist (GRAEBE, EBRARD). — Blassgelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzpt.: 130°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in heißem Alkohol.

Monoäthyläther $C_{15}H_{12}O_4 = C_{13}H_7O_2.C_2H_5$. a. α -Derivat. Aus Euxanthon, alkoholischem KOH und C_2H_5J ; aus dem Diäthyläther und alkoholischem KOH bei 140° (HERZIG, *M.* 12, 163). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 144—145°. Unlöslich in wässriger Kalilauge.

b. β -Derivat. *B.* Durch Erhitzen des Diäthyläthers (1 Thl.) mit (20 Thlu.) Vitriolöl auf 100° (HERZIG, *M.* 12, 167). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 223—225°. Löslich in verd. Kalilauge.

Diäthyläther $C_{17}H_{16}O_4 = C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Lange Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 126° (GR., EBR.).

Aethylätheracetat $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_5O_2.C_{13}H_6O.OC_2H_5$. a. α -Derivat. *B.* Aus dem α -Aethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 180—182°.

b. β -Derivat. *B.* Aus dem β -Aethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, *M.* 13, 419). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 164—166°. Schwer löslich in Alkohol.

Diacetylexanthon $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Kochen von Euxanthon mit Essigsäureanhydrid (WICHELHAUS, SALZMANN). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). Schmelzpt.: 185°. Wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol.

Dibenzoat $C_{27}H_{16}O_6 = C_{13}H_6O_2(C_7H_5O_2)_2$. Braungelbe Kryställchen (aus Anilin). Schmelzpt.: 214° (GR., EBR.). Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in siedendem Anilin.

Oxim $C_{13}H_9NO_4$. *B.* Aus Euxanthonensäure, $NH_3O.HCl$ und Soda (HERZIG, *M.* 13, 417). — Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 233—235°. Fast unlöslich in Wasser.

Dichloreuxanthon $C_{13}H_6Cl_2O_4$. *D.* Durch Auflösen von Dichloreuxanthonensäure in Vitriolöl (ERDMANN, *J. pr.* 37, 397). — Gelbes Pulver.

Dibromeuxanthon $C_{13}H_6Br_2O_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzpt.: 280° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1995).

Methyläther $C_{14}H_8Br_2O_4 = C_{13}H_5Br_2O_4.CH_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpt.: 196° (KÖNIG, KOSTANECKI).

Aethyläther $C_{15}H_{10}Br_2O_4 = C_{13}H_5Br_2O_4.C_2H_5$. Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 205—207° (HERZIG, *M.* 16, 319).

Aethylätheracetat $C_{17}H_{12}Br_2O_5 = C_2H_3O_2.C_{13}H_4Br_2O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Aethyläthers $C_{13}H_5Br_2O_4.C_2H_5$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG). — Nadeln (und Blättchen) (aus Alkohol). Schmelzpt.: 180—190°.

Trinitroexanthon $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$. *D.* Man erwärmt Euxanthon mit Salpetersäure, bis stürmische Einwirkung erfolgt, entfernt dann das Feuer und bindet das ausgeschiedene Trinitroexanthon an NH_3 (ERDMANN). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Wird von Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. Die Alkalisalze werden nicht durch überschüssiges Alkalicarbonat gefällt. — Das Ammoniumsals $NH_4.C_{13}H_4(NO_2)_3O_4$ bildet schwarzrothe Körner.

1,6-Dioxyxanthon. *B.* Aus Resorcyssäure und Resorcin (KOSTANECKI, *B.* 27, 1991). — Liefert ein in gelben Nadelchen krystallisierendes Tetrabromderivat vom Schmelzpunkt 280° (KOSTANECKI, KÖNIG, *B.* 27, 1996).

6-Methyläther $C_{14}H_{10}O_4 = OH.C_{13}H_6O_2.OCH_3$. *B.* Durch Methylieren von 1,6-Dioxyxanthon (KOSTANECKI). — Ledergelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 143—144°.

Acetylderivat $C_{16}H_{12}O_5 = C_{14}H_9O_4.C_2H_3O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 150° (KOSTANECKI).

β -Isoxanthon, **β -Dioxy-carbonyldiphenylenoxyd** $C_{13}H_8O_4 = C_{13}H_6(OH)_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von β -Diaminocarbonyldiphenylenoxyd mit verdünnter Salzsäure auf 220 bis 260° (GRAEBE, *B.* 16, 863). — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien.

Diacetylderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 175° (GRAEBE, *A.* 254, 301).

Pentaoxybenzophenon $C_{18}H_{10}O_6$.

a. 2,4,6-Phentriolmethanophenyldiol (3¹, 4¹), Maklurin, Moringersäure, Protokatechuphloroglucin $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. V. Im Gelbbolze (*Morustinctoria* L. = *Maclura aurantiaca* Nutt. — Cuba, Jamaica, Portorico). Das geraspelte Gelbbolz wird 2–3 Mal mit Wasser ausgekocht, die Auszüge bis auf die Hälfte vom Gewicht des angewandten Holzes verdampft und stehen gelassen. Es scheiden sich Morin und Morinkalk aus. Das Filtrat dampft man ein und setzt HCl hinzu. Dadurch fällt Maklurin aus (HLASIWETZ, PFAUNDLER, A. 127, 352). — LÖWE (*Fr.* 14, 118) schüttelt das Filtrat vom Morinniederschlag mit Essigäther aus, verdunstet den Essigäther, löst den Rückstand in kaltem Wasser und fällt die Lösung durch festes Kochsalz. Hierbei scheidet sich zunächst eine braune, amorphe Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$ ab und später Maklurin. — BENEDIKT (A. 185, 114) empfiehlt, die schlammigen Bodensätze, welche sich gelegentlich der Darstellung von Gelbbolzextrakt im Großen bilden, mit verdünnter Salzsäure anzurühren und dann wiederholt aus heißem Wasser umzukristallisieren. — Die Ablagerungen in der Mitte der Blöcke von Gelbbolz bestehen größtentheils aus Maklurin. Man braucht sie nur wiederholt aus salzsäurehaltigem Wasser umzukristallisieren (WAGNER, J. 1850, 529). Man reinigt das Maklurin durch Lösen in Aether und dann durch Umkristallisieren aus Essigsäure (von 50%) und hierauf aus Wasser. — Hellgelbes Krystallpulver. Verliert bei 130° das Krystalwasser, schmilzt bei 200° (W.) und zersetzt sich oberhalb 270° unter Bildung von CO_2 und Brenzkatechin. 1 Thl. löst sich in 190 Thln. Wasser von 14° (B.); leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenoxydlösung einen grünschwarzen Niederschlag. Wird durch Alkaloide, Leinlösung und Albuminate gefällt; kann aber nicht zum Gerben benutzt werden (L.). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Die Lösungen in Alkalien bräunen sich an der Luft. Zerfällt, beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge (H., P.) oder beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° (B.), glatt in Phloroglucin und Protokatechusäure. $C_{18}H_{10}O_6 + H_2O = C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4$. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure entstehen Phloroglucin und Machromin. Beim Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam werden Phloroglucin und ein Körper $C_{14}H_{12}O_5$ gebildet. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumamalgam entsteht eine Verbindung $C_{23}H_{18}O_{10}$ (CIAMICIAN, SILBER, B. 27, 1628). Beim Behandeln mit Diazobenzolsulfat und Natronlauge entsteht Maklurindisazobenzol. Die Lösung in Vitriolöl scheidet, nach einigem Stehen, Rufimorinsäure aus. Schwache Säure; treibt indessen, beim Kochen mit $BaCO_3$ und Wasser, 1 Mol. CO_2 aus (B.). Färbt gebeizte Zeuge sehr schwach schmutzig braungelb. — Kalk- und Eisenoxysalz: WAGNER. — $Pb.C_{18}H_{10}O_6 + H_2O$. Gelbe, blättrige Krystalle, erhalten durch Versetzen einer siedenden Maklurininlösung mit heißer, verdünnter Bleizuckerlösung (HLASIWETZ, PFAUNDLER); — $Pb_5(C_{18}H_{10}O_6)_2 + 2H_2O = 2C_{18}H_6O_6.Pb_2 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. Eigelber Niederschlag, gebildet durch Eingießen einer alkoholischen Maklurininlösung in überschüssige alkoholische Bleizuckerlösung (LÖWE).

Acetylmaklurin $C_{18}H_{12}O_6 + \frac{1}{2}H_2O = C_{18}H_9(C_2H_3O)_6 + \frac{1}{2}H_2O$. B. Aus Maklurin und Acetylchlorid bei 100° (HLASIWETZ, PFAUNDLER, J. 1864, 560). — Dickflüssiges Öl.

Verbindung $C_{23}H_{18}O_{10}$. B. Bei 5stündigem Kochen von 10 g Maklurin, gelöst in 60 g Essigsäureanhydrid, mit 50 g geschmolzenen Natriumacetats (CIAMICIAN, SILBER, B. 27, 1629). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181–182°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Pentabenzoylmaklurin $C_{47}H_{30}O_{11} = C_{12}H_5O(C_7H_5O_2)_5$. B. Aus Maklurin und Benzoylchlorid (+ Natronlauge) (KÖNIG, KOSTANECKI, B. 27, 1996). — Glitzernde Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155–156°.

Brommaklurin $C_{18}H_7Br_3O_6 + H_2O$. D. Durch Versetzen von, unter Wasser befindlichem, Maklurin mit (3 Mol.) Brom (BENEDIKT, A. 185, 117). — Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol).

Machromin $C_{14}H_{10}O_6 + 3H_2O$. D. Man kocht eine nicht zu konzentrierte Maklurininlösung mit Zink und Schwefelsäure, versetzt die hochrothe Lösung mit $\frac{1}{3}$ Vol. Alkohol und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Bleizucker Machromin gefällt, während Phloroglucin in Lösung bleibt. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt, die Lösung eingedunstet und das AuskrySTALLISIRTE aus wässrigem Alkohol umkristallisirt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, J. 1864, 558). — Farblose, flimmernde Kryställchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Die heiß bereitete, wässrige Lösung färbt sich an der Luft tief veilchenblau. In der sehr verdünnten, alkoholischen Lösung bewirkt Eisenchlorid eine violettrothe, später königsblau werdende Färbung. Dieses blaue Oxydationsprodukt wird durch Natriumamalgam (oder Zn und HCl) wieder zu Machromin reducirt.

Reduktionsprodukt $C_{14}H_{12}O_5$ (?). *D.* Man erhitzt eine Lösung von Maklurin in 10 Thln. Wasser mit Natriumamalgam, sättigt die gelbe Lösung, bei Luftabschluss, mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. In den Aether gehen Phloroglucin und der Körper $C_{14}H_{12}O_5$ über, von denen nur Letzterer durch Bleiacetat fällbar ist (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 559). — Amorph. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grasgrüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung. Reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung.

Rufimorinsäure $C_{16}H_{14}O_9$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Maklurin in kaltem Vitriolöl oder beim Kochen von Maklurin mit verdünnter Salzsäure (WAGNER, *J.* 1851, 420; vgl. *J.* 1850, 530; 1864, 536). — Dunkelrothe Masse. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Aether. Leicht löslich in Alkalien mit karminrother Farbe. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, zum Theil wieder in Maklurin über. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und eine Nitrosäure. — Die Lösung der Säure in alkalihaltigem Wasser giebt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $C_{16}H_{14}O_9 \cdot 2PbO$ (?) und mit Kupferacetat einen braunrothen Niederschlag $2C_{16}H_{14}O_9 \cdot 3CuO$ (?).

Verbindung $C_{26}H_{14}O_{15}$. *B.* Beim Erhitzen von Maklurin mit Vitriolöl auf 160—170° und zuletzt auf 190° (HLASIWETZ, *A.* 143, 308). — Braun; löslich in NH_3 und daraus durch Säuren fällbar. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, weder Phloroglucin, noch Protocatechusäure.

Trimethyläther $C_{16}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot OCH_3$ (?). *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 150° von 5 g Protocotoin mit 10 g KOH und 10 ccm Holzgeist (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 25, 1131). — Schmelzp.: 154—154,5°. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt.

2,4,6-Trimethyläther, Cotogenin $C_{16}H_{16}O_6 = (CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von Methylprotocotoin mit Kali (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 26, 783). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 27°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tetramethyläther, Vanilloylphloroglucintrimethyläther $C_{17}H_{18}O_6 = (CH_3O)_3 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot OCH_3$. Entsteht, neben dem Trimethyläther $C_{16}H_{16}O_6$, bei 6stündigem Erhitzen auf 130—140° von 10 g Methylprotocotoin mit 20 g KOH und 20 ccm Holzgeist (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 25, 1134). — Krusten. Schmelzp.: 180°.

Pentamethyläther $C_{18}H_{20}O_6 = C_{13}H_5O(OCH_3)_5$. *B.* Aus dem Trimethyläther mit $KOH + CH_3J$ (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 25, 1132). — Blättchen (aus Alkohol). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in Phloroglucintrimethyläther und Protocatechusäure. Beim Eintropfen von Brom in eine Lösung des Pentamethyläthers in $CHCl_3$ entsteht zunächst ein bei 144° schmelzendes Monobromderivat $C_{18}H_{19}BrO_6$; überschüssiges Brom bewirkt Spaltung in Bromveratrumsäure und Tribromphloroglucintrimethyläther.

Dimethyläthyläther $C_{17}H_{18}O_6 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot OC_2H_5$. *B.* Aus 5 g Protocotoin, 10 g KOH und 10 ccm Aethylalkohol bei 155° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 25, 1137). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. — Der entsprechende Tetramethyläther $(CH_3O)_3 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot OC_2H_5$ schmilzt bei 162°.

Trimethylätherdiacetat $C_{20}H_{20}O_8 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(C_2H_5O_2) \cdot CO \cdot C_6H_3(C_2H_5O_2)(OCH_3)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127° (C., S., *B.* 25, 1131).

Tetramethylätheracetat $C_{19}H_{20}O_7 = (CH_3O)_4 \cdot C_{18}H_5O \cdot OC_2H_5O$. Schmelzp.: 170° (C., S., *B.* 25, 1135).

Dimethyläthylätherdiacetat $C_{21}H_{22}O_8 = C_5H_5O_2 \cdot C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(C_2H_5O_2) \cdot OC_2H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 118° (C., S., *B.* 25, 1137).

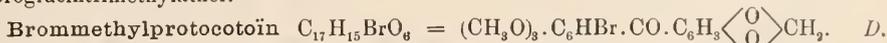
Protocotoin, Piperonylphloroglucindimethyläther $C_{16}H_{14}O_6 = \begin{matrix} C_6H_2(OH)(OCH_3)_2 \\ | \\ CO \cdot C_6H_3O_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$.

V. In der Cotorinde (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2982). — Monokline (NEGRI, *B.* 24, 2983) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142°. Beim Erhitzen mit Kali und Holzgeist auf 150° entsteht Veratroylphloroglucintrimethyläther $(OH)_2 \cdot C_{13}H_5O(OCH_3)_3$. Beim Erhitzen mit Kali und Weingeist auf 150° resultirt der entsprechende Dimethyläthyläther $(OH)_2 \cdot C_{13}H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure. PCl_5 erzeugt den Aether $C_6HCl_3(OCH_3)_3$. Bei der Oxydation mit Chamäleon, in alkalischer Lösung, entsteht Acetopiperon $CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Salpetersäure (spec. Gew. = 1.4) erzeugt, in der Kälte, eine blaugrüne Färbung.

Dibromprotocotoin $C_{16}H_{12}Br_2O_6$. *B.* Aus Protocotoin, gelöst in CS_2 , und Brom (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2984) — Seideglänzende Schuppen (aus CS_2). Schmelzp.: 170°.

Piperonylphloroglucintrimethyläther, Methylprotocotoin, Oxyleucotin $C_{17}H_{16}O_6 = C_{14}H_7O_3(OCH_3)_3$. *V.* In der Cotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 48; CIAMICIAN,

SILBER, *B.* 26, 779). Begleitet das Paracotoïn. Wird dieses mit Kalilauge erwärmt, so löst es sich als Paracotoïnsäure auf, während Oxyleucotin zurück bleibt. — *B.* Aus (10 g) Protocotoïn, gelöst in Holzgeist, (15 g) CH_3J und (3 g) KOH (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2984). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134–135°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol oder Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Aether, $CHCl_3$, Benzol. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure entsteht eine blaugrüne Lösung und ein blaugrünes Harz. Nicht flüchtig. Inaktiv. Ueberschüssiges Brom spaltet in Tribromphloroglucintrimethyläther und Piperonylsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° wird Protocatechusäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phloroglucintrimethyläther und Pentaoxybenzophenontrimethyläther $(CH_3O)_3C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$; diese zerfallen, bei weiterem Schmelzen, in CO_2 , Protocatechualdehyd (?) und Ameisensäure. Verbindet sich mit Phenylhydrazin, aber nicht Hydroxylamin. PCl_5 erzeugt Trichlorphloroglucintrimethyläther.



Durch Versetzen einer Lösung von Oxyleucotin in $CHCl_3$ oder Eisessig mit Brom, bei gewöhnlicher Temperatur (*J.*, *H.*). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190 bis 192°. Aeußerst schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Aether.

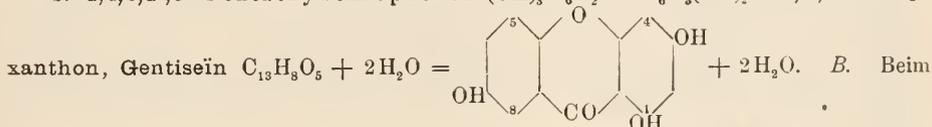
Dibrommethylprotocotoïn $C_{17}H_{14}Br_2O_6$. *D.* Durch Bromiren von Oxyleucotin in der Wärme (*J.*, *H.*). — Gleich dem Dibromoxyleucotin. Schmelzp.: 159°.

Acetylprotocotoïn $C_{18}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6.C_2H_3O$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 103° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2984). Leicht löslich in heißem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Essigäther.

Acetylbromprotocotoïn $C_{18}H_{15}BrO_7 = C_{16}H_{12}BrO_6.C_2H_3O$. *B.* Aus Acetylprotocotoïn, gelöst in CS_2 , und Brom (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2986). — Nadelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 175°.

Protocotoïnphenylhydrazon $C_{22}H_{20}N_2O_5 = CH_2 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} \right\rangle C_6H_3.C(N_2H.C_6H_5).C_6H_2.(OH)(OCH_3)_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 211° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2985). Wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

b. 2, 4, 6, 2', 5'-Pentaoxybenzophenon $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. 1, 3, 7-Trioxy-



Kochen von Gentisin (s. u.) mit HJ (spec. Gew. = 1,7) (KOSTANECKI, *M.* 12, 207). Beim Destilliren von (1 Mol.) Gentisinsäure mit 1 Mol. Phloroglucin und etwas Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, TAMBOR, *M.* 15, 4). — Strohgelbe Nadelchen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 315°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Färbt gebeizte Zeuge hellgelb.

Methyläther, Gentisin, Gentianin $C_{14}H_{10}O_5 = C_{13}H_7O_5.CH_3$. *V.* In der Enzianwurzel von *Gentiana lutea* (TROMMSDORFF, *A.* 21, 134; LECONTE, *A.* 23, 202; BAUMERT, *A.* 62, 106). — *B.* Aus Gentiseïn mit (1 Mol.) KOH , (1 Mol. CH_3J) und Holzgeist (KOSTANECKI, TAMBOR, *M.* 15, 7). — *D.* Die gepulverte Enzianwurzel wird einige Tage lang mit kaltem Wasser behandelt, dann abgepresst, getrocknet und mit starkem Alkohol ausgekocht. Der alkoholische Auszug wird bis zum Syrup verdampft, hierauf mit Wasser vermischt und der Niederschlag, nach dem Waschen mit Aether, aus Alkohol umkrystallirt (BAUMERT). Zur Reinigung kocht man das Gentisin mit viel Alkohol (von 94 %) auf, setzt Kalilauge bis zur Lösung hinzu, filtrirt und fügt zum Filtrat etwas Essigsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 63; 180, 348). — Lange, blassgelbe, seidenglanzende Nadeln. Schmelzp.: 267°. Sublimirt bei 300–400° unter beträchtlicher Zersetzung. Löslich in 3630 Thln. Wasser von 16° (*B.*). 100 Thle. Alkohol (von 40°) lösen in der Kälte 0,22 Thle., bei Siedehitze 1,6 Thle.; 100 Thle. Aether lösen $\frac{1}{20}$ Thl. (*L.*). Leicht löslich in Alkalien mit goldgelber Farbe. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure, Phloroglucin und Oxysalicylsäure. Wird von Natriumamalgam in einen Körper $C_{13}H_{10}O_4$ übergeführt. Reducirt Silberlösung. Verbindet sich mit Basen, die Salze werden zum Theil schon durch CO_2 zerlegt.

Salze: BAUMERT; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 73. — $Na.C_{14}H_9O_5 + 2H_2O$. *D.* Man löst Gentisin in Alkohol und Natron und fällt mit Aether (*H.*, *H.*). — Seidenglanzende, goldgelbe Nadeln oder kleine Prismen. Wird erst bei 180° wasserfrei. — $Na_2O.3C_{14}H_{10}O_5$ und $2Na_2O.7C_{14}H_{10}O_5$ wurden von BAUMERT in Nadeln erhalten, durch Kochen von Gentisin mit Soda und Alkohol. — $K.C_{14}H_9O_5 + H_2O$. Gleich dem Natriumsalz

(H., H.). BAUMERT beschreibt die Salze: $K_2C_{14}H_9O_6 \cdot C_{14}H_{10}O_5 + 2H_2O$ — goldgelbe Nadeln, und $K_2O \cdot 5C_{14}H_{10}O_5 + 16H_2O$ — goldgelbe Nadeln. — $Ba_2C_{14}H_8O_5 + H_2O$. Orangefarbener, flockiger Niederschlag; zieht an der Luft begierig CO_2 an (B.). — $Pb_2C_{14}H_8O_5 \cdot Pb(OH)_2$. Orangefarbener Niederschlag (B.).

3,7-Dimethyläther $C_{15}H_{12}O_5 = OH \cdot C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2$. *B.* Aus Gentisin oder Gentisein, (2 Mol.) KOH, (2 Mol.) CH_3J und Holzgeist (KOSTANECKI, SCHMIDT, M. 12, 318). Entsteht, neben 1,3,7-Trioxyanthon, beim Destillieren von 5-Methylätherhydrochinon-carbonsäure mit Phloroglucin und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, TAMBOR, M. 16, 922). — Breite, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 167° . Schwer löslich in Alkohol.

Dimethylätheracetat $C_{17}H_{14}O_6 = C_2H_5O_2 \cdot C_{15}H_8O_2(OCH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 189° (KOSTANECKI, SCHMIDT).

Gentisindiacetat $C_{15}H_{14}O_7 = C_{14}H_8(C_2H_5O)_2O_5$. *D.* Durch Kochen von Gentisin mit Acetylchlorid (H., H., A. 175, 74). — Haarfeine Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: $196-196,5^\circ$.

Gentiseintriacetat $C_{19}H_{14}O_8 = C_{13}H_5O_2(C_2H_5O_2)_3$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 226° (K., M. 12, 209).

Gentisindibenzoat $C_{28}H_{18}O_7 = CH_3O \cdot C_{13}H_5O_2(C_7H_5O_2)_2$. Dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192° (K., T., M. 15, 8).

Dinitrogentisin $C_{14}H_8N_2O_9 + H_2O = C_{14}H_8(NO_2)_2O_6 + H_2O$. *D.* Durch Auflösen von Gentisin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) (BAUMERT). — Grünes Pulver.

Trinitrogentisin $C_{14}H_7N_3O_{11} = C_{14}H_7(NO_2)_3O_6$. *D.* Durch Eintragen von Gentisin in Salpetersäure (BAUMERT). — Hellgelb.

Verbindung $C_{13}H_{10}O_4$. *D.* Man behandelt Gentisin mit Natriumamalgam, bis die anfangs tiefgrüne Lösung braun geworden ist, und fällt dann mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, A. 180, 347). — Kirschrother, amorpher Niederschlag; löst sich in NH_3 mit rother Farbe.

Hexaoxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_7 = CO[C_6H_2(OH)_3]$. **Anhydropyrogallolketon** $C_{13}H_8O_6 = O[C_6H_2(OH)_3] \cdot CO$. *B.* Gallein (s. Bd. II, S. 2087) zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoesäure und Anhydropyrogallolketon (BUCHKA, A. 209, 270). $C_{20}H_{10}O_7 + H_2O + H_2 = C_7H_5O_2 + C_{13}H_8O_6$. — Hellbraunes Krystallpulver. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol und Aceton. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Löst sich in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe. Wird von PCl_5 schwer angegriffen. Wird, in essigsaurer Lösung, durch Natriumamalgam reducirt.

Tetracetat $C_{21}H_{16}O_{10} = C_{13}H_4(C_2H_5O_2)_4O_2$. *D.* Durch Kochen von Anhydropyrogallolketon mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Würfel (aus Benzol). Schmelzp.: 237° .

Sulfäthylbenzophenon $C_{15}H_{14}SO = C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Ein Gemisch von 1 Thl. Thiophenoläthyläther, 1 Thl. Benzoylchlorid und 2 Thln. CS_2 wird, unter Kühlung, mit 1 Thl. $AlCl_3$ versetzt, stehen gelassen und schliesslich 1 Stunde lang auf 35° erwärmt (AUWERS, BEGER, B. 27, 1734). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $82-83^\circ$. Schwer löslich in Ligroin, mäßig in kaltem Alkohol, leicht in Aether u. s. w.

Oxim $C_{15}H_{15}NOS = C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot C(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht, in 2 isomeren Formen, bei 2tägigem Erwärmen von 1 Thl. Sulfäthylbenzophenon mit 1 Thl. $NH_3O \cdot HCl$ und $2\frac{1}{2}$ Thln. Kali, in wässrig-alkoholischer Lösung (AUWERS, BEGER, B. 27, 1734). Durch Zusatz von Wasser wird zunächst das Antiderivat gefällt.

a. (h-)Antiderivat $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot C_6H_5$. $\ddot{N} \cdot OH$. Glasglänzende Prismen (aus Essigester). Schmelzp.: $133-134^\circ$. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Geht, bei mehrstündigem Erhitzen mit Alkohol auf 100° , theilweise in das Isomere über.

Acetat $C_{17}H_{17}NO_2S = C_{15}H_{14}NOS \cdot C_2H_3O$. Glänzende Prismen. Schmelzp.: $99-100^\circ$ (AUWERS, BEGER, B. 27, 1736). Schwer löslich in Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Giebt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf $150-160^\circ$, Sulfäthylbenzoesäure.

b. (n-)Synderivat $C_2H_5S \cdot C \cdot C_6H_5$. $OH \cdot \ddot{N}$. Feine Nadeln. Schmelzp.: $94-96^\circ$ (AUWERS, BEGER, B. 27, 1735). Leichter löslich als das Antioxim. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° , theilweise in das Antioxim über. Beim Behandeln mit PCl_5 , in ätherischer Lösung, entsteht die Verbindung $C_2H_5S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Acetat $C_{17}H_{17}NO_3 \cdot S = C_{15}H_{14}NOS \cdot C_2H_5O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—60° (A., B.). Geht, beim Behandeln mit PCl_5 , in ätherischer Lösung, in Sulfäthyl-anilid über.

4,4'-Diphenylolmethanthion $C_{13}H_{10}SO_2 = CS(C_6H_4.OH)_2$. Dimethyläther $C_{15}H_{14}SO_2 = CS(C_6H_4.OCH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 10 g gepulvertem $AlCl_3$ in das Gemisch aus 10 g Anisol und 5 g $CSCl_2$ (GATTERMANN, *B.* 28, 2869). Man gießt, nach 3—4 Stunden, in Eiswasser. — Lange, dunkelblaue Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, mit intensiv blauer Farbe. Liefert, beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge, 4,4'-Dimethoxybenzophenon. Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 210° entsteht Tetramethoxytetraphenyläthylen.

Diäthyläther $C_{17}H_{18}SO_2 = CS(C_6H_4.OC_2H_5)_2$. *B.* Wie der Dimethyläther (GATTERMANN, *B.* 28, 2871). — Himmelblaue Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Die Lösungen sind intensiv violett gefärbt.

Dipropyläther $C_{19}H_{22}SO_2 = CS(C_6H_4.OC_3H_7)_2$. Blaue Blätter (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 105—106° (GATTERMANN).

Bis-Chlorphenylolmethanthion $C_{13}H_8Cl_2SO_2 = CS(C_6H_3Cl.OH)_2$. Dimethyläther $C_{15}H_{12}Cl_2SO_2 = CS(C_6H_3Cl.OCH_3)_2$. *B.* Aus *o*-Chloranisol, $CSCl_2$ und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 28, 2872). — Moosgrüne Nadeln. Schmelzp.: 178—179°. Die Lösungen sind violett gefärbt.

Diäthyläther $C_{17}H_{16}Cl_2SO_2 = CS(C_6H_3Cl.OC_2H_5)_2$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142° (GATTERMANN, *B.* 28, 2873). Die Lösungen sind blauviolett gefärbt.

Bis-Bromphenylolmethanthion $C_{13}H_6Br_2SO_2 = CS(C_6H_3Br.OH)_2$. Dimethyläther $C_{15}H_{10}Br_2SO_2 = CS(C_6H_3Br.OCH_3)_2$. *B.* Aus *o*-Bromanisol, $CSCl_2$ und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 28, 2873). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—190°. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe.

3. Ketone $C_{14}H_{12}O$.

1. **2-Methoxyphenylmethanonphenyl, *o*-Phenyltolylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, neben der *p*-Verbindung, beim Erhitzen von Benzoesäure mit Toluol und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ; siehe *p*-Phenyltolylketon). — Wird bei —18° nicht fest (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301). Siedep.: 315—316° (*i. D.*); 295° bei 722 mm (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* 24, 2805); 312—315° bei 735 mm (SMITH, *B.* 24, 4046). Liefert, bei 8tägigem Kochen, viel Anthracen, aber keine Spur Anthrachinon. Geht, beim Erhitzen mit Zinkstaub, in Anthracen über. Wird *o*-Phenyltolylketon in Dampfform über erhitztes Bleioxyd geleitet, so entsteht Anthrachinon (Unterschied von *p*-Tolylphenylketon, welches keine Anthracenderivate liefert) (BEHR, DORP, *B.* 6, 754). Geht, beim Behandeln mit Chromsäuregemisch, in *o*-Benzoylbenzoesäure (Schmelzp.: 85—87°) über; beim Oxydieren mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Anthrachinon (BEHR, DORP, *B.* 7, 16). Chlor erzeugt, bei 110—120°, Anthrachinonchlorid $C_{14}H_8Cl_2O$.

***o*-Phenyltolylketoxim** $C_{14}H_{13}NO$. a. Antiderivat $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C.C_6H_5 \\ \text{N.OH} \end{matrix}$. *B.* Bei 10tägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Phenyl-*o*-Tolylketon mit überschüssigem $NH_3O.HCl$ und Natron (SMITH, *B.* 24, 4046). — Schmelzp.: 105° (SM.). Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht *o*-Tolylsäureanilid.

b. Synderivat $\begin{matrix} C_6H_5.C.C_6H_4.CH_3 \\ \text{N.OH} \end{matrix}$. *B.* Bei 10stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von *o*-Phenyltolylketon mit $NH_3O.HCl$ und Natron (SMITH). — Schmelzp.: 69°.

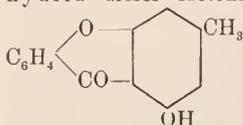
Dimethylaminophenyltolylketon $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoesäure, Dimethyl-*o*-Toluidin und P_2O_5 (O. FISCHER, *A.* 206, 91). — Glänzende Spieße aus Ligroin. Schmelzp.: 67°; Siedep.: 350—360°.

Dioxyphenyltolylketon $C_{14}H_{12}O_3 = (OH.C_6H_3.CH_3).CO.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Rosolsäure mit Wasser auf 220—250° (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 196). $\begin{matrix} OH.C_6H_4 \\ (OH.C_6H_3.CH_3) \end{matrix} \rangle C \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix} \right. + H_2O = C_{14}H_{12}O_3 + C_6H_5.OH$ (Phenol). — Kristalle. Schmelzpunkt: 200°. Löslich in kochendem Wasser.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}O$. Nadeln. Schmelzp.: 148—150° (GR., C.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

***o*-Methylxanthon** $C_{14}H_{10}O_2 = CO \left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_3(CH_3) \end{matrix} \right\rangle O$. *B.* Durch Destillation von Salicylsäure- β -Kresylester (GRAEBE, *A.* 257, 94).

Trioxyphenyltolylketon $C_{14}H_{12}O_4 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4(CH_3)(OH)_2$. Das Anhydrid dieses Ketons **1- α -Oxy-3-Methylxanthon**, **Salicylorcinäther** $C_{14}H_{10}O_3 =$



entsteht durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. Salicylsäure mit

10 Thln. Orcin und 8 g $ZnCl_2$ (MICHAEL, *Am.* 5, 95). Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, dann mit Sodalösung ausgezogen und endlich wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. — Strohgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140° . Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — $Na.C_{14}H_9O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. — $Na.C_{14}H_9O_3.NaOH$ (?).

Acetat $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_9O_3.C_2H_3O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: $151-152^\circ$ (MICHAEL). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

3- β -Oxy-1-Methylxanthon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} O.C.CH : C.OH \\ CO.C.C(CH_3).CH \end{array} \right.$. B. Aus Orcin und Salicylsäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 285° (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 1895). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Acetylderivat $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3.C_{13}H_6O_2.O.C_2H_3O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 127° (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 3981).

2,4-Phenyldiilmethanon-4¹-Methophenylsulfonsäure(2¹) $C_{14}H_{12}SO_6 + 4H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_3(CH_3).SO_3H + 4H_2O$. B. Das Ammoniak Salz entsteht bei 40 Min. langem Erhitzen auf 185° von 1 Mol. saurem 3-sulfo-p-tolylsaurum Ammoniak ($CH_3=1$) mit 1 Mol. Resorcin (JONES, *Am.* 17, 556). Man zieht mit Wasser aus, verdunstet den wässrigen Auszug bis zur Krystallisation und wäscht das ausgeschiedene Ammoniak Salz mit kaltem Alkohol. Es wird durch PbO in das Bleisalz übergeführt. — Krystalle. Zerfällt bei 170° in Methylsulfonfluoresceïn und Sulfotolylsäure. — $Ca.A_2 + 6H_2O$. Krystallmasse. — $Ba.A_2 + 5H_2O$. Kleine Krystalle. — $Zn.A_2 + xH_2O$. — $Pb.A_2 + 7H_2O$. Gelatinöse Masse. Aeuferst löslich in Wasser. — $Pb.C_{14}H_9SO_6.Pb.OH$. Gelbes Krystallpulver. — $Pb(C_{14}H_{11}SO_6)_2 + 2Pb.C_{14}H_{10}SO_6 + 12H_2O$. Krystalle (aus verd. Essigsäure). Verliert bei 105° $11H_2O$. — $Ag.A + 2H_2O$. Feine Krystalle. Sehr empfindlich gegen Luft und Wärme.

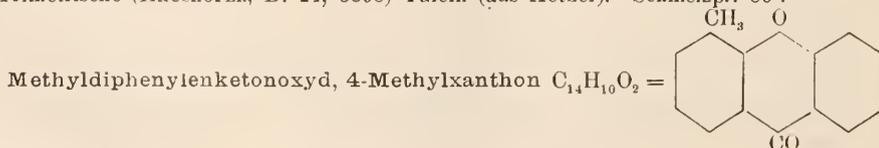
Methylsulfonfluoresceïn $C_{20}H_{14}SO_6 + H_2O$. B. Entsteht, neben Sulfotolylsäure, beim Erhitzen der Sulfonsäure $C_{14}H_{12}S_2O_6$ (s. o.) auf 170° (JONES, *Am.* 17, 503). Man wäscht das Produkt mit Wasser, löst es in Kalilauge und fällt durch verd. H_2SO_4 . — Braun. Die Lösung in Alkalien fluorescirt gelbgrün. Beim Erhitzen mit (1 Mol.) PCl_5 auf 140° entsteht die Verbindung $C_{20}H_{12}Cl_4SO_3$ (rothbraune, mikroskopische Krystalle, löslich in Alkalien). Brom erzeugt ein Dibromderivat $C_{20}H_{12}Br_2SO_6$.

2. 3-Methophenylmethanonphenyl, m-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. B. Aus m-Tolylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300). Bei der Oxydation von m-Benzyltoluol mit verdünnter HNO_3 (SENF, *A.* 220, 251). — Flüssig. Siedep.: $314-316^\circ$ (i. D.) bei 745 mm; spec. Gew. = 1,088 bei $17,5^\circ$ (S.). Mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, m-Benzoylbenzoesäure $C_{14}H_{10}O_3$. Giebt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Benzyltolyl $C_7H_7.C_7H_7$.

Dinitrophenyltolylketon $C_{14}H_{10}N_2O_5 = C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$. B. Beim Kochen von Dinitro-m-Benzyltoluol mit CrO_3 und Eisessig (SENF, *A.* 220, 236). — Kurze, glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 145° . Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, heissem Eisessig oder Alkohol.

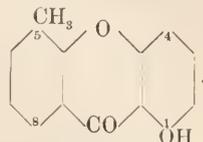
m-Phenyltolylketoxim $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: $100-101^\circ$ (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* 24, 2807).

Phenyl-o-Kresolketonmethyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)[1].OCH_3[2]$. B. Aus o-Kresolmethyläther, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (KÖNIGS, CARL, *B.* 24, 3897). Bei der Oxydation von Benzol-o-Kresoläthanmethyläther $C_6H_5.CH(CH_3).C_6H_3(CH_3).OCH_3$ (K., C.). — Trimetrische (HAUSHOFER, *B.* 24, 3898) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 80° .



B. Entsteht, neben 4,5 Dimethylxanthon, bei der Destillation von *o*-Homosalicylsäurephenylester (SCHÖPF, *B.* 25, 3644). — Nadeln. Schmelzp.: 105°. Siedep.: 350–355°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroin. Die gelbe Lösung in Vitriolöl fluorescirt bläulichgrün.

Methoxyxanthon $C_{14}H_{10}O_3$. a. 5-Methyl-1-Oxyxanthon



Entsteht, neben Dimethylxanthon, beim Destillieren von Resorcin mit *o*-Kresotinsäure und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 27, 1990). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 152°.

b. 7-Methyl-1-Oxyxanthon. *B.* Durch Destillation von Resorcin und *p*-Kresotinsäure mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 135°.

c. 4-Methyl-1-Oxyxanthon. *B.* Beim Destillieren von Resorcin mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 27, 1991). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°.

3. **4-Methoxyphenylmethanonphenyl, *p*-Phenyltolylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Toluol und P_2O_5 auf 180–200° entstehen festes Para- und öliges Orthophenyltolylketon (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 538). Bei der Oxydation von *p*-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4(CH_3)$ (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 7, 982). Beim Glühen eines Gemenges von benzoësaurem und *p*-tolylsaurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 810). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Toluol und etwas Zink auf 180–200° (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1243) oder besser aus $C_7H_5O.Cl$, Toluol und $AlCl_3$ (ADOR, RILLET; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 466). Aus *p*-Tolylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (A., R., *B.* 12, 2299). — *D.* Man erhitzt 3 Thle. Benzoesäure mit 4 Thln. Toluol, 4 Thln. P_2O_5 und 4 Thln. Sand 8–10 Stunden lang auf 200–220°, destillirt das Produkt und krystallisirt das bei 300–315° Siedende aus Aetheralkohol um (THÖRNER, *A.* 189, 84). Ausbeute: 1 Thl. *p*-Keton und 1,2 Thle. *o*-Keton. — Große Krystalle (aus Aetheralkohol). Dimorph. Aus Benzoesäure und Toluol werden hexagonale Krystalle, Schmelzp.: 55°, erhalten; durch Oxydation von *p*-Benzyltoluol monokline Krystalle, Schmelzp.: 59–60°. Schmilzt man einen hexagonalen Krystall und berührt ihn dann mit einem monoklinen, so erstarrt er sofort und schmilzt nun bei 59–60°. Die monoklinen Krystalle behalten, nach dem Schmelzen und Berühren mit einem hexagonalen Krystall, ihren früheren Schmelzpunkt (59–60°) (BODEWIG, ZINCKE, *J.* 1876, 2). Siedep.: 326,5° (i. D.). Wenig löslich in kaltem Ligroin, mäßig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300°, in Benzol und *p*-Tolylsäure. Wird von Chromsäuregemisch zu *p*-Benzoylbenzoesäure oxydirt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Phenyltolylcarbinol; beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entstehen zwei Pinakoline $C_{28}H_{24}O$. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (THÖRNER) oder beim Glühen mit Zinkstaub (BEHR, DORP, *B.* 7, 18), in *p*-Benzyltoluol über. Wird von gelbem Schwefelammonium bei 310–330° zu *p*-Phenyltolylmethan reducirt (WILLGERODT, *B.* 20, 2470).

***p*-Benzoylbenzylchlorid** $C_{14}H_{11}ClO = C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 100–110° erhitztes, *p*-Phenyltolylketon (THÖRNER, *A.* 189, 89). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es dann aus Alkohol um. — Lange Prismen. Schmelzp.: 97–98°. Sehr leicht löslich in CS_2 , $CHCl_3$, Benzol, heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung wird $AgCl$ abgeschieden.

***p*-Benzoylbenzylchlorid** $C_{14}H_{10}Cl_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlor in, auf 130–140° erhitztes, Phenyltolylketon (THÖRNER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94–95°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Geht, bei längerem Kochen mit Aetzkali, in *p*-Benzoylbenzoesäure über. Beim Erhitzen mit Silbernitrat und Alkohol auf 150–160° wird $AgCl$ abgeschieden und daneben Silber reducirt (Bildung des Aldehyds $C_7H_5O.C_6H_4.CHO$ (?)).

***p*-Benzoylbenzotrichlorid** $C_{14}H_9Cl_3O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von (3 Mol.) Chlor in, auf 150–160° erhitztes, Phenyltolylketon (THÖRNER). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111–111,5°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, heißem Alkohol und Eisessig. Sublimirbar. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in *p*-Benzoylbenzoesäure. Dieselbe Zerlegung erfolgt ziemlich glatt beim Erhitzen mit Wasser auf 170–180°.

o-Bromphenyl-p-Tolylyketon $C_{14}H_{11}BrO = C_6H_4Br.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Brombenzoylchlorid + Toluol und $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* 27, 1452). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°.

Oxim $C_{14}H_{12}BrNO = C_6H_4Br:NOH$. Schmelzp.: 138—140° (HEIDENREICH, *B.* 27, 1452). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100° entsteht Tolyloxidoxazin $C_{14}H_{11}NO$.

Nitrophenyltolylyketon $C_{14}H_{11}(NO_2)O$. *a.* 3-Nitrophenylderivat $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von m-Nitrobenzoylchlorid mit Toluol, CS_2 und $AlCl_3$ (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 307). — Blättchen. Schmelzp.: 111°. Destilliert, in kleinen Mengen, unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht 3-Nitrobenzoylbenzoesäure (4¹).

b. 4-Nitrophenylderivat $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Nitrobenzoylchlorid, Toluol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (SAMIEZ, *A.* 286, 321). — Flache Nadeln. Schmelzpunkt: 122—124°.

c. Phenyl-2¹-Nitrotolylyketon $C_6H_5.CO.C_6H_4(NO_2).CH_3$ (?). *B.* Beim Auflösen von Phenyltolylyketon in kalter, rauchender Salpetersäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 7, 983). Beim Erwärmen von p-Benzyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (MILNE, *B.* 5, 685). — Breite Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Sublimiert leicht. In heißer Essigsäure, in Benzol und $CHCl_3$ leicht löslich.

Dinitrophenyltolylyketon $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$. *a.* 4, 2¹-Derivat (?) $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dinitro-p-Benzyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) oder mit CrO_3 und Essigsäure (PLASCUDA, ZINCKE). — Dicke, gelbliche Nadeln (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Nicht sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, weniger in Aether. Gibt, bei längerem Kochen mit einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure, p-Nitrobenzoesäure und Dinitrobenzoylbenzoesäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2$.

Dasselbe (?) 4-Nitrophenyl-2¹-Nitrotolylyketon entsteht beim Behandeln von 4-Nitrophenyltolylyketon mit Salpeterschwefelsäure (SAMIEZ, *A.* 286, 329). — Seideglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 126—127°.

d. 3,x-Dinitrophenyltolylyketon. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitrophenyltolylyketon mit Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 311). — Schuppen. Schmelzp.: 125°.

Trinitrophenyltolylyketon $C_{14}H_7(NO_2)_3O$. *B.* Beim Eintragen von Phenyl-2¹(?)-Nitrotolylyketon oder von Dinitrophenyltolylyketon in Salpeterschwefelsäure (PLASCUDA, ZINCKE). — Kleine, gelbliche Kristalle. Schmelzp.: 165°. Nicht sublimierbar.

Dasselbe (?) Trinitrophenyltolylyketon entsteht beim Behandeln von 3-Nitrophenyltolylyketon mit Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 311). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 165°. Sehr schwer löslich in Alkohol (Trennung vom Dinitroderivat).

Dasselbe (?) Trinitrophenyltolylyketon entsteht beim Erhitzen von 4-Nitrophenyltolylyketon mit rauch. HNO_3 (+ rauchender Schwefelsäure) (SAMIEZ, *A.* 286, 323).

Chlor-3-Nitrophenyltolylyketon $C_{14}H_{10}Cl(NO_2)O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 150° erhitztes, m-Nitrophenyltolylyketon (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 309). — Schmelzp.: 96°.

Brom-3-Nitrophenyltolylyketon $C_{14}H_{10}Br(NO_2)O$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitrophenyltolylyketon mit Eisessig und (1 Mol.) Brom auf 150° (L., L., *A.* 286, 309). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aminophenyltolylyketon $C_{14}H_{13}NO = C_{14}H_{11}(NH_2)O$. *a.* 3-Aminophenylderivat $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus 3-Nitrophenyltolylyketon mit $SnCl_2 + HCl$ (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 312). — Feine Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. — $(C_{14}H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Weingeist und Benzol.

Acetylderivat $C_{16}H_{15}NO_2 = NH(C_2H_5O).C_6H_4.CO.C_7H_7$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139° (L., L.). Leicht löslich in Weingeist und Benzol.

b. 4-Aminoderivat. *B.* Aus 4-Nitrophenyltolylyketon mit $SnCl_2 + HCl$ (SAMIEZ, *A.* 286, 325). — Spieße (aus Benzol). Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Weingeist, $CHCl_3$ und CS_2 , schwer in Ligroin. — $(C_{14}H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt bei 210—216° unter Zersetzung.

Acetylderivat $NH(C_2H_5O).C_6H_4.CO.C_7H_7$. Schüppchen (aus Aether). Schmelzp.: 155° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

c. 2¹-Tolylderivat (?) $C_6H_5.CO.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *B.* Aus Phenyl-2¹(?)-Nitrotolylyketon mit Zinn und Salzsäure (MILNE, *B.* 5, 685). — Wird aus den Salzen, durch Natron-

lauge, als ein lockeres Pulver gefällt. Leicht löslich in Alkohol und Säuren. Die Salze trocknen gummiartig ein.

4, 2'-Diaminophenyltolylketon $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_4(NH_2).CO.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *B.* Aus 4-Nitrophenyl-2'-Nitrotolylketon (aus 4-Nitrophenyltolylketon) mit $SnCl_2 + HCl$ (SAMETZ, *A.* 286, 327). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{14}H_{14}N_2O.H_2SO_4$. Warzen.

Triaminophenyltolylketon $C_{14}H_{15}N_3O$. *B.* Aus Trinitrophenyltolylketon (dargestellt aus 4-Nitrophenyltolylketon) mit $SnCl_2 + HCl$ (SAMETZ, *A.* 286, 327). — Nadeln. Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

3-Nitrophenyltolylketonsulfonsäure $C_{14}H_{11}NSO_6 + 3H_2O = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(SO_3H).CH_3 + 3H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen auf 100° von 3-Nitrophenyltolylketon mit stark rauch. Schwefelsäure (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 309). — Große Tafeln. Schmilzt bei 140° und, wasserfrei, bei 215°. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. H_2SO_4 . — $Ba.A_2 + 3H_2O$. Flache Prismen.

3-Aminophenyltolylketonsulfonsäure $C_{14}H_{13}NSO_4 = NH_2.C_{14}H_{10}O.SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Aminophenyltolylketon mit rauch. Schwefelsäure auf 100° (L., L., *A.* 286, 314). — Krystalle, schwer löslich in Wasser. Schmilzt, oberhalb 300°, unter Zersetzung.

p-Phenyltolylketoxim $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.CH_3$. *a.* α -Derivat $C_6H_5.C.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, bei 12stündigem Stehen einer $OH.N$

Lösung von (1 Thl.) p-Phenyltolylketon in verd. Alkohol mit (1 Thl.) Hydroxylaminhydrochlorid und (1,7 Thln.) $NaOH$ (HANTZSCH, *B.* 23, 2326; vgl. WEGERHOFF, *A.* 252, 11). Zur Trennung der beiden Isomeren löst man das Rohprodukt in Eisessig und fällt die Lösung fraktioniert durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 153—154° (AUWERS, *B.* 23, 402). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. PCl_5 (und dann H_2O), Vitriolöl oder ein mit HCl -Gas gesättigtes Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid bewirken Umlagerung in p-Toluylsäureanilid. Geht, beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Alkohol, oder auch blos mit Alkohol, auf 140° z. Th. in das β -Derivat über.

Benzyläther $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.C(N.O.CH_2.C_6H_5).C_6H_4.CH_3$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85° (HANTZSCH, *B.* 23, 2330). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird Benzyljodid erzeugt.

Acetat $C_{16}H_{15}NO_2 = C_{14}H_{12}NO.C_2H_3O$. Glänzende Prismen. Schmelzp.: 123—124° (AUWERS).

b. β -Derivat $C_6H_5.C.C_6H_4.CH_3$. *B.* Siehe das α -Derivat (HANTZSCH, *B.* 23, 2326).

Beim Erwärmen des α -Derivats mit einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol auf 140° (HANTZSCH). — Spitze Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Viel leichter löslich als das α -Derivat. Wird durch Einleiten von HCl in seine ätherische Lösung nicht verändert. Liefert in absolut ätherischer Lösung, mit PCl_5 , p-Toluylsäureanilid und Benz-p-Toluid (*H.*, *B.* 24, 58).

Benzyläther $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.C(N.O.CH_2.C_6H_5).C_6H_4.CH_3$. Kleine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51° (HANTZSCH, *B.* 23, 2777). Schwer löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Benzyljodid. Wird, beim Erhitzen mit Alkohol oder beim Behandeln mit HCl -Gas nicht verändert.

Acetylderivat $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5.C(N.O.C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$. Spitze Nadeln. Schmelzpunkt: 118—122° (HANTZSCH, *B.* 23, 2777). Leichter löslich in Eisessig, als das entsprechende α -Derivat. Geht sehr leicht, schon beim Erwärmen mit Alkohol, in das α -Derivat über.

4-Nitrophenyltolylketoxim $C_{14}H_{12}NO_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OH).C_6H_4.CH_3$. Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 145° (SAMETZ, *A.* 286, 329). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

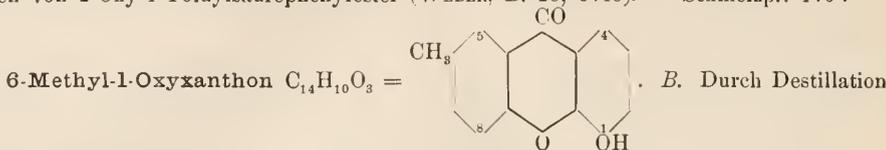
3-Aminophenyltolylketoxim $C_{14}H_{14}N_2O = NH_2.C_6H_4.C(N.OH).C_7H_7$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 315).

4-Oxyphenyltolylketon $C_{14}H_{12}O_2 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Aminophenyltolylketon mit HNO_3 (SAMETZ, *A.* 286, 328). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Nicht destillierbar. Sehr wenig löslich in CS_2 .

Methyldiphenylenketonoxyd $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown O \end{matrix} C_6H_5.CH_3$.

a. α -Derivat. *B.* Bei längerem Kochen von *p*-Kresolsalicylat (GRAEBE, FEER, *B.* 19, 2612). — Schmelzpt.: 105°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

b. 4-Methyldiphenylenketonoxyd⁽¹⁾, 4-Methylxanthon. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-4-Toluylsäurephenylester (WEBER, *B.* 25, 1745). — Schmelzpt.: 176°.



von Resorcin mit *m*-Kresotinsäure und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 27, 1990). — Blättchen. Schmelzpt.: 176°.

3-Methyl-1,7-Euxanthon $C_{14}H_{10}O_4 = C_8H_5O_2(CH_3)(OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 115° von (1 Mol.) Orcin mit (1 Mol.) Hydrochinon und $ZnCl_2$ (KOSTANECKI, *B.* 27, 1993). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 252°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

Diacetylderivat $C_{16}H_{14}O_6 = C_{14}H_8O_4(C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzpt.: 163° (KOSTANECKI).

Benzomethylresorcinmethyläther, beim Methylieren von Benzoresorcin (KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 28, 2305). Man behandelt das Produkt mit verd. Natronlauge, in der nur Benzomethylresorcin löslich ist. — Gelbe Prismen (aus Alkohol); glänzende, schwach gelbe Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzpt.: 176°.

Methyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(OH).OCH_3$. *B.* Entsteht, neben Benzomethylresorcin (s. d.), beim Methylieren von Benzoresorcin (KOSTANECKI, TAMBOR). — Lange Nadeln und rhombische Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 125°. Unlöslich in Alkalien.

Methylätheracetat $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(OCH_3).OC_2H_5O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 86° (KOSTANECKI, TAMBOR).

Diacetylbenzomethylresorcin $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5O)_2$. Seideglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 120° (KOSTANECKI, TAMBOR).

Dibenzoylbenzomethylresorcin $C_{28}H_{20}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(OC_7H_5O)_2$. Nadeln. Schmelzpt.: 149° (KOSTANECKI, TAMBOR).

Methobenzoylphloroglucin $C_{14}H_{12}O_4 = (OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CH_3$. Dimethyläther $C_8H_6O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CO.C_6H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Cotoin mit Kali, Holzgeist und CH_3J (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 417). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 138°.

Acetat $C_{18}H_{18}O_5 = C_2H_3O_2.C_6H_2(OCH_3)_2.CO.C_7H_7$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 150° (CIAMICIAN, SILBER).

4. **Homobenzophenon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. Die beiden im Folgenden beschriebenen Verbindungen entstehen, neben Dioxycbenzophenon u. s. w., beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° (LIEBERMANN, *B.* 16, 1927). Dieselben leiten sich vom *o*- oder *p*-Phenyltolylketon ab.

a. **Diaminohomobenzophenon** $C_{14}H_{14}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$. Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt, unter Erweichen, etwas über 220°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in verdünnter HCl.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{22}N_2O_3 = C_{14}H_{10}O(NH.C_7H_5O)_2$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 226°. Schwer löslich in Alkohol.

b. **Aminoxyhomobenzophenon** $C_{14}H_{13}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (?). Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in verd. Salzsäure und verd. Kalilauge, schwer in verd. NH_3 .

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{21}NO_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH(C_7H_5O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 192–193° (L.).

Benzoyltoluidin $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$. Phtalbenzoyltoluid $C_{22}H_{16}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).N.C_6H_4O_2$. *B.* Bei 6–8stündigem Erhitzen von 75 g Phtal-*p*-Toluid $CH_3.C_6H_4.N.C_6H_4O_2$ mit 45 g Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 170 bis 180° (FRÖHLICH, *B.* 17, 2679) entstehen zwei isomere Verbindungen $C_{22}H_{15}NO_3$, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig trennen lassen.

a. α -Derivat. Tetragonale Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpt.: 202°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heißem Eisessig.

b. β -Derivat. Krystalle. Schmelzpt.: 160°.

5. **2-Methanoylbiphenyl, m-Acetylbiphenyl** $CH_3.CO.C_6H_4.C_6H_5$. *B.* Beim allmählichen Uebergießen von 245 g $AlCl_3$ mit einem Gemisch aus 245 g Biphenyl, 300 g Acetylchlorid und 400 g CS_2 (ADAM, *A. ch.* [6] 15, 255). Entsteht auch bei vorsichtiger Oxydation von m-Aethylbiphenyl (ADAM). — Kurze Prismen (aus Aceton). Schmelzpt.: 121°; Siedep.: 325—327°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Geht durch Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) in m-Phenylbenzoesäure über.

p-Nitrophenylacetophenon $C_{14}H_{11}NO_3 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von Acetylchlorid in ein Gemenge aus p-Nitrophenylnitrosaminatrium und Acetophenon (KÜLLING, *B.* 28, 525). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 90—94°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

Acetyldiphenylenoxyd $C_{14}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3.CO.C_6H_5 \end{matrix} O$. *B.* Aus Diphenylenoxyd (gelöst in CS_2), Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GALEWSKY, *A.* 264, 189). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Oxim $C_{14}H_{11}NO_2 = CH_3.C(N.OH).C_{12}H_7O$. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 145—146° (GALEWSKY).

6. **Diphenyläthanon, Phenylbenzylketon, Desoxybenzoïn** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Glühen eines Gemenges von benzoësäuren und α -toluylsäuren Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 490; 8, 756). Aus α -Toluylsäure, Benzol und P_2O_5 (ZINCKE, *B.* 9, 1771). Aus α -Toluylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (GRAEBE, BUNGENER, *B.* 12, 1080). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ (ZININ, *A.* 119, 180; 126, 218) oder von Chlorobenzyl $C_6H_5.CCl_2.CO.C_6H_5$ (ZININ, *A.* 149, 375) mit Zink und Salzsäure. Beim Erhitzen von Benzoïn mit Zinkstaub oder von Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Wasser auf 180°; beim Behandeln von Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in der Kälte (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 59). Beim Behandeln von Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *J. pr.* 33, 35), mit KHS (JENA, *A.* 155, 87) oder mit höchst conc. HJ (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 63, 770). Tolan löst sich, beim Erwärmen, in Vitriolöl; wird die Lösung mit Wasser destillirt, so entweicht Desoxybenzoïn (BEHAL, *A. ch.* [6] 15, 421). Auch bei 3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Tolan mit 5 Thln. Wasser auf 325° entsteht Desoxybenzoïn (DESCREZ, *A. ch.* [6] 3, 241). Bei der Reduktion von Phenylbenzoylazomethylen $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)_2N_2$, gelöst in Aether, mit Zinkstaub und Eisessig (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 549). — *D.* Man erhitzt 1 Vol. Bromstilben mit 4 Vol. Wasser 6 Stunden lang auf 180 bis 190° und krystallisirt das Produkt aus Alkohol um (LIMPRICHT, SCHWANERT). Man erhitzt 20 g Benzoïn mit 60 g Alkohol (von 75%) und 10 g granulirtem Zink zum Kochen, gießt 20 g mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol (von 80%) hinzu und kocht 2—3 Stunden lang, bis eine Probe der Lösung, beim Erwärmen mit Wasser, keine Flocken von Benzoïn abscheidet. (In letzterem Falle muss noch salzsäurehaltiger Alkohol zugesetzt werden.) Man fügt schliesslich noch 10 g salzsäurehaltigen Alkohols hinzu, verdunstet auf die Hälfte, fällt die abgeessene Lösung mit heissem Wasser und gießt vom gefällten Desoxybenzoïn sofort ab. Aus dem Filtrat krystallisirt Hydrobenzoïn aus. Das gefällte Desoxybenzoïn bringt man, durch Abkühlen, zum Erstarren, presst ab und destillirt es in Portionen von 10 g (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1296). — *D.* WACHTER, *B.* 25, 1728. — Große Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 60°; Siedep.: 320—322° (kor.) (M., O.). Siedep.: 177,4—177,6° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* 20, 1392). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 186°, in Stilben $C_{14}H_{10}$ und dann in Bibenzyl $C_{14}H_{14}$ über. Wird von Natriumamalgam zu dem Pinakon $C_{26}H_{26}O_2$ und dann zu Diphenyläthanol $C_{14}H_{14}O$ reducirt. Das Pinakon $C_{26}H_{26}O_2$ entsteht auch beim Behandeln von Desoxybenzoïn mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit Natriumäthylat (aber nicht mit Natriummethylat) auf 170° entstehen Diphenyläthanol und Stilben (SUDBOROUGH, *Soc.* 67, 604). Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) entstehen Benzil $C_{14}H_{10}O_2$, Nitrobenzil und p-Nitrobenzoesäure (ZININ, *A. Spl.* 3, 153). Rauchende HNO_3 erzeugt bei 0° o- und p-Nitrodesoxybenzoïn, Benzil und Benzoïn. PCl_5 erzeugt Chlorstilben $C_{14}H_{11}Cl$. Brom wirkt substituierend. Schwefel erzeugt bei 260° Tetraphenylthiophen $C_{26}H_{26}S$. Beim Kochen mit CS_2 und festem Kali entsteht Desaurin $C_{15}H_{10}OS$. Bleibt Desoxybenzoïn mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali an der Luft stehen, so werden Benzoësäure und Benzamaron $C_9H_8O_2$ gebildet. Erhitzt man beide Körper im Rohr auf 150°, so erhält man Toluylenhydrat und Diäthylcarbonbenzoesäure. $3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_5.OH = 2C_{14}H_{13}(OH) + C_{18}H_{18}O_2 + H_2O$ (L., Sen.). Obgleich sich kein Natriumsalz des Desoxybenzoïns darstellen lässt, so erhält man doch aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Alkyljodiden Alkylderivate des Desoxybenzoïns. Ebenso resultirt aus Desoxybenzoïn, C_2H_5ONa und Chloressigester der Ester $C_{16}H_{13}O_3.C_2H_5$.

Aus Desoxybenzoin, $C_6H_5.ONa$ und salpetriger Säure entsteht Benziloxim $C_6H_5.C(N.OH).CO.C_6H_5$. Aus Desoxybenzoin, Natriumäthylat und $OSCl_2$ entsteht Thiocarbonyldesoxybenzoin $C_{14}H_{10}O.CS$. Aus Desoxybenzoin, Natriumäthylat und Brommalonsäureester (oder Bromdesoxybenzoin) entsteht Bidesyl $C_9H_2O_2$. Aus Desoxybenzoin, $C_6H_5.ONa$ und Jod resultirt Isobidesyl. Beim Stehen von Desoxybenzoin mit Benzaldehyd und alkoholischem Kali entsteht Benzamaron $C_{35}H_{28}O_2$; aus Desoxybenzoin, Acetophenon und alkoholischem Kali entsteht ein Körper $C_{36}H_{28}O_3$. Verbindet sich mit Hydrazin (bei 140°) zu Benzylphenylmethylenhydrazin $C_{14}H_{14}N_2$. Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 220° wird Aminodiphenyläthan $NH_2.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ gebildet.

Benzylphenylmethylenhydrazin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5):N.NH_2$. *B.* Bei 5 stündigem Erhitzen auf 140° von 5 g Desoxybenzoin mit 1,3 g Hydrazinhydrat und einigen Tropfen absol. Alkohol (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] 52, 136). — Lange Spielfe (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 62° . Destillirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 wird Hydrazin abgespalten. Wird von Jod zu Bis-Benzylphenylazimethylen oxydirt.

Bis-Benzylphenylazimethylen, Benzylphenylketazin $C_{28}H_{24}N_2 = [C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5):N]_2$. *B.* Beim Eintragen von 0,7 g Jod in eine alkoholische Lösung von 1 g Benzylphenylmethylenhydrazin (CURTIUS, BLUMER). — Strohgelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164° . Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$.

Desoxybenzoinoxim $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CH_2.C(N.OH).C_6H_5$. Lange, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1298). Liefert mit PCl_5 , in ätherischer Lösung, Phenyllessigsäureanilid.

Chlordesoxybenzoin $C_{14}H_{11}ClO$. a. 2⁴-Chlordiphenyläthanon(1). $C_6H_4Cl.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 12stündigem Kochen von p-Chlorphenyllessigsäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (PETRENKO, *B.* 25, 2240). — Schmelzp.: 133° . Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

b. 2-Chlordiphenyläthanon $C_6H_5.CHCl.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 1–2 Minuten langem Erwärmen auf 70 – 80° von je 5 g Dichlordesoxybenzoin mit verdünnter Essigsäure (3 Thle. Eisessig, 1 Thl. Wasser) und Eisenpulver (LACHOWICZ, *B.* 17, 1163). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Phenylbenzoylazomethylen $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)N_2$ (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 548). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 65° (C., L.). In jedem Verhältnis löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Wasser und Alkalien. Zersetzt sich bei der Destillation. Wird durch Essigsäure und Eisen zu Desoxybenzoin reducirt. Wird von Salpetersäure zu Benzil oxydirt.

Dichlordesoxybenzoin $C_{14}H_{10}Cl_2O$. a. 1,1-Dichlordiphenyläthanon, Chlorobenzil $C_6H_5.CCl_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl_5 (ZININ, *A.* 119, 177). Beim Behandeln von Benzoin $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$ mit viel PCl_5 (REDSKO, *Z.* 21, 428). — Kurze, dicke, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 61° (LACHOWICZ, *B.* 17, 1162). Siedep.: 229 – 232° (i. D.) bei 45 mm (R.). Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Benzoylchlorid. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Zerfällt, mit alkoholischer Silberlösung, in $AgCl$ und Benzil. Wird, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzoesäure und Bittermandelöl zerlegt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° und leichter beim Erhitzen mit Alkohol tritt Spaltung in Salzsäure und Benzil ein. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, geht es fast gatt in Desoxybenzoin $C_{14}H_{12}O$ über. Dagegen wird es, in essigsaurer Lösung, von Zinkstaub zuerst zu Desoxybenzoin und endlich zu Stilben reducirt (ZININ, *J.* 1880, 614). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° wird Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ gebildet (ZININ, *A.* 149, 374).

b. 1³,2³-Dichlordiphenyläthanon(1), m-Dichlordesoxybenzoin $C_6H_4Cl.CH_2.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Aus Dichlorbenzil und alkoholischem $(NH_4)_2S$ (KLIMONT, *Dissert.*) — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° .

2-Bromdiphenyläthanon(1), Bromdesoxybenzoin, Desylbromid $C_{14}H_{11}BrO = C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Desoxybenzoin (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 68). — Warzen. Schmelzp.: 50° (L., SCHW.); 54 – 55° (KNÜVENAGEL, *B.* 21, 1355). Leicht löslich in Aether und in heißem Weingeist. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160° , in Benzil, Desoxybenzoin und HBr . Auch beim Vermischen mit alkoholischer Silberlösung wird alles Brom (als $AgBr$) abgeschieden.

2,2-Dibromdesoxybenzoin $C_{14}H_{10}Br_2O = C_6H_5.CO.CBr_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine ätherische Desoxybenzoinlösung (L., SCH.; ZININ, *A.* 126, 221). Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenylbenzoylazomethylen $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)N_2$ in $CHCl_3$ (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 547). — Prismen. Schmelz-

punkt: 112°. Leicht löslich in Aether und in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Löslich in 8 Thln. kochendem Alkohol (von 85%) (Z.). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, in Benzil und HBr. Geht, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in Desoxybenzoin und Toluylenhydrat $C_{13}H_{14}O$ über. Durch alkoholische Silberlösung wird alles Brom ausgefällt und Benzil gebildet.

Isosnitrosodesoxybenzoin $C_6H_5.CO.C(N.OH).C_6H_5$ s. Benzil.

Nitrosodesoxybenzoin $C_{14}H_{11}(NO_2)O$. a. o-Nitroderivat. B. Entsteht, neben dem p-Nitroderivat, Benzil und Benzoin, beim Behandeln von Desoxybenzoin bei 0° mit rauchender HNO_3 (NEY, B. 21, 2448; LIST, B. 26, 2452). Man lässt das ölige Produkt mehrere Wochen lang im Kältegemisch stehen, saugt ab und krystallisiert die zurückgebliebenen Krystalle fraktioniert aus Eisessig und Alkohol um. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 73—74° (L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Wird von NH_3 + Zinkstaub zu Py 2-Phenylindol reduziert. Wird von CrO_3 + Eisessig zu o-Nitrobenzyl oxydiert. Die alkoholische Lösung wird durch Kalilauge blau gefärbt.

Oxim $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C(N.OH).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 118° (LIST).

b. p-Nitroderivat. D. Man trägt in kleinen Antheilen (zu $\frac{1}{8}$ g) Desoxybenzoin in (5 Thle.) durch Eis abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) ein und fällt die Lösung mit Wasser. Der Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschen und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert (GOLUBEV, *Ж.* 11, 99). Beim Kochen von p-Nitrophenyllessigsäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (PETRENKO, B. 25, 2242). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 140—142° (G.); 145° (P.). Löst sich in 597 Thln. kaltem und 22,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Sehr schwer löslich in kochendem Aether, ziemlich löslich in kochendem Eisessig oder Toluol. Giebt mit alkoholischem Kali eine violette Färbung. Wird von CrO_3 zu Benzoesäure und p-(?)Nitrobenzoesäure oxydiert.

Oxim $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.C_6H_4(NO_2)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107° (NEY, B. 21, 2449; 105° (LIST).

Dinitrosodesoxybenzoin $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$. B. Entsteht in drei isomeren Modifikationen beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Desoxybenzoin in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) bei 0° (GOLUBEV, *Ж.* 13, 23). Man gießt die Lösung in Eiswasser, wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisiert ihn, um beigemengtes Harz zu entfernen, zunächst aus Aether und dann aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol um. Dann löst man das Gemenge in kochendem, mit wenig Essigsäure angesäuertem Alkohol und erhält, durch Abkühlen, zunächst grobe, gelbe Nadeln der γ -Modifikation. Man gießt ab und sammelt die später sich ausscheidenden kleinen Nadeln der α - und β -Modifikation, welche durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. Die β - und γ -Modifikation entstehen nur in sehr kleiner Menge. — Dieselben drei Dinitrosodesoxybenzoin entstehen beim Auflösen des harzigen Nebenproduktes von der Darstellung des Mononitrosodesoxybenzoin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48).

α -Modifikation. Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 112—114°. Löslich in 565 Thln. kalten und in 12 Thln. kochenden Alkohols (von 95%); leicht löslich in kochendem Benzol oder Eisessig, sehr wenig in kochendem Aether. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Isodinitrobenzil, m- und p-Nitrobenzoesäure.

β -Modifikation. Große, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Löslich in 780 Thln. kalten und in 24 Thln. kochenden Alkohols (von 95%). In kochendem Benzol oder Eisessig weniger löslich als die α -Modifikation. Giebt mit Sn oder HCl eine krystallisierte, bei 280° schmelzende Base, deren krystallisiertes Platinsalz der Formel $C_{14}H_{10}(NH_2)_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$ entspricht. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure m-Nitrobenzoesäure, aber kein Isodinitrobenzil.

γ -Modifikation. Große, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Löslich in 1497 Thln. kalten und in 53 Thln. kochenden Alkohols. Giebt mit Sn und HCl eine krystallisierte, oberhalb 280° schmelzende Base. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure wird nur Isodinitrobenzil erhalten.

Aminodesoxybenzoin $C_{14}H_{11}(NH_2)O$. a. p-Aminodesoxybenzoin $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4(NH_2)$. B. Beim Behandeln von Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)_2O_2$ (GOLUBEV, *Ж.* 6, 114) oder von Nitrosodesoxybenzoin (GOLUBEV, *Ж.* 11, 101) mit Zinn und Salzsäure. — Dünne Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 95°. Destilliert unzersetzt (NEY, B. 21, 2449). Löslich in 302 Thln. kochenden Wassers, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol), ziemlich löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol. 1 Thl. löst sich in 396 Thln. kalten Wassers. — $(C_{14}H_{13}NO.II)Cl_2 \cdot PtCl_4$. — $(C_{14}H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt nicht bei 230°.

Oxim $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.C_6H_4.NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 141° (NEU, B. 21, 2449).

b. 1-Aminodiphenyläthanon(2), Desylamin $C_6H_5.CO.CH(NH_2).C_6H_5$. B. Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Desylphtalamidsäure (s. u.) mit 4 Thln. conc. HCl (NEUMANN, B. 23, 996). Beim Behandeln von Benzilmonoxim mit salzsaurem Zinnchlorür (BRAUN, B. 22, 557). — Sehr unbeständige Krystalle. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$ Nadeln. Schmelzpunkt: 210° . Schwer löslich in HCl. — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)$. Gelbbraune Krystalle. Schmilzt bei $192-193^\circ$ unter Aufschäumen. — Pikrat $C_{14}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, schwer lösliche Krystalle.

Desylanilid, Anilbenzoïn $C_{20}H_{17}NO = C_6H_5.CO.CH(NH.C_6H_5).C_6H_5$. B. Bei 3- bis 4 stündigem Erhitzen von je 10 g Benzoïn mit 5 g Anilin (VOIGT, J. pr. [2] 34, 2) auf 100° (LACHOWICZ, M. 14, 280). $C_{14}H_{12}O_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{20}H_{17}NO + H_2O$. Man reibt das Produkt mit Alkohol an, filtrirt und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol um. Beim Versetzen einer Lösung von 5 g Desylbromid $C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5$ in 15 cem Alkohol mit 3,4 g Anilin (BISCHLER, FIREMAN, B. 26, 1337). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $97-98^\circ$. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton. Beim Kochen mit Anilin und etwas salzsaurem Anilin entsteht Diphenylindol $C_{10}H_{15}N$. Beim Erhitzen mit 3,4-Toluyldiamin entsteht Diphenyltoluchinoxalin. Zerfällt, beim Kochen mit Mineralsäuren, nur theilweise unter Abspaltung von Anilin. Mit $Sn + HCl$ oder mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Desoxybenzoïn. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Anilin, Benzaldehyd und wenig Desoxybenzoïn gebildet. Natriumamalgam erzeugt Hydrobenzoïn-anilid. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali färbt sich die Lösung purpurviolett. Bildet mit Säuren wenig beständige Salze. — $C_{20}H_{17}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 185° (L.).

Nitrosoderivat $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CO.CH(N.NO.C_6H_5).C_6H_5$. B. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Desylanilid mit $NaNO_2$ und dann tropfenweise mit HCl (VOIGT). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Aceton und Benzol.

Acetylderivat $C_{22}H_{19}NO_2 = C_6H_5.CO.CH[N(C_2H_5O).C_6H_5].C_6H_5$. B. Beim Aufkochen von Desylanilid mit Essigsäureanhydrid (VOIGT, J. pr. [2] 34, 9; BISCHLER, FIREMAN). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 153° . Leicht löslich in Alkohol und Brom, schwer in Aether.

Bromdesylanilid $C_{20}H_{16}BrNO = C_6H_5.CO.CH(NH.C_6H_4Br).C_6H_5$ (?). B. Beim Eintropfen von Brom in eine ätherische Lösung von Desylanilid (VOIGT, J. pr. [2] 34, 10). — Kleine, gelbliche Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: $167-168^\circ$.

Hydrobenzoïn-anilid $C_{20}H_{19}NO = C_6H_5.CH(OH).CH(NH.C_6H_5).C_6H_5$. B. Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine auf 70° gehaltene Lösung von Desylanilid in Alkohol (von 90%) (VOIGT, J. pr. [2] 34, 13). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 119° . Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in Aether und Benzol, sehr wenig in heißem Wasser. Liefert ein ziemlich beständiges, bei 177° schmelzendes Sulfat.

Desyltoluid $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.CO.CH.(NH.C_6H_4.CH_3).C_6H_5$, a. o-Derivat. B. Bei $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen auf 150° gleicher Theile Benzoïn und o-Toluidin (BANDROWSKI, M. 9, 693) — Citronengelbe, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141° . Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

b. p-Derivat. B. Aus Benzoïn und p-Toluidin bei 210° (VOIGT, J. pr. [2] 34, 16), bei 140° (LACHOWICZ, M. 14, 288). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 5 g Desylbromid mit 4 g p-Toluidin (BISCHLER, FIREMAN, B. 26, 1338). — Intensiv gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145° . Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Beim Kochen mit Anilin wird 2,3-Diphenylindol gebildet. Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und p-Toluidin. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Benzoësäure gebildet. — $C_{21}H_{19}NO.HCl$. Krystallmasse. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetylderivat $C_{23}H_{21}NO_2 = C_{21}H_{18}O.N.C_2H_5O$. Runde Scheiben oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150° (B., F.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol.

Nitrodesyltoluid $C_{21}H_{18}N_2O_3 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).NH.C_6H_5(NO_2).CH_3$ (?). B. Man erwärmt 1 Thl. p-Desyltoluid mit 30 Thln. Salpetersäure, bis die aufschwimmende ziegelrothe Masse anfängt flüssig zu werden (VOIGT, J. pr. [2] 34, 18). Man gießt die Masse sofort in Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol und dann aus alkoholhaltigem Aceton um. — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 153° . Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton.

Dinitrodesyltoluid $C_{21}H_{17}N_3O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[NH \cdot C_7H_5(NO_2)_2] \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. p-Desyltoluid mit 30 Thln. Salpetersäure (1,2), bis die aufschwimmende Masse braun geworden ist (VOROT). Man gießt das Produkt sofort in kaltes Wasser, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und krystallisiert ihn dann aus Aceton um. — Goldgelbe Schuppen (aus Aceton). Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in Aceton.

p-Hydrobenzoyntoluid $C_{21}H_{21}NO = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot C_7H_7) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natriumalgam in ein warmes Gemisch aus p-Desyltoluid und Alkohol (VOROT, *J. pr.* [2] 34, 21). — Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Desyl- β -Naphthalid $C_{24}H_{19}NO = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Stehen einer mit 10,4 g β -Naphthylamin versetzten alkoholischen Lösung von 10 g Desylbromid (BISCHLER, FIREMAN, *B.* 26, 1339). Aus Benzil und β -Naphthylamin bei 215° (VOROT, *J. pr.* [2] 34, 22). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131–132°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in Benzol. — $C_{24}H_{19}NO \cdot HCl$. Nadeln.

Desylphthalimidsäure $C_{22}H_{17}NO_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Desylphthalimid mit 1 Mol. Natronlauge (NEUMANN, *B.* 23, 995). — Schmilzt bei 168° unter Aufschäumen. — Ag.Ä. Niederschlag.

Desylphthalimid $C_{22}H_{15}NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N \cdot C_6H_4O_2$. *B.* Aus 10 Thln. Bromdesoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ und 7 Thln. Phthalimdkalium bei 100° (NEUMANN, *B.* 23, 995). — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 157–158°. Fast unlöslich in Alkohol.

Diaminodesoxybenzoin — s. β - und γ -Dinitrodesoxybenzoin.

Oxim $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 141° (NEY, *B.* 21, 2449).

Thiocarboxyldesoxybenzoin, Desaurin $C_{15}H_{10}SO = C_6H_5 \cdot C(CS) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoin, Natriumäthylat und $CSCl_2$ (gelöst in Aether) (BERGREEN, *B.* 21, 350). — *D.* Man kocht ein Gemisch aus (1 Mol.) Desoxybenzoin und (4 Mol.) festem KOH mit 15–20 Thln. CS_2 2½ Stunden am Kühler (V. MEYER, WEGE, *B.* 24, 3536). Man destilliert den CS_2 ab und wäscht den Rückstand erst mit Alkohol, dann mit Aether (WACHTER, *B.* 25, 1728). — Goldgelbe Nadeln. Erweicht bei 279° und schmilzt bei 285 bis 286°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroin, leichter in heißem $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit tief blautioletter Färbung. Bei längerem Kochen mit viel Anilin entstehen Desoxybenzoin und Triphenylguanidin. Rauchende HNO_3 erzeugt m-Nitrobenzoesäure und zwei gegen 60° schmelzende Nitrokörper (WACHTER, *B.* 25, 1730). Durch Erhitzen von Desaurin mit HJ oder mit Zinkstaub entsteht Stilben.

p-Chlordesaurin $C_{15}H_9ClSO = C_6H_4Cl \cdot C(CS) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. p-Chlordesoxybenzoin mit 2 Thln. KOH und 20–30 Thln. CS_2 (PETRENEKO, *B.* 25, 2241). — Gelbe Krystallmasse (aus Xylol). Schmelzp.: 280°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Xylol. Die Lösung in Vitriolöl ist violett.

Diphenyläthanon, Oxyphenylbenzylketon, Benzoin $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bittermandelöl, mit Cyankalium in Berührung, wandelt sich bald in das isomere Benzoin um (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 276). Entsteht bei der Reduktion von Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ mit Eisen und Essigsäure, Zink und Salzsäure oder mit Kaliumsulfid. Bei der Oxydation von Hydrobenzoin $C_{14}H_{12}(OH)_2$. — *D.* Man versetzt reines Bittermandelöl mit schwacher, alkoholischer Cyankaliumlösung (ZININ, *A.* 34, 186). Nach ZINCKE (*A.* 198, 151) erhitzt man 200 g reines (blausäurefreies) Bittermandelöl mit der Lösung von 20 g KCN (von 94–95%) in 800 g Weingeist (von 50%) kurze Zeit am Kühler und läßt erkalten. Das ausgeschiedene Benzoin wird abgesogen und das Filtrat abermals mit etwas KCN erhitzt. — Sechseckige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 89). Schmelzp.: 129–130°; Siedep.: 343–344° (DELAORE, *Priatmitth.*). Siedep.: 194° bei 12 mm und 108° bei 0 mm (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1326). Zersetzt sich etwas bei der Destillation; liefert bei dreimal wiederholter Destillation viel Bittermandelöl und daneben Benzil, Desoxybenzoin und Wasser. $3C_{14}H_{12}O_2 = 2C_6H_5O + C_{14}H_{10}O_2$ (Benzil) + $C_{14}H_{12}O$ (Desoxybenzoin) + H_2O . Dieselben Produkte entstehen, wenn Benzoin dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet wird (ZININ, *B.* 6, 1207). LIMPRICHT und JENA beobachteten, in letzterem Falle, nur die Bildung von Bittermandelöl und Benzol. Benzoin ist in kaltem Wasser unlöslich, es löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, in kochendem Alkohol viel leichter als in kaltem. Benzoin, über erhitztes Bleioxyd geleitet, liefert Benzil und Benzophenon (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 502). Wird von Chlor (LAURENT, *A.* 17, 88) oder Salpetersäure in Benzil übergeführt. Liefert

mit PCl_5 Chlorobenzil $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ und wenig α -Tolandichlorid $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$. Chromsäuregemisch oder Chamäleonlösung oxydiren zu Bittermandelöl und Benzoesäure (ZINCKE, *B.* 4, 839). Benzoin reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung (E. FISCHER, *B.* 211, 215). Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Benzoesäure übergeführt. Beim Glühen von Benzoin mit Natronkalk wird Benzol gebildet. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Desoxybenzoïn $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$, Stilben $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ und ein öliger Kohlenwasserstoff $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entstehen Desoxybenzoïn (ZININ, *A.* 126, 218) und daneben Desoxybenzoïnpinakon $\text{C}_{28}\text{H}_{24}(\text{OH})_2$ und Hydrobenzoïn (GOLDENBERG, *A.* 174, 332). Bei der Reduktion durch Zinkstaub und Essigsäure entstehen α - und β -Desoxybenzoïnpinakon Desoxybenzoïn und Stilben. Mit Zinkstaub und Essigsäure von 50% erhält man dieselben Produkte, nur ist die Menge des Stilbens eine grössere, und nebenbei wird etwas Hydrobenzoïn $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ gebildet (BLANK, *A.* 248, 5). Natriumamalgam reducirt zu Hydrobenzoïn; lässt man Natriumamalgam auf eine stets sauer gehaltene Lösung einwirken, so entsteht daneben Desoxybenzoïnpinakon (GOLDENBERG); ZAUMENNY (*Z.* 7, 47) erhielt, in letzterem Falle, nur Hydrobenzoïn. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130° wird Bibenzyl gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit Aethylalkohol und etwas Blausäure auf 200° , in Benzaldehyd und Benzoesäureäthylester (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 193). Erhitzt man Benzoin mit alkoholischem Kali an der Luft, so entstehen Benzoesäure, wenig Benzilsäure, Benzoinäther $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (LIMPRICHT, JENA) und Aethylenbenzoïn $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 336). Erhitzt man mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre auf 100° , so werden Benzoesäure, Hydrobenzoïn und Aethylbenzylsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ gebildet. Wirkt sehr conc., alkoholisches Kali bei 160° ein, so resultiren Benzoesäure, Stilben, ein Körper $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (Benzoinpinakon?) und wenig Aethylbenzylsäure (L., J.). Benzoin zersetzt sich, beim Kochen mit verdünnter, wässriger Kalilauge, im Wasserstoffstrome, sehr langsam. Kocht man im Luftstrome, so wird die Lösung tiefviolett und später farblos, indem das Benzoin in Benzil und schliesslich in Benzilsäure übergeht (KLINGER, *B.* 19, 1868). Verwandelt sich, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° , in ein Gemenge von Lepiden $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}$, Benzil und einem Oel (ZININ). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Oxylepiden $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT). 5procentige Schwefelsäure wirkt erst bei höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren ein und liefert Benzil, neben sehr wenig Lepiden (ZININ, *J.* 1880, 613). Vitriolöl wandelt Benzoin in Benzil um. In Gegenwart von Vitriolöl verbindet sich Benzoin mit Säurenitrilen, unter Wasseraustritt. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CN} = \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$ (Diphenylmethyloxazol) + H_2O . Benzoin verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu Benzoinam $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$, Tetraphenylazin $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2$, Lophin u. a. Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 230° entsteht Benzoinimid $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Beim Erhitzen von Benzoin und Bittermandelöl, in alkoholischer Lösung, mit NH_3 entstehen Amarine und andere Körper. Verbindet sich, bei 200° , mit primären, aromatischen Basen, unter Wasseraustritt. Mit Anilin z. B. entsteht bei 200° Anilbenzoïn $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}$, das, durch Natriumamalgam, in Hydrobenzoïnanilid $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$ umgewandelt wird. Beim Kochen mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht Py-2,3-Diphenylindol $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}$. Verbindet sich mit Hydrazin zu Benzoinhydrazin $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Durch Kochen von Benzoin mit Acetophenon und einer wässrigen Cyankaliumlösung entsteht Desylacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Bei mehrtägigem Stehen, an der Luft, einer Lösung von Benzoin und Aceton in alkoholischem Kali entsteht Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

Methyläther $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 Thl. Benzoin in 15 Thln. Holzgeist mit HCl -Gas, anfangs bei 30 – 40° , dann bei Zimmertemperatur und lässt einen Tag lang stehen (E. FISCHER, *B.* 26, 2413). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 49 – 50° (kor.). Destillirt, in kleinen Meugen, unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroïn. NHO_3 oxydirt zu Benzil. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Aethyläther $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. *D.* Man erhitzt 2–3 Stunden lang auf 150° je 1 g Natrium mit 4 g Benzoin und 20 ccm Alkohol (von 92%). Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und nach 12 Stunden filtrirt. In das Filtrat geht nur Aethylbenzylsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ über. Den Filtrerrückstand löst man in Alkohol und erhält zunächst Krystalle von Hydrobenzoïn, dann von Benzoinäthyläther und zuletzt von dem Körper $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 96). — Prismen. Schmelzp.: 95° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, nicht angegriffen.

Dieselbe (?) Verbindung entsteht durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzoin mit HCl -Gas (E. FISCHER, *B.* 26, 2415). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 62° (kor.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroïn.

Benzoïnäther $C_{28}H_{22}O_3$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von Benzoïn mit alkoholischem Kali im Wasserbade, am Kühler (LIMPRICHT, JENA, A. 155, 94). $2C_{14}H_{12}O_2 = C_{28}H_{22}O_3 + H_2O$. — Kleine, warzenförmig vereinigte Krystalle. Schmelzp.: 157°.

Benzoïnacetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$. *B.* Aus Benzoïn und Acetylchlorid (ZININ, A. 104, 120). — Monokline Prismen oder Tafeln (JENA, LIMPRICHT, A. 155, 92). Schmelzp.: 83° (ПАРКЕ, B. 21, 1336). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, in Essigsäure, Benzoëssäure, Benzilsäure und Aethyldibenzoïn. Mit Natriumamalgam entsteht Hydrobenzoïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit Anilin auf 200°, in Anilbenzoïn und Essigsäure, resp. Acetanilid (VOIGT, J. pr. [2] 34, 10).

Phenylcarbammat $C_{21}H_{17}NO_3 = NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoïn und Phenylcarbonimid (GUMPERT, J. pr. [2] 32, 280). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 163°.

o-Tolylcarbammat $C_{22}H_{18}NO_3 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125° (GATTERMANN, CANTZLER, B. 25, 1088).

Succinat $C_{32}H_{26}O_6 = (C_{14}H_{11}O_2)_2.C_4H_4O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoïn mit Succinylchlorid auf 100° (LUKANIN, B. 5, 331; vgl. JENA, LIMPRICHT, A. 155, 92). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2 .

Benzoat $C_{21}H_{16}O_3 = C_{14}H_{11}(C_7H_5O)O_2$. Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125° (ZININ). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in 6 Thln. kochendem Alkohol (von 80%), leicht in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzoëssäure und Benzilsäure.

1³,2³-Dichlordiphenyläthanolon, m-Dichlorbenzoïn $C_{14}H_{10}Cl_2O_2 = C_6H_4.Cl.CO.CH(OH).C_6H_4.Cl$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von m-Chlorbenzaldehyd mit einigen Tropfen einer wässrigen KCN-Lösung (KIMONT, Dissert.) — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 65—67°.

Nitrobenzoïnbenzoat $C_{21}H_{15}(NO_2)O_3$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Benzoïnbenzoat in 1½ Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ZININ). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Löslich in 12 Thln. kochenden Alkohols.

Ammoniakderivate des Benzoïns (ERDMANN, A. 135, 181). a. **Benzoïniam** $C_{28}H_{24}N_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoïn mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (LAURENT, Berz. Jahrb. 26, 666). $2C_{14}H_{12}O_2 + 2NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O + 3H_2O$. Der Röhreninhalt wird abfiltrirt; im Filtrate befindet sich Benzoïnimid. Das Ausgeschiedene kocht man mit Alkohol aus, wobei etwas Lophin in Lösung geht. — Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen (JAPP, WILSON, Soc. 49, 825). Unlöslich in Wasser und Aether. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen über 120°, in Bittermandelöl und Amarin. Benzoïniam löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol und wird daraus durch NH_3 gefällt. Die saure, alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das auf Zusatz von Wasser ausfällt.

Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Benzoïn erhielt LAURENT (Berz. Jahrb. 18, 354) einen krystallisirten Körper, den er als Benzoïnamid $C_{21}H_{18}N_2$ bezeichnete. Derselbe scheint nur Benzoïniam gewesen zu sein.

b. **Benzoïnidam** $C_{28}H_{26}NO_2$ (?). *B.* Aus Benzoïn und NH_3 (ERDMANN). Entsteht besonders bei mehrwöchentlichem Stehen von Benzoïn mit alkoholischem NH_3 , in der Kälte, bei Luftabschluss (JAPP, WILSON). Wird von den anderen, gleichzeitig entstandenen Produkten, durch Schlämmen getrennt. — Kleine Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 199°. Wird durch Vitriolöl nicht gefärbt.

αβ-Diphenylacetylenureïn, Tolanureïn $C_{16}H_{12}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.N \\ C_6H_5.C.O \end{matrix} \diagup C.NH_2$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 105° von 30 g Benzoïn mit 10 g Harnstoff und 30 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, A. 261, 135). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202—203° (A., SCHW.). Wird durch Vitriolöl kirschroth gefärbt. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Benzoëssäure und Benzilsäure. Mit Chromsäuregemisch wird ab-Dibenzoylharnstoff gebildet.

Diphenylacetylenmethylureïn $C_{16}H_{14}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.CH_3 \\ >CO \end{matrix}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 275° von 8,5 g Benzoïn mit 5 g Methylharnstoff und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, A. 284, 33). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 290°. Unlöslich in Aether u. s. w. Die alkoholische Lösung fluorescirt violett.

Diphenylacetylenphenylureïn $C_{21}H_{16}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_6H_5 \\ >CO \end{matrix}$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 275° von 8,5 g Benzoïn mit 5 g Phenylharnstoff und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, A. 284, 33). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 290°. Unlöslich in Aether u. s. w. Die alkoholische Lösung fluorescirt violett.

Erhitzen auf 240° von 9,4 g Benzoin mit 5 g Phenylharnstoff und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, A. 284, 34). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 290°.

Diphenylacetylen- β -Naphtylurein $C_{25}H_{18}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_{10}H_7 \\ \dots \\ C_6H_5.C.NH \end{matrix} >CO$. Nadelchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 280° (ANSCHÜTZ, MÜLLER, A. 284, 35).

$\alpha\beta$ -Diphenylglyoxalin- μ -thiol $C_{15}H_{12}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N \\ C_6H_5.C.S \end{matrix} >C.NH_2$. B. Aus Benzoin, Thioharnstoff (und Alkohol) bei 145° (ANSCHÜTZ, GELDERMANN). Bei 3stündigem Erhitzen auf 130° von 30 g Benzoin mit 12 g NH_4SCN und 30 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, A. 284, 12). — Krystalle. Schmilzt nicht bei 220°. Schwer löslich in Alkohol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht erst das Disulfid $C_{30}H_{22}N_4S_2$ und dann die Sulfonsäure $C_{15}H_{12}N_2SO_3$. Mit HNO_3 entsteht Benzil; mit CrO_3 : Dibenzoylharnstoff.

$\alpha\beta$ -Diphenylglyoxalin- μ -Disulfid $C_{30}H_{22}N_4S_2 = C(C_6H_5)_2 : C(C_6H_5)_2N : C(NH)S.S.C(NH)N : C(C_6H_5)_2.C_6H_5$. B. Aus 5 g Natronsalz des $\alpha\beta$ -Diphenylglyoxalinthiols mit 50 ccm absol. Alkohol und 25 g Jod, gelöst in Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, A. 284, 17). Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von $\alpha\beta$ -Diphenylglyoxalinthiol mit $KMnO_4$ (A., SCH.) — Seideglänzende, gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen.

$\alpha\beta$ -Diphenylglyoxalin- μ -Methylsulfid $C_{16}H_{14}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} >CS.CH_3$. B. Das Hydrojodid entsteht bei kurzem Erwärmen von 10 g Diphenylglyoxalinthiol mit 20 g Holzgeist und 6 g CH_3J (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, A. 284, 14). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 233—234°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in Wasser. $PtCl_4$ erzeugt einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag. — $C_{16}H_{14}N_2S.HJ + CH_3.OH$. Trimetrische (MULCH, A. 284, 14) Säulen; Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 201—202°.

$\alpha\beta$ -Diphenylglyoxalin- μ -Aethylsulfid $C_{17}H_{16}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} >C.S.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol von 90%). Schmelzp.: 181—182° (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, A. 284, 16).

$\alpha\beta$ -Diphenyl- ν -Aethylglyoxalin- μ -thiol $C_{17}H_{16}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_2H_5 \\ \dots \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} >C.SH$. B. Bei 4stündigem Erhitzen auf 185° von 4 g Aethylthioharnstoff mit 3 g Benzoin und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, A. 284, 26). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 240°.

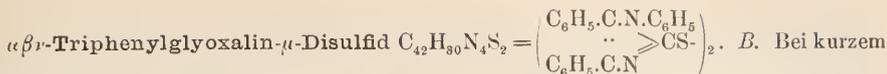
$\alpha\beta$ -Diphenyl- ν -Aethylglyoxalin- μ -Methylsulfid $C_{18}H_{18}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_2H_5 \\ \dots \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} >C.S.CH_3$. B. Aus $\alpha\beta$ -Diphenyl- ν -Aethylglyoxalin- μ -thiol, gelöst in alkoholischer Kalilauge, und CH_3J (ANSCHÜTZ, MÜLLER, A. 284, 27). — Schmelzp.: 106°.

$\alpha\beta$ -Diphenyl- ν -Allyl glyoxalinthiol $C_{18}H_{16}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_3H_5 \\ \dots \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} >C.SH$. B. Bei 3stündigem Erhitzen auf 155° von 5 g Allylthioharnstoff mit 9 g Benzoin und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, A. 284, 28). — Nadeln. Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2 , ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $K.C_{18}H_{16}N_2S$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol).

$\alpha\beta\nu$ -Triphenylglyoxalin- μ -thiol $C_{21}H_{16}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_6H_5 \\ \dots \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} >C.SH$. B. Bei 5stündigem Erhitzen auf 165° von 4,9 g Phenylthioharnstoff mit 6 g Benzoin und 10 ccm Alkohol (von 96%) (ANSCHÜTZ, MÜLLER, A. 284, 29). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 290°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Aceton und Benzol; sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. — $K.C_{21}H_{16}N_2S$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 225°. Liefert mit Jod das Disulfid $C_{42}H_{30}N_4S_2$.

Methyläther $C_{22}H_{18}N_2S = C_{21}H_{16}N_2S.C_2H_5$. B. Das Hydrojodid entsteht aus Triphenylglyoxalinthiol und CH_3J (ANSCHÜTZ, MÜLLER). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2 .

Aethyläther $C_{23}H_{20}N_2S = C_{21}H_{16}N_2S.C_2H_5$. Stark glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155° (ANSCHÜTZ, MÜLLER).



Kochen von 5 g des Kaliumsalzes des $\alpha\beta$ -Triphenylloxalinthiols, gelöst in 20 ccm absol. Alkohol, mit 1,8 g Jod (ANSCHÜTZ, MÜLLER, A. 284, 31). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol).



5stündigem Erhitzen auf 205° von 6 g Naphtylthioharnstoff mit 3,2 g Benzoin und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, A. 284, 32). — Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

$\alpha\beta$ -Diphenylglyoxalin- μ -Sulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_3 + H_2O = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot NH \\ \dots \\ \dots \\ C_6H_5 \cdot \dot{C} \cdot N \end{array} > C.SO_3H$
 $+ H_2O$. B. Bei allmählichem Eintragen von 25 g $KMnO_4$, gelöst in 750 ccm Wasser, in eine Lösung von 20 g $\alpha\beta$ -Diphenylglyoxalin- μ -thiol in 2 l Natronlauge (von 2%) (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, A. 284, 18). — Nadeln (aus Alkohol von 70%). Schmelzpt.: 271—273°. Wird von konc. HCl bei 200° nicht verändert.

Benzoïnhydrazin $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5) : N.NH_2$. B. Bei 4stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 40 g Benzoin mit 11,5 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, BLUMER, J. pr. [2] 52, 124). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 75°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Wird durch Säuren sofort in Benzoin und Hydrazin zerlegt. Beim Erhitzen auf 110° entstehen Bis-Benzoylphenylazimethylen und die Verbindungen $C_{28}H_{20}N_2$ und $C_{28}H_{28}N_3$. Bei mehrtägigem Kochen mit Alkohol entstehen ebenfalls diese 3 Körper, neben der Verbindung $C_{28}H_{20}N_4$. — $Na \cdot C_{14}H_{13}N_2O$. Gelbrothes Krystallpulver, schwer löslich in heißem Alkohol. — $Na_2 \cdot C_{14}H_{12}N_2O$. Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Acetylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{14}H_{12}O : N.NH.C_2H_3O$. B. Bei mehrtägigem Stehen von Benzoïnhydrazin mit $\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäureanhydrid (C., BL.). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzpt.: 132°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether.

Benzalbenzoïnazin $C_{21}H_{18}N_2O = C_{14}H_{12}O : N.N : CH.C_6H_5$. B. Bei 10tägigem Stehen einer alkoholischen Benzoïnhydrazinlösung mit (1 Mol.) Benzaldehyd (C., BL., J. pr. [2] 52, 129). — Perlmutterglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 133°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrobenzalbenzoïnazin $C_{21}H_{17}N_2O_3 = C_{14}H_{12}O : N.N : CH.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitroderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 195° (C., BL.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

b. m-Nitroderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 192° (C., BL.). Schwer löslich in Aether.

Cumialbenzoïnazin $C_{24}H_{24}N_2O = C_{14}H_{12}O : N.N : CH.C_6H_4.C_3H_7$. B. Aus Benzoïnhydrazin und Cuminaldehyd (C., BL.). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpt.: 117°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

Bis-Benzoylphenylazimethylen $C_{28}H_{20}N_2O_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : N-]_2$. B. Bei 2stündigem Erhitzen von Benzoïnhydrazin auf 180° (CURTIUS, BLUMER, J. pr. [2] 52, 132). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 202°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Stehen mit Vitriolöl, in Benzoïn und Hydrazin. Wird, durch Zinkstaub und Eisessig, in NH_3 und Phenylbenzylketon zerlegt. Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 130° entsteht Diphenyl-Bis-Hydrazimethylen $C_{14}H_{14}N_4$.

Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$. B. Entsteht, neben der Verbindung $C_{28}H_{28}N_3$ und Bis-Benzoylphenylazimethylen, bei 5stündigem Erhitzen von Benzoïnhydrazin auf 110° (CURTIUS, BLUMER, J. pr. [2] 52, 125). Beim Umkrystallisieren des Produktes aus Alkohol krystallisiert erst die Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$. — Feine Nadeln. Schmelzpt.: 246°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Verbindung $C_{28}H_{28}N_3$. B. Siehe die Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$ (CURTIUS, BLUMER). — Schmelzpt.: 261°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol.

Benzoïnketazin $C_{26}H_{24}N_2O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5) : N.N : C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. Wurde cumal erhalten bei wochenlangem Stehen von Benzoin mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, BLUMER, J. pr. [2] 52, 132). — Schmelzpt.: 157°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, schwer in Aether. Wird, durch Kochen mit verd. Säuren, in Benzoin und N_2H_4 zerlegt.

Benzoïnoxim $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH(OH).C_6H_5$. a. α -Derivat. *B.* Aus Hydroxylamin und Benzoïnlösung (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 504). — *D.* Man kocht 1 Stunde lang 5 g Benzoïn mit 20 ccm Weingeist und der wässrigen Lösung von 4 g $NH_3.O.HCl$ und 2.2 g $NaOH$ und füllt die Lösung durch Wasser (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 492). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 151–152°. Beim Lösen in Vitriolöl entsteht Pr-2-Phenylindoxyl. Bei der Reduktion entstehen zwei isomere Aminodiphenyläthanole $C_6H_5.CH(OH).CH(NH_2).C_6H_5$.

b. β -Derivat. Entsteht, dem neben α -Derivat, bei 2–3 tägigen Stehen von (1 Mol.) Benzoïn mit (1 Mol.) Hydroxylaminhydrochlorid, (1 Mol.) Natron und verd. Alkohol (WERNER, *B.* 23, 2334). Man gießt in viel Wasser und säuert mit Essigsäure an. Nach 1–2 Tagen filtrirt man den Niederschlag ab und behandelt ihn, nach dem Trocknen, mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Aether. Den in den Aether übergegangenem Theil löst man in Alkohol, fällt die Lösung mit Wasser und behandelt den Niederschlag in derselben Weise noch zweimal mit Aether. — Nadelchen (aus Aether). Schmelzp.: 98–99°. Wird durch 2–3 stündiges Behandeln mit Salzsäuregas, in ätherischer Lösung, z. Th. in das α -Derivat übergeführt.

Benzoïnmethyllätheroxim $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH(OCH_3).C_6H_5$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130–132° (E. FISCHER, *B.* 26, 2474). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Tolansulfid, Tolallylsulfür, Dithiooxylepiden $C_{14}H_{10}S = \begin{matrix} C_6H_5.C \\ C_6H_5.C \end{matrix} \rangle S$. *B.* Entsteht, neben Stilben und Thionessal, bei der trockenen Destillation von Benzylsulfid, Benzyldisulfid (MÄRCKER, *A.* 136, 94) oder von Benzylidensulfid (FLEISCHER, *A.* 140, 239). — *D.* Man destillirt Benzylsulfid, fängt das bei 330–360° Siedende getrennt auf und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol (FORST, *A.* 178, 374) oder aus Essigäther (DORN, *A.* 153, 352) um. — Blättchen. Schmelzp.: 172–173°; Siedep.: 350–360° (i. D.). In heißem Alkohol schwerer löslich als Stilben, etwas leichter löslich in Ligroïn, noch leichter in $CHCl_3$ und Aether. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure (FORST; vgl. BARBIER, *B.* 7, 1036). Bei der Oxydation von Chromsäuregemisch entsteht Benzoësäure. Von Salzsäure und Kaliumchlorat wird Tolallylsulfür in Oxylepiden übergeführt.

Sulfid $C_{14}H_8S_2$ (?). *B.* Bei der trockenen Destillation von Chlorbenzylsulfid ($C_6H_4.Cl.CH_2$)₂S (PAULY, *A.* 167, 187). $2C_{14}H_{12}Cl_2S = C_{14}H_8S_2 + 2C_6H_4.Cl.CH_3 + 2HCl$. — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Eisessig; sehr leicht in Aether, Benzol und CS_2 .

Pikrat $C_{14}H_6S_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146°.

Trichlorsulfid $C_{14}H_6Cl_3S_2$. *B.* Beim Behandeln des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit HCl und $KClO_3$ (PAULY). — Rothe Flocken aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Dibromsulfid $C_{14}H_6Br_2S_2$. *B.* Beim Erhitzen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit Brom und Wasser auf 180° (P.). — Krystallinische Krusten, schmilzt nicht bei 250°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol.

Dinitrosulfid $C_{14}H_6(NO_2)_2S_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit konzentrierter Salpetersäure (P.). — Gelbes Pulver, kaum löslich in heißem Alkohol und Aether.

Monosulfid $C_{14}H_6S$. *B.* Beim Erhitzen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit metallischem Natrium (P.). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Weingeist.

Hydrosulfid $C_{14}H_{10}S$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Benzolösung des Sulfids $C_{14}H_8S_2$, unter Zusatz von Salzsäure (P.). — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 143–144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ist Tolallylsulfür (?).

Verbindung $C_{28}H_{28}O_3$. *B.* Bei zweitägigem Stehen im offenen Kolben von 5 g Desoxybenzoïn mit 3 g Acetophenon und 1 g KOH , gelöst in Alkohol (KLINGEMANN, *A.* 275, 81). — Nadeln. Schmelzp.: 198°.

2⁴-Phenyloläthanon(1)-Phenyl, p-Oxydesoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Man löst (2 g) salzsaures p-Aminodesoxybenzoïn in (700–800 ccm) heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, kocht und tröpfelt eine verd. Lösung von 0,6 g $NaNO_2$ hinzu und kocht noch eine halbe Stunde (NEY, *B.* 21, 2449). — Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 129°. Löslich in Natron. — $Na.C_{14}H_{11}O_2$. Feine Nadeln (aus Wasser).

Methyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge von (5 g) Anisol und einer Lösung von (5 g) Phenyl-essigsäurechlorid in 20 g CS_2 (NEY, *B.* 21, 2450). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°; Siedep.: 360°.

Oxim $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5.C(NOH).CH_2.C_6H_4.OCH_3$. Schmelzp.: 111° (NEY).

Acetylderivat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.O.C_2H_3O$. *B.* Beim Erwärmen von Oxydesoxybenzoin mit $CH_3.COCl$ (NEY, *B.* 21, 2450). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 87°. Liefert mit Thiophosgen, bei Gegenwart von Natriumäthylat, einen kanariengelben Körper $C_{16}H_{12}(CS)O_3$.

Thiocarbonylmethyläther $C_{16}H_{12}O_2S = C_6H_5.CO.C(CS)C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Oxydesoxybenzoinmethyläther mit $CSCl_2$ und Natriumäthylat (NEY, 21, 2452). — Gelb. Die Lösung in $CHCl_3$ fluorescirt. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Bisphenyloläthanon, Dioxyphenylbenzylacetone $OH.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.OH$. **Dimethyläther, Desoxyanisoin** $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Kochen von Hydranisoin $C_{16}H_{18}O_4$ (s. Bd. II, S. 1118) mit verd. H_2SO_4 (ROSSEL, *A.* 151, 40, 42). Man tröpfelt 20 g Vitriolöl + 5 g H_2O in ein Gemisch aus 5 g p-Tolandioldimethyläther $CH_3O.C_6H_4.C:C_6H_4.OCH_3$ und 150 g Eisessig, erwärmt einige Stunden auf 40–50° und gießt dann in Eiswasser (WIECHELL, *A.* 279, 339). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108–109° (W.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oxim $C_{16}H_{17}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.C(N.OH).C_6H_4.OCH_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125° (W., *A.* 279, 340).

Diäthyläther, Desoxyphenetoin $C_{18}H_{20}O_3 = C_{14}H_{10}O(OC_2H_5)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° (W., *A.* 279, 343). Schwer löslich in Ligroin.

Oxim $C_{18}H_{21}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.C(N.OH).C_6H_4.OC_2H_5$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 113° (W.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

1,2,4-Diphenyloläthanolon $C_{14}H_{12}O_4 = OH.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OH$. **p-Dimethyläther, Anisoin** $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Behandeln von Anisaldehyd mit alkoholischem Cyankalium (ROSSEL, *A.* 151, 33). — *D.* Man kocht zwei Stunden lang 10 g Anisaldehyd mit 8 g Wasser, 12 g Alkohol und 2 g KCN, fügt dann 2 g KCN hinzu und kocht noch $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden lang. Man schüttelt, gleich nach dem Kochen, 15–20 Minuten lang, unter Abkühlung (STIERLIN, *B.* 22, 377). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol (von 50%) umkrystallisirt (BOESLER, *B.* 14, 327). — Nadeln. Schmelzp.: 109–110°. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl zur blaugrünen Flüssigkeit, die beim Erwärmen gelb und dann purpurroth wird (charakteristisch). Liefert, bei der Oxydation mit FERLINGS'scher Lösung, Anisol und mit Salpetersäure Anissäure.

Di-p-Methoxytolanurein $C_{17}H_{16}N_2O_3 = \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.C.NH \\ CH_3O.C_6H_4.C.NH \end{matrix} > CO$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 210° von Anisoin mit Harnstoff (+ Alkohol) (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 25). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 280°. Wird durch Vitriolöl dunkelgrün gefärbt.

α - β -Methoxyphenylglyoxalin-p-thiol $C_{17}H_{16}N_2SO_2 = \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.C.NH \\ CH_3O.C_6H_4.C.N \end{matrix} > C.SH$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 210° von Anisoin mit Thioharnstoff (+ Alkohol) (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 24). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 280°. Wird durch Vitriolöl gelbgrün gefärbt.

Piperonyloin $C_{16}H_{12}O_6 = CH_2 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_6H_3 . CH(OH).CO.C_6H_3 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2$. *B.* Bei 6- bis 8stündigem Kochen von 5 g Piperonal mit 20 g Alkohol (von 50%) und 2 g KCN (PERKIN, *Soc.* 59, 164; SMITH, *A.* 289, 324). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (P.); 118° (S.). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Verd. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure.

Hexamethoxyldesoxybenzoin $C_{20}H_{24}O_7 = (CH_3O)_3.C_2H_5.CO.CH_2.C_6H_2(OCH_3)_3$. *B.* Man setzt zu einer heißen Lösung von Hexamethoxybenzil $[(CH_3O)_3.C_6H_2.CO-]$ in Eisessig so lange Zinkstaub hinzu, bis die gelbgrüne Lösung farblos geworden ist (MARX, *A.* 263, 255). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 161–162°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

4. Ketone $C_{15}H_{14}O$.

1. **Diphenylpropanon(1), Benzylacetophenon** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine essigsäure Lösung von Benzylacetophenon C_6H_5 .

CH:CH.CO.C₆H₅ (SCHNEIDEWIND, *B.* 21, 1325). Man kocht einige Stunden lang, fällt dann mit Wasser, zieht den Niederschlag mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand. Beim Kochen von Benzylbenzoylessigsäureäthylester mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 59, 1007). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Außerst löslich in Alkohol und Aether. Wird von KMnO₄ zu Benzoesäure und CO₂ oxydirt.

Oxim C₁₅H₁₅NO = C₆H₅.C(N.OH).C₆H₅. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87° (SCHNEIDEWIND); 82° (PERKIN, STENHOUSE). Sehr leicht löslich in Alkohol; leicht in CHCl₃ und Benzol.

3-Chlordiphenylpropanon(1) C₁₅H₁₃ClO = C₆H₅.CHCl.CH₂.CO.C₆H₅. *D.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein gekühltes Gemisch aus 88 g Bittermandelöl und 100 g Acetophenon (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2463). Man versetzt mit 20 ccm Eisessig und sättigt wieder mit Salzsäuregas (ANSCHÜTZ, MONFORT, *A.* 284, 2). — Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 119—120°, bei langsamem Erhitzen bei 110—112°, unter Bildung von Benzylidenacetophenon. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Liefert, mit NH₃O, Diphenyldihydroisoxazol C₁₆H₁₃NO. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht Triphenylpyrazolin C₂₁H₁₈N₂.

2,3-Dichlordiphenylpropanon, α,β -Dichlorbenzylidenacetophenon C₁₅H₁₂Cl₂O = C₆H₅.CHCl.CHCl.CO.C₆H₅. *B.* Aus Benzylidenacetophenon, gelöst in Aether, und Chlor (GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 2540). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in CHCl₃, schwer in Aether. Mit NH₃O entsteht Diphenyisoxazol C₁₅H₁₁NO.

3-Bromdiphenylpropanon(1), β -Brom- ω -Benzylacetophenon C₁₅H₁₃BrO = C₆H₅.CHBr.CH₂.CO.C₆H₅. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 110° (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 958).

2,3-Dibromdiphenylpropanon(1) C₁₅H₁₃Br₂O = C₆H₅.CHBr.CHBr.CO.C₆H₅. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Diphenylpropanon in CHCl₃ (CL., CL.). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 156—157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

Isonitrosobenzylacetophenon C₁₅H₁₃NO = C₆H₅.CH₂.C(N.OH).CO.C₆H₅. *B.* Bei zweitägigem Stehen eines Gemisches aus Benzylacetophenon, C₂H₅ONa und Isoamylnitrit (SCHNEIDEWIND, *B.* 21, 1326). Man fällt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. Aus der wässrigen Lösung wird durch Essigsäure eine weitere Portion des Isonitrosoderivates gefällt. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien.

3-p-Toluidinodiphenylpropanon(1) C₂₂H₂₁NO = C₆H₅.CH(NH.C₆H₄.CH₃).CH₂.CO.C₆H₅. *B.* Beim Erhitzen bis zum Schmelzen von (1 g) 3-Chlordiphenylpropanon(1) mit (2,4 g) p-Toluidin (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 964). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Säuren, in p-Toluidin und Benzalacetophenon.

Bromderivat C₂₂H₂₀BrNO. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.) Brom in die Lösung von (1 Mol.) 3-p-Toluidinodiphenylpropanon(1) in CHCl₃ (RUPE, SCHNEIDER). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 100,5°.

3-Rhodandiphenylpropanon(1), β -Rhodan- ω -Benzylacetophenon C₁₆H₁₃NSO = C₆H₅.CH(CNS).CH₂.CO.C₆H₅. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 7,4 g 3-Chlordiphenylpropanon(1) mit 4,4 g CNSK und Alkohol (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 959). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 88—89°. Löslich in Alkohol u. s. w. mit himmelblauer Fluorescenz. Mit Phenylhydrazin entsteht Triphenylpyrazolin.

Phenylol-2,3-Dibrompropanonphenyl, Oxyphenylphenyldibromäthylketon C₁₆H₁₂Br₂O₂ = OH.C₆H₄.CO.CHBr.CHBr.C₆H₅. Methyläther C₁₆H₁₄Br₂O₂ = CH₃O.C₆H₄.CO.CHBr.CHBr.C₆H₅. *B.* Aus CH₃O.C₆H₄.CO.CH.C₆H₅, gelöst in CS₂, und Brom (STOCKHAUSEN, GÄTTERMANN, *B.* 25, 3535). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°.

Aethyläther C₁₇H₁₆Br₂O₂ = C₂H₅O.C₆H₄.CO.CHBr.CHBr.C₆H₅. *B.* Wie bei dem Methyläther (STOCKHAUSEN, GÄTTERMANN). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 150°.

Acetyloxybenzalacetophenondibromid C₁₇H₁₄Br₂O₃ = C₂H₃O.OC₆H₄.CHBr.CHBr.CO.C₆H₅. a. o-Derivat. *B.* Aus (1 Mol.) Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon, gelöst in CS₂, und (2 At.) Brom (BABLIČH, KOSTANEČKĀ, *B.* 29, 235). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Ziemlich schwer löslich in (siedendem) Alkohol. Beim Kochen mit Kupferpulver (und Alkohol) wird Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon zurückgebildet. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht α -Cumarylphenylketon.

b. m-Derivat. *B.* Wie das entsprechende o-Derivat (BABLICH, KOSTANECKI, *B.* 29, 235). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171). Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 .

c. p-Derivat. Längliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (BABLICH, KOSTANECKI, *B.* 29, 236).

5-Brom-2-Aethoxybenzalacetophenondibromid $C_{17}H_{15}Br_2O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von (2 At.) Brom, gelöst in CS_2 , in die Lösung von 5-Brom-2-Aethoxybenzalacetophenon in CS_2 (KOSTANECKI, OPPELT, *B.* 29, 247). Aus rohem 2-Oxybenzalacetophenonäthyläther, gelöst in CS_2 , und Brom (K., O.). — Blättchen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 165°.

5-Bromacetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid $C_{17}H_{13}Br_2O_3 = C_2H_5O \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. Beim Eintragen von (2 At.) Brom in die Lösung von 5-Bromacetyl-2-Oxybenzalacetophenon in CS_2 (KOSTANECKI, OPPELT, *B.* 29, 246). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol + und Alkohol). Schmelzp.: 158—160°. Leicht löslich in heißem Benzol, sehr schwer in kochendem Alkohol.

Phenyl-2,3-Dibrompropanondibromphenylol $C_{15}H_{11}Br_2O_2 = OH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Brom, gelöst in Eisessig, in die Lösung von o-Phenylcumaron in Eisessig (HARRIES, BUSSE, *B.* 29, 379). — Nadeln (aus warmem Eisessig). Schmelzp.: 167—168°.

Diphenylisoxazol $C_{15}H_{11}NO = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \swarrow CH \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \searrow O \cdot N \end{array}$. *B.* Beim Eintragen von überschüssiger Natronlauge in die, mit (2 Mol.) $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ versetzte, Lösung von (1 Mol.) 2,3-Dichlordiphenylpropanon in warmem, verd. Alkohol (GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 2540). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Aether, leicht in heißem Benzol. Unlöslich in starker HCl.

2. Diphenylpropanon (2), Dibenzylketon $CO(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α -Toluylsäurem Calcium (Popow, *B.* 6, 560) im Schwefeldampfe (Apparat: Young, *Soe.* 59, 623). — Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 33,9°; Siedep.: 330,6° (kor.) (Y.). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: Young. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Benzoesäure oxydirt. Zerfällt bei 360° z. Th. in Toluol und CO (ENGLER, Löw, *B.* 26, 1438). Beim Durchleiten von Luft durch, in Kalilauge vertheiltes, Dibenzylketon entsteht eine Säure $C_{15}H_{14}O_3$. Verbindet sich mit Phenol, in Gegenwart von H_2SO_4 , zu $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2$. Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) nicht verändert. Wird von Natrium zu Dibenzylcarbinol reducirt. Liefert, mit Diäthylalcat (+ Natriumäthylat) Oxalyldibenzylketon. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° entsteht Dibenzylmethan $CH_2(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ (?) (GRAEBE, *B.* 7, 1627).

Bromdibenzylketon $C_{15}H_{13}BrO = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 43—44° (BOURCART, *B.* 22, 1368). Leicht löslich in Alkohol.

Dibromdibenzylketon $C_{15}H_{12}Br_2O$. Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 110—111° (BOURCART, *B.* 22, 1368). Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol und Magnesia, die Körper $C_{15}H_{10}O_2$ und $C_{15}H_{10}O$.

Tribromdibenzylketon $C_{15}H_{11}Br_3O = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot C_6H_5$. Schmelzp.: 81° (BOURCART). Schwer löslich in kaltem Ligroin. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser, die Körper $C_{15}H_{10}O$ und $C_{30}H_{22}O_5$.

Tetrabromdibenzylketon $C_{15}H_{10}Br_4O = CO(CBr_2 \cdot C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 84—85° (BOURCART). Leichter löslich in Ligroin, als Tribromdibenzylketon. Liefert, mit Phenylhydrazin, die Verbindung $C_{15}H_{10}(N_2 \cdot C_6H_5)_2$.

Oxim $C_{15}H_{15}NO = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot C : N \cdot OH$. Krystalle. Schmelzp.: 119,5° (RATTNER, *B.* 21, 1316).

Tribenzyltrimethylentrisulfon $C_{31}H_{30}S_3O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \text{---} SO_2 \text{---} C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ (?). *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 100° $\text{SO}_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot \text{SO}_2$ von Trimethylentrisulfon mit überschüssigem Benzylchlorid und alkoholischem Natron (CAMPS, *B.* 25, 245). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°.

3. 1⁴-Methophenyläthanon (1)-Phenyl, Benzyl-p-Tolyketon, p-Methyldeoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln eines Gemisches von α -Toluylsäurechlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid (MANN, *B.* 14, 1646). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 107,5° (M.); 109° (STRASSMANN, *B.* 22, 1229). Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salzsäure, p-Toluylsäure und Terephtalsäure. Wird von Natrium (und Alkohol) zu Benzyltolylcarbinol $C_{15}H_{15}.OH$ reducirt; gleichzeitig wird eine Säure $C_{15}H_{20}O_2$ gebildet. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht (bei 160°) Benzyl-p-Tolylmethan $C_{15}H_{18}$.

Oxim $C_{15}H_{15}NO = C_{14}H_{14}.C:N.OH$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (STRASSMANN, B. 22, 1231).

4. **2⁴-Methophenyläthanon(1)-Phenyl, Phenyl-p-Xylylketon** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CH_3$. B. Aus p-Tolylessigsäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (STRASSMANN, B. 22, 1231). — Vierseitige Säulen. Schmelzp.: 94°.

Oxim $C_{15}H_{15}NO = C_{14}H_{14}.C:N.OH$. Schmelzp.: 109° (STRASSMANN, B. 22, 1238).

5. **Diphenylmethyläthanon, Methyl-desoxybenzoïn** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).C_6H_5$. B. Man übergießt 1 Thl. (1 Atom) Natrium mit 10 Thln. absolutem Alkohol, fügt dann (1 Mol.) feingepulvertes Desoxybenzoïn hinzu und erwärmt zwei Minuten lang. Man läßt die klare Lösung erkalten; fügt (1 Mol.) CH_3J hinzu und erhitzt $\frac{1}{4}$ Stunde lang (V. MEYER, OELKERS, B. 21, 1297). — Feine, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53°; Siedep.: 317,5–318,5° (kor.). Leicht löslich in Alkohol. Wird von HNO_2 in Benzoëssäure und Acetophenonoxim $CH_3.C(NOH).C_6H_5$ zerlegt.

Oxim $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_5$. Schmelzp.: 120° (MEYER, OELKERS).

Oxymethyl-desoxybenzoïn-Methyläther $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CH(CH_3).C_6H_4.OCH_3$. B. Beim Erwärmen von Oxydesoxybenzoïn-methyläther mit Natriumäthylat und CH_3J (NEV, B. 21, 2451). — Oel. Siedep.: 330°.

Phloretin $C_{15}H_{14}O_5 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH(CH_3).C_6H_4.OH$. B. Beim Kochen von Phloridzin mit verdünnten Säuren (STAS, A. 30, 200). $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). Beim Kochen von Glycyphyllin mit verdünnter H_2SO_4 (RENNIE, Soc. 49, 860). $C_{21}H_{24}O_9 + 2H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{14}O_6$ (Isodulcit). — D. Man löst je 24 g Phloridzin in 140 g fast kochenden Wassers, fügt 50 g 20procentiger, heißer Schwefelsäure hinzu und erhält das Ganze nahezu auf Siedehitze. Nach dem Erkalten filtrirt man das Phloretin ab und wäscht es mit kaltem Wasser (SCHIFF, A. 172, 357). — Kleine Blättchen. Schmilzt bei 253–255° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und in heißem Eisessig. Sehr wenig löslich in absolutem Aether; 1000 Thle. trockener Aether lösen bei 15–17° 3–4 Thle. Phloretin; ein kleiner Gehalt (1%) an Alkohol und besonders an Wasser erhöht die Löslichkeit in Aether um das 12–13fache (SCHIFF, A. 229, 374). Inaktiv. Löst sich in Alkalien; die Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Phloretinsäure $C_9H_{10}O_3$ und Phloroglucin $C_6H_6O_3$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat) entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{20}O_8$. — $3NH_3.C_{15}H_{14}O_5$. D. Durch Sättigen von Phloretin mit Ammoniakgas (STAS). — Fest, amorph. — $5PbO.2C_{15}H_{14}O_5$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig erhalten (S.). — $Ag.C_{15}H_{13}O_5$. Sehr unbeständiger Niederschlag (S.).

Trimethyläther $C_{18}H_{20}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO.CH(CH_3).C_6H_4.OH$. B. Aus 10 g Phloretin, 15 g KOH, gelöst in 90 cem Holzgeist, und 50 g CH_3J (CIAMICIAN, SILBER, B. 28, 1396). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°.

Tetramethyläther $C_{19}H_{22}O_5 = C_{18}H_{19}O_4.OCH_3$. B. Aus Phloretin-trimethyläther, CH_3J und Kali (CIAMICIAN, SILBER). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 58°.

Tetracetylphloretin $C_{23}H_{22}O_9 = C_6H_2(OC_2H_5O)_3.CO.CH(CH_3).C_6H_4.OC_2H_5O$. B. Man trägt allmählich 5 g getrocknetes Phloretin in eine heiße Lösung von $ZnCl_2$ in 20 g Essigsäureanhydrid ein und kocht kurze Zeit (MICHAEL, B. 27, 2686; vgl. H. SCHIFF, A. 156, 2). Bei 3stündigem Kochen von (10 g) Phloretin mit (50 g) Essigsäureanhydrid (CIAMICIAN, SILBER, B. 28, 1395). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Ligroïn und kaltem Aether.

Anilid $C_{21}H_{19}NO_4$. B. Durch Erhitzen von Phloretin mit Anilin auf 170° (SCHIFF). — Scharlachrothes Pulver, kaum löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit tieforangerother Farbe.

Tetrabromphloretin $C_{15}H_{10}Br_4O_5$. D. Aus Phloretin und überschüssigem Brom (HESSE, SCHMIDT, A. 119, 104). — Blossgelbliche, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205–210°. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Verbindung $C_{23}H_{20}O_8$. B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 10 g Phloretin mit 65 g Essigsäureanhydrid und 65 g Natriumacetat (CIAMICIAN, SILBER, B. 27, 162; vgl. MICHAEL,

B. 27, 2688). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173° . Schwer löslich in Alkohol. HJ erzeugt eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_5$.

Isophloretin $C_{15}H_{14}O_5$. B. Beim Behandeln von Isophloridzin mit verd. Schwefelsäure (ROCHLEDER, Z. 1868, 711). — Gleich ganz dem Phloretin, löst sich aber leicht in Aether und zerfällt, beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge, in Phloroglucin und Isophloretinsäure (?). Identisch mit Phloretin (SCHIFF, A. 229, 372).

6. **4-Aethoxyphenylmethanonphenyl, p-Aethylbenzophenon, p-Aethylbenzoylbenzol** $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_2H_5$. B. Aus Aethylbenzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, B. 15, 1682). — Flüssig. Siedet oberhalb 300° . Liefert, bei der Oxydation, p-Benzoylbenzoësäure. Wird von HJ (und Phosphor) in $C_{15}H_{16}$ übergeführt.

Oxim $C_{15}H_{15}NO$. a. Antiderivat $C_2H_5.C_6H_4.C_6H_5$. B. Entsteht, neben dem $\ddot{N}.OH$

Synderivat, aus p-Aethylbenzophenon, mit $NH_3O.HCl$ und KOH (SMITH, B. 24, 4030). Man trennt die beiden Isomeren durch fraktionirtes Fällen der Eisessiglösung mit Wasser. — Kurze, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142° . Leicht löslich in Aether und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol und Benzol, unlöslich in kaltem Ligroïn. Geht, beim Erhitzen mit Natronlauge und NH_3O auf 120° , allmählich in das Synderivat über. Beim Behandeln mit PCl_5 (und Aether) und dann mit Wasser entsteht p-Aethylbenzoësäureanilid.

Das Acetylderivat schmilzt bei 95° (SM.).

b. Synderivat $C_6H_5.C_6H_4.C_2H_5$. B. Siehe das Antiderivat (SMITH, B. 24, 4030). $\ddot{N}.OH$

— Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° . In Alkohol und verd. Essigsäure viel leichter löslich als das Antiderivat. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht Benzoyl-p-Aethylanilid $C_7H_5O.NH.C_6H_4.C_2H_5$.

Das ölige Acetylderivat geht, beim Erwärmen mit Alkohol, in das Acetylderivat des Anti-p-Aethylbenzophenonoxims über.

7. **2,4-Dimethoxyphenylmethanonphenyl, a-Phenyl-m-Xylylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus m-Xylol, Benzoylchlorid und frisch bereitetem $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, B. 15, 1682; ELBS, J. pr [2] 35, 469). — Flüssig. Siedep.: $321,2^\circ$ (i. D.) bei 744 mm (E.). Gibt mit HJ (und Phosphor) einen bei 290° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$. Bei anhaltendem Sieden entsteht Methylantracen (Schmelzp.: $170-172^\circ$).

Oxim $C_{15}H_{15}NO$. a. Antiderivat $(CH_3)_2.C_6H_3.C_6H_5$. B. Entsteht, neben sehr $\ddot{N}.OH$

wenig des Synderivats, bei mehrtägigem Stehen von Phenyl-m-Xylylketon, gelöst in Alkohol, mit $NH_3O.HCl$ und Natron (SMITH, B. 24, 4048). Man fällt die alkoholische Lösung fraktionirt durch Wasser. — Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 126° . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht 2,4-Xylylsäureanilid.

Das Acetylderivat schmilzt bei 91° (SM.).

b. Synderivat $C_6H_5.C_6H_3(CH_3)_2$. B. Siehe das Antiderivat (SMITH). — Kurze $\ddot{N}.OH$

Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° . In Alkohol bedeutend schwerer löslich als das Antiderivat. Geht, beim Erwärmen mit Eisessig, sehr leicht in das Antiderivat über. Beim Behandeln mit PCl_5 entstehen Benzoësäure-m-Xylid und 2,4-Xylylsäureanilid.

Das Acetylderivat schmilzt bei 103° (SM.). Geht, beim Erwärmen, leicht in das isomere Antiderivat über.

3-Nitrophenylxylylketon $C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus m-Nitrobenzoylchlorid, m-Xylol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (FALKENBERG, A. 286, 333). — Dünne, rhombisch-hemiëdrische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64° . Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in CS_2 , Aceton und Benzol.

Oxim $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OH).C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: $131-149^\circ$ (FALKENBERG, A. 286, 336). Schwer löslich in Ligroïn.

Trinitrophenylxylylketon $C_{15}H_{11}N_3O_7 = C_{15}H_{11}(NO_2)_3O$. B. Bei mehrtägigem Stehen von 3-Nitrophenylxylylketon mit Salpeterschwefelsäure (F., A. 286, 334). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $138-139^\circ$. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, schwer in $CHCl_3$ und Aether.

3-Aminophenylxylylketon $C_{15}H_{15}NO = NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3$. B. Aus 3-Nitrophenylxylylketon mit $SuCl_2 + HCl$ (FALKENBERG, A. 286, 334). — Schmelzp.: 118° .

3-Nitrophenylxylylketonsulfonsäure $C_{15}H_{13}NSO_6 = C_{15}H_{12}(NO_2)O.SO_3H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 3-Nitrophenylxylylketon mit rauch. Schwefelsäure (FALKENBERG, *A.* 286, 335). — Lange, glänzende Nadeln. — $Ba.A_2 + 2H_2O$. Glänzende, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

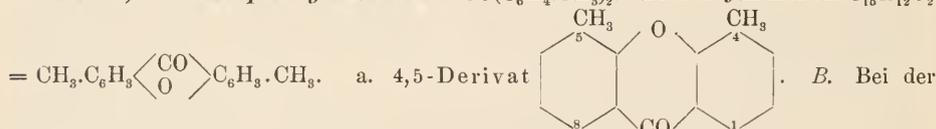
8. **2,5-Dimethoxyphenylmethanonphenyl, Phenyl-p-Xylylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 50 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 30 g p-Xylol, 47 g Benzoylchlorid und 80–100 g CS_2 (ELBS, LARSEN, *B.* 17, 2847; *J. pr.* [2] 35, 472). Man lässt 1 Tag lang stehen, erwärmt dann $\frac{1}{2}$ Tag auf dem Wasserbade und destilliert hierauf mit Wasser. — Grofse, wasserhelle Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 36° ; Siedep.: $317,2^\circ$ (i. D.) bei 744 mm. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, leichter in Benzol und Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2 . Sehr beständig gegen Oxydationsmittel; mit verdünnter HNO_3 entsteht bei 170° Benzoylterephthalsäure $C_{15}H_{10}O_5$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Benzoesäure abgespalten. Liefert, bei längerem Kochen, Methylantracen $C_{15}H_{12}$.

3-Nitrophenyl-p-Xylylketon $C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzoylchlorid, p-Xylol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (FALKENBERG, *A.* 286, 341). — Bräunlich-gelbe Nadeln (aus Alkohol) Schmelzpt.: $97-98^\circ$.

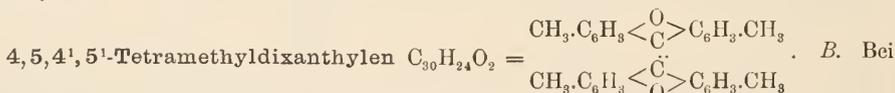
3-Aminophenylxylylketon $C_{15}H_{15}NO = C_6H_4(NH_2).CO.C_6H_3$. *B.* Aus m-Nitrophenylxylylketon mit $SnCl_2 + HCl$ (FALKENBERG). — Harz. — $(C_{15}H_{15}NO)_2.H_2SO_4$. Drusen. Leicht löslich in Wasser.

Disulfonsäure $C_{15}H_{14}S_2O_7$. *B.* Aus Phenyl-p-Xylylketon und $H_2S_2O_7$ (CLAUS, *B.* 19, 2881; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 478). — $Ba.C_{15}H_{12}S_2O_7 + 2H_2O$. Warzen.

9. **Bis-3,3'-Methoxyphenylmethanon** $CO(C_6H_4.CH_3)_2$. **Dimethylxanthon** $C_{15}H_{12}O_2$

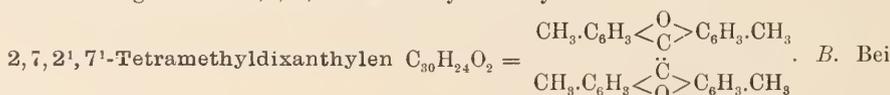


Destillation von o-Homosalicylsäure-o-Kresylester (SCHÖPFF, *B.* 25, 3644). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $171-172^\circ$. Siedep.: $350-360^\circ$. $KMnO_4$ oxydirt zu Xanthondicarbonsäure. Liefert, bei der Reduktion mit Zink (+ Eisessig), 4,5,4',5'-Tetramethyldixanthylen.



der Reduktion von 4,5-Dimethylxanthon mit Zinkstaub und Eisessig (+ Salzsäure) (GURGENJANZ, KOSTANECKI, *B.* 28, 2311). — Schwach gelbe Säulen (aus kochendem Xylol). Schmilzt nicht bei 360° . Sublimierbar.

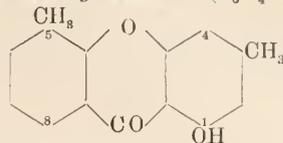
b. 2,7-Derivat. *B.* Beim Destillieren von p-Homosalicylsäure mit Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, KOSTANECKI, *B.* 18, 1998). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 143° . Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt bläulichgrün. Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig entsteht 2,7,2',7'-Tetramethyldixanthylen.



der Reduktion von 2,7-Dimethylxanthon mit Zink und Eisessig (+ Salpetersäure) (GURGENJANZ, KOSTANECKI, *B.* 28, 2311). — Nadeln (aus Xylol und kochendem Alkohol). Schmelzpt.: $275-277^\circ$. Sublimierbar.

Bis-m(?)Methoxyphenylmethanon $C_{15}H_{14}O_3 = CO[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. Diäthyläther $C_{19}H_{22}O_3 = CO[C_6H_3(CH_3).OC_2H_5]_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS[C_6H_3(CH_3).OC_2H_5]_2$ (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 28, 2872). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $105-106^\circ$.

Bismethoxyphenylmethanion $C_{15}H_{14}SO_2 = CS[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. Diäthyläther $C_{19}H_{22}SO_2 = CS[C_6H_3(CH_3).OC_2H_5]_2$. *B.* Aus o-Kresoläthyläther, $CSCl_2$ und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 28, 2871). — Lange, olivgrüne, stahlblau schimmernde Nadeln (aus Alkohol); stahlblaue Säulen (aus Ligroin). Schmelzpt.: $117-118^\circ$. Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht die Verbindung $[CH_3.C_6H_3.(OC_2H_5)]_2.C:C[C_6H_3.(CH_3).OC_2H_5]_2$.

10. *Bis-3,4'-Methoxyphenylmethanon, mp-Ditolylketon* $CO(C_6H_4.CH_3)_2$. Dime-thyl-1-Oxyxanthon $C_{15}H_{12}O_3$. a. 3,5-Derivat

. B. Durch

Destillation von Orcin mit o-Kresotinsäure und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, B. 27, 1990). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145°.

b. 3,7-Derivat $CH_3.C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_2(CH_3).OH$. B. Durch Destillation von Orcin mit p-Kresotinsäure und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 169°.

11. *3,4-Dimethoxyphenylmethanonphenyl, o-Phenylxylylketon* $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus Benzoylchlorid, o-Xylol und $AlCl_3$ (ELBS, J. pr. [2] 35, 467). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 47—48°; Siedep.: 340,2° (i. D.) bei 744 mm. Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Eisessig.

3-Nitrophenylxylylketon $C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus m-Nitrobenzoylchlorid, o-Xylol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (FALKENBERG, A. 286, 339). — Gelbe, leicht lösliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°.

3-Aminophenylxylylketon $C_{15}H_{15}NO = C_6H_4(NH_2).CO.C_6H_3$. B. Aus 3-Nitrophenylketon mit $SuCl + HCl$ (FALKENBERG). — Harz. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{15}H_{15}NO)_2.H_2SO_4$. Drusen. Leicht löslich in Wasser.

12. *3,5-Dimethoxyphenylmethanonphenyl* $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$.

1-Oxy-2,4-Dimethylxanthon $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_3 \\ O \\ CO \\ OH \\ CH_3 \end{array} \right\rangle$. B. Bei der

Destillation eines Gemisches aus 1,3-Dimethylphendiol(4,6), Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (DREHER, KOSTANECKI, B. 26, 74). — Länge, glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

13. *Bis-1,4'-Methoxyphenylmethanon, s-(p)-Dimethylbenzophenon* $CO(C_6H_4.CH_3)_2$. B. Bei der Oxydation von Ditolylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (WEILER, B. 7, 1183); ebenso aus Ditolyläthan $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ (O. FISCHER, B. 7, 1195) und aus Ditolyläthylen $CH_2.C(C_6H_4.CH_3)_2$ (HEPP, B. 7, 1414). Aus Toluol, Chlorkohlenoxyd und Chloraluminium (ADOR, CRAFTS, B. 10, 2174). — D. Man erwärmt gelinde ein Gemisch aus 60—70 cem Toluol, 50 cem CS_2 , 50 g $AlCl_3$ und 10—12 cem CS_2 , bei 0° mit $COCl_2$ gesättigt. Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde wird die gebildete Salzsäure herausgelassen und dem Gemisch eine neue Menge $COCl_2$, in CS_2 gelöst, hinzugesetzt u. s. f. (ELBS, J. pr. [2] 35, 466). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°; Siedep.: 333—333,5° bei 725 mm. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Holzgeist, absolutem Alkohol, Aether, CS_2 , $CHCl_3$, Aceton, Vitriolöl. Beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 auf 250° wird Benzoyltrephthalsäure gebildet. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, zwei Säuren: $C_{15}H_{12}O_3$ und $C_{15}H_{10}O_5$. Liefert, beim Kochen mit festem Aetzkali, p-Toluylsäure. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Ditolylmethan über (ADOR, RILLIET, B. 12, 2303).

Oxim $C_{15}H_{15}NO = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_4.CH_3$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163° (GOLDSCHMIDT, B. 23, 2747; ERRERA, G. 21, 98).

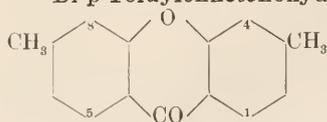
m-Dinitroditolylketon $C_{15}H_{12}N_2O_4 = [CH_3.C_6H_3(NO_2)]_2.CO$. B. Beim Eintragen von Ditolylketon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ERRERA, G. 21, 99). Aus p-Ditolyldichloräthylen $(CH_2.C_6H_4)_2.C:CCl_2$ und rauch. HNO_3 (LANGE, ZUFALL, A. 271, 6). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol.

Diaminoditolylketon $C_{15}H_{16}N_2O = [CH_3.C_6H_3(NH_2)]_2.CO$. B. Aus Dinitroditolylketon, gelöst in Eisessig, mit $SuCl_2$ (+ HCl) (LANGE, ZUFALL, A. 271, 7). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. — $C_{15}H_{16}N_2O.2HCl$.

Diacetylderivat $C_{19}H_{20}N_2O_3 = CO(C_7H_6.NH.C_2H_3O)_2$. Nadelchen. Schmelzp.: 196 bis 197° (L., Z.).

Dioxyditolylylketon $C_{15}H_{14}O_8 = CO(CH_3.C_6H_4.OH)_2$. *B.* Aus Diaminoditolylylketon mit HNO_2 (LANGE, ZUFALL, *A.* 271, 10). — Sublimirt, ohne zu schmelzen, in Blättchen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht 2-Oxy-p-Toluylsäure ($CO_2H = 4$).

Di-p-Toluylenketonoxyd, 2,7-Dimethylxanthon $C_{15}H_{12}O_2 =$



. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-4-Toluylsäure mit Essig-

säureanhydrid (WEBER, *B.* 25, 1745). Man löst das Produkt wiederholt mit Vitriolöl und fällt mit Wasser. — Flocken. Schmelzpt.: 166°. Schwer löslich in Benzol.

3,6-Dimethyl-1-Oxyxanthon $C_{15}H_{12}O_3 = (CH_3)_2C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix} C_6H_2(CH_3)_2.OH$. *B.*

Durch Destillation von m-Kresotinsäure mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 27, 1990). — Nadeln. Schmelzpt.: 139°.

Bismethoxyphenylmethanon, Dioxymethylbenzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = CO[C_6H_4(OH)_2]$. *a.* o-Derivat. *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) o-Kresolbenzeïn in schmelzendes Kali (SCHRÖTER, *A.* 257, 74). $C_6H_5.C(OH)[C_6H_4(CH_3)_2.OH]_2 = C_6H_5 + C_{15}H_{14}O_3$. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol.

b. p-Derivat. *B.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von p-Kresolphtaleïn (s. Bd. II, S. 1987) mit Kali oberhalb 200° (DREWSSEN, *A.* 212, 344). $C_{22}H_{16}O_3 + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + CO[C_6H_4(CH_3)_2.OH]_2$. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 104–105°. Unzersetz flüchtig. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien.

5. Ketone $C_{16}H_{16}O$.

1. **Diphenylbutanon(2), Diphenylmethyläthylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges der Kalksalze der α -Toluylsäure und der Zimtsäure (SPIEGEL, *A.* 219, 34). Beim Glühen von Hydrocornicarsäure mit Kalk (SPIEGEL). $C_{17}H_{16}O_3 = CO_2 + C_{16}H_{16}O$. — Flüssig. Siedep.: 323–324° (kor.).

2. **Diphenylmethylpropanon(2), Methylidenbenzylketon** $C_6H_5.CH(CH_3).CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei 24stündigem Kochen von 12 g Oxylylmethylidbenzylketon mit 55 g KOH und 300 g H_2O (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 267). — Flüssig. Siedep.: 320–326°.

3. **Methoxypropanonphenyl** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$. Acetyl-o-Oxybenzalmethyl-p-Tolylyketondibromid $C_{15}H_{16}Br_2O_3 = C_6H_5.O.CO.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Acetyl-o-Oxybenzalmethyl-p-Tolylyketon und (2 At.) Brom (+ CS_2) (KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 29, 239). — Rhombische Tafeln. Schmelzpt.: 136 bis 137°.

4. **Diphenyläthyläthanon, Aethyl-desoxybenzoïn** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoïn, C_2H_5J und festem Natron (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1299; JANSSEN, *A.* 250, 132). — Lange, feine Nadeln. Schmelzpt.: 58°; Siedep.: 324–336°.

Oxim $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.C(NOH).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 129 bis 130° (M., O.).

Oxyäthyl-desoxybenzoïn-methyläther $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Oxydesoxybenzoïn-methyläther mit Natriumäthylat und C_2H_5J (NEY, *B.* 21, 2453). — Lange Säulen. Schmelzpt.: 47°.

5. **Dimethyldiphenylketon** $C_6H_5.CO.C \begin{matrix} \diagup (CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$ oder $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown \end{matrix} CH.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.*

Beim Erhitzen von Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130–150° (GRAEBE, *B.* 7, 1625). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 70°; Siedep.: 340–345° (i. D.). Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und heißem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff und Phosphor, in den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ über. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, 2 Mol. Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 400° entstehen Benzoesäure und ein Oel ($C_6H_5.C_3H_7$?) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 642).

6. **1^A-Aethoxyphenyläthanon(1)-Phenyl, p-Aethyl-desoxybenzoïn** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylbenzol, α -Toluylsäurechlorid und $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Kleine Blättchen. Schmelzpt.: 64°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol. Wird von IJ in p-Aethyl-

dibenzyl $C_{16}H_{18}$ umgewandelt. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, den Alkohol $C_{16}H_{17}(OH)$. Bei der Oxydation wird Terephtalsäure gebildet.

Dibromderivat $C_6H_4Br_2O$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Aethyl-desoxybenzoin (SÖLLSCHER). — Tafeln. Schmelzp.: 113° . Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Scheidet mit $AgNO_3$ alles Brom ab.

7. **Keton** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.C_2H_5(?)$. *B.* Entsteht, neben *p*-Benzoylbenzoesäure u. a. Körpern, bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{18} = C_6H_5.C_2H_4.C_2H_4.C_2H_5$ (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 811). — Rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 120° .

8. **1³, 1⁴-Dimethophenyläthanon (1)-Phenyl, Benzyl-o-Xylylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus α -Toluylsäurechlorid, *o*-Xylol und $AlCl_3$ (WEGE, *B.* 24, 3540). — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 95° . Siedep.: $210-220^\circ$ bei 25 mm. Leicht löslich in Aether und Ligroin.

9. **1², 1⁶(?) - Dimethophenyläthanon (1)-Phenyl, α -Dimethyldesoxybenzoin** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben viel eines isomeren Ketons, beim Behandeln eines Gemenges von *m*-Xylol und α -Toluylsäurechlorid mit $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Schmelzp.: $92,5-93^\circ$. Leicht löslich in Aether und in heissem Alkohol.

10. **1², 1⁴-Dimethophenyläthanon (1)-Phenyl, β -Dimethyldesoxybenzoin** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von *m*-Xylol und α -Toluylsäurechlorid (SÖLLSCHER). — Allmählich erstarrendes Oel. Siedep.: 350° (S.), $206-208^\circ$ bei 22 mm (WEGE, *B.* 24, 3541). Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol. Liefert bei der Oxydation α -Xylidinsäure.

11. **1², 1⁵-Dimethophenyläthanon (1)-Phenyl, Benzyl-p-Xylylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. Dickes Oel. Siedep.: $220-230^\circ$ bei 26 mm (WEGE, *B.* 24, 3541).

Oxim $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CH_2.C(:N.OH).C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: 99° (WEGE).

12. **Bis-p-Methophenyläthanon, p-Desoxytoluoin** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Zu einer kochenden Lösung von (1 Thl.) *p*-Toluoin (s. u.) in (3–4 Thln.) Alkohol (von 75 %) und ($\frac{1}{2}$ Thl.) Zink fügt man allmählich (2 Thle., mit Salzsäuregas gesättigten) Alkohol (von 85 %) hinzu und kocht 2–3 Stunden (STIERLIN, *B.* 22, 383). Entsteht auch beim Eintropfen von 60 g Vitriolöl (verdünnt mit dem halben Vol. Wasser) in eine erwärmte Lösung von 10 g Dimethyltolan $CH_3.C_6H_4.C:C_6H_4.CH_3$ in 500 g Eisessig (BUTTENBERG, *A.* 279, 335). Man erwärmt 10 Stunden lang auf $60-70^\circ$ und gießt dann auf Eis. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° . Leicht löslich in Aether und Benzol. Beim Kochen mit Alkohol und Natriumamalgam entstehen Ditolylläthanol $C_{16}H_{18}O$ und ein bei 226° schmelzender Körper $C_{32}H_{34}O_2$.

Oxim $C_{16}H_{17}NO = C_7H_7.CH_2.C(N.OH).C_7H_7$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128° (BUTTENBERG).

Bis-p-Methophenyläthanon, Di-p-Dimethylbenzoin, p-Toluoin $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH(OH).C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von (10 Thln.) *p*-Toluylaldehyd mit (2 Thln.) KCN und (30 Thln.) Alkohol (von 50 %) (STIERLIN, *B.* 22, 380). Man schüttelt, nach dem Erkalten, bis sich *p*-Toluoin ausscheidet. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $88-89^\circ$. Nicht unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Wird durch Pyroschwefelsäure grün gefärbt.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}O_3 = C_{16}H_{15}O_2(C_2H_3O)$. Schmelzp.: 100° (STIERLIN).

Benzoylderivat $C_{23}H_{20}O_3 = C_{16}H_{15}O_2(C_7H_5O)$. Schmelzp.: 119° (STIERLIN).

13. **1, 1-Methyläthanoyldiphenylmethan, Methyl-diphenylaceton** $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} C$.

$CO.CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mit Zink und Salzsäure, neben isomeren Ketonen (?) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1989). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $41-41,5^\circ$; Siedep.: $310-311^\circ$ (i. D.). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether und in heissem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in Essigsäure und den Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_2.C(CH_3)(C_2H_5)$. Bei der Oxydation entstehen Methyl-diphenyllessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$, Benzophenon und etwas Benzoesäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Methyläthyl-diphenylmethan $C_{16}H_{18}$ gebildet.

14. **1-Propophenylmethanonphenyl, p-Propylbenzophenon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Aus Propylbenzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (SMITH, *B.* 24, 4032). — Dickes Oel. Siedep.: $344-346^\circ$ bei 716 mm.

Oxim $C_{16}H_{17}NO$. a. Antiderivat $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. B. Entsteht, neben dem $\ddot{N} \cdot OH$

Synderivat, aus p-Propylbenzophenon, gelöst in Alkohol, mit $NH_3O \cdot HCl$ und Kalilauge (SMITH, B. 24, 4033). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 104° . Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht p-Propylbenzoesäureanilid.

Das Acetylderivat schmilzt bei 66° (SM.).

b. Synderivat $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$. B. Siehe das Antiderivat (SMITH, B. 24, 4034). $\ddot{N} \cdot OH$

— Lange, glänzende Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 130° . In Alkohol bedeutend schwerer löslich als das Antiderivat. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht Benzoesäure-p-Propylanilid.

Das Acetylderivat schmilzt bei 116° (SM.).

15. **4-Methyläthoxyphenylmethanonphenyl, p-Isopropylbenzophenon** $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Cumylnchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (SMITH, B. 24, 4035). — Dickes Öl. Siedep.: 343° bei 738 mm.

Oxim $C_{16}H_{17}NO$. a. Antiderivat $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Entsteht, neben dem Syn-

derivat, aus p-Isopropylbenzophenon, $NH_3O \cdot HCl$ und KOH (SMITH, B. 24, 4036). — Lange, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132° . Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht Cuminsäureanilid.

Das Acetylderivat schmilzt bei 90° (SM.).

b. Synderivat $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$. B. Siehe das Antiderivat. — Lange Nadeln $\ddot{N} \cdot OH$

(aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 106° . In Alkohol und Eisessig viel leichter löslich als das Antiderivat. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entstehen Cuminsäureanilid und Benzoesäurecumidid. Geht, beim Einleiten von HCl -Gas in die ätherische Lösung, oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid, in das Antiderivat über.

Das Acetylderivat ist ölig. Geht, beim Erwärmen, in das isomere Antiderivat über.

16. **2,4,5-Trimethoxyphenylmethanonphenyl, Benzoylpseudocumol** $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_3$. B. Aus Pseudocumol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, B. 19, 2881; ELBS, J. pr. [2] 35, 491). — Siedep.: $328-329^\circ$. Wird von Vitriolöl, bei 100° , zerlegt in Benzoesäure und s-Pseudocumolsulfonsäure. Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ entstehen die Säuren $C_{16}H_{12}O_5$ und $C_{16}H_{10}O_7$.

Trinitrobenzoylpseudocumol $C_{16}H_{13}(NO_2)_3O$. B. Beim Behandeln von Benzoylpseudocumol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei Trinitroderivate, die beide in Nadeln kristallisieren (ELBS, J. pr. [2] 35, 493). — Die eine Verbindung schmilzt bei 185° und löst sich kaum in Alkohol; die andere Verbindung schmilzt bei 155° und löst sich ziemlich leicht in Alkohol.

Benzoylpseudocumidin $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_3 \cdot NH_2$. B. Beim Erwärmen von Phtalbenzopseudocumid (S. 237) mit Vitriolöl auf 160° oder mit konzentrierter Salzsäure, im Rohr, auf $140-150^\circ$ (FRÖHLICH, B. 17, 1805). Das ausgeschiedene Produkt wird durch ein Kali zerlegt. — Citronengelbe, lange Nadeln oder hellgelbe, sehr glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 130° . Destilliert unzersetzt. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — $(C_{16}H_{17}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Trimethylbenzoylpseudocumidiniumjodid $C_9H_{24}NOJ + xH_2O = C_7H_5O \cdot C_9H_{10} \cdot N(CH_3)_3J$. B. Aus Benzoylpseudocumidin, (3 Mol.) Methyljodid und Holzgeist bei 100° (FRÖHLICH, B. 17, 2675). — Breite Prismen (aus Wasser). Verliert das Kristallwasser im Vakuum und schmilzt dann bei 187° unter Zersetzung.

Acetylderivat $C_{18}H_{19}NO_2 = C_7H_5O \cdot C_9H_{10} \cdot NH \cdot C_2H_3O$. B. Aus Benzoylpseudocumidin und Acetylchlorid (FRÖHLICH, B. 17, 2674). — Große, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 170° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und in kaltem Eisessig.

Urethanderivat $C_{19}H_{21}NO_3 = C_7H_5O \cdot C_9H_{10} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Benzoylpseudocumidin mit Chlorameisensäureäthylester (FRÖHLICH, B. 17, 2675). — Siedeglänzende, feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 105° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoylderivat $C_{23}H_{25}NO_2 = C_7H_5O \cdot C_9H_{10} \cdot NH(C_2H_5O)$. Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227° (FRÖHLICH, B. 17, 1806). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heißem Eisessig.

Phtalbenzopseudocumid $C_{24}H_{19}NO_3 = C_7H_5O.C_6H_{10}.N:C_6H_4O_2$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen von 75 g Phtalpseudocumid $C_8H_4O_2:N.C_6H_2(CH_3)_3$ mit 40 g Benzoylchlorid, unter zeitweiligem Zusatz von etwas $ZnCl_2$, auf 175–180° (FRÖHLICH, *B.* 17, 1803). — Kleine, glänzende Rhomboëder (aus Eisessig). Schmelzp.: 181°. Destillirt unzersetzt, bei raschem Erhitzen kleiner Mengen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und CS_2 , leicht in heissem Eisessig.

Phtalbenzopseudocumidsäure $C_{24}H_{21}NO_4 + H_2O = C_7H_5O.C_6H_{10}.NH.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Phtalbenzopseudocumid mit alkoholischem Kali (FRÖHLICH, *B.* 17, 2673). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Wasserabspaltung bei 195°. Unlöslich in Wasser.

Benzoylpseudocumol $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_3.OH$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von schwefelsaurem Benzoylpseudocumidin $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_3.NH_2$ mit (1 Mol.) $NaNO_2$, in der Kälte (FRÖHLICH, *B.* 17, 1806). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 187°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

17. **2,4,6-Trimethoxyphenylmethanonphenyl, Benzoylmesitylen, Phenylmesitylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von $AlCl_3$ in ein, auf 105° erwärmtes, Gemisch aus Benzoylchlorid und Mesitylen (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 202; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 486). — Monokline Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 35,5°; Siedep.: 318–320°. Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$, Ligroin u. s. w. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit P_2O_5 , in Mesitylen und Benzoesäure. Mit HJ und Phosphor entstehen bei 160–180° Benzylmesitylen $C_7H_7.C_6H_2(CH_3)_3$, Toluol und Mesitylen. Wird von Chromsäuregemisch zu o- und p-Benzoylmesitylsäure $C_{16}H_{14}O_3$ oxydirt (LOUISE). Mit $KMnO_4$ oder beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 200° entstehen zwei Benzoylvitinsäuren $C_{16}H_{12}O_5$ (ELBS). Wird, durch Erwärmen mit Vitriolöl, in Benzoesäure und Mesitylsulfonsäure zerlegt (CLAUS, *B.* 19, 2879; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 488).

Trinitrobenzoylmesitylen $C_{16}H_{13}N_3O_7 = C_{16}H_{13}(NO_2)_3O$. *B.* Beim Eintragen von 2 g Benzoylmesitylen in ein kaltes Gemisch aus 30 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und 10 ccm $H_2S_2O_7$, entstehen zwei Trinitroderivate, die sich durch Alkohol trennen lassen (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 488).

α -Derivat. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 188°. Fast unlöslich in Alkohol.

β -Derivat. Nadeln. Schmelzp.: 145°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Sulfonsäure $C_{16}H_{16}SO_4$. *B.* Aus Benzoylmesitylen und $H_2S_2O_7$, in der Kälte (CLAUS, *B.* 19, 2881; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 488). — $Ba.A_2$. Sehr leicht lösliches Pulver.

18. **2,4-Dimethoxyphenylmethanon-2'-Methoxyphenyl, o-Tolyl-*o*-Xyllylketon** $CH_3.C_6H_3.CO.C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Toluylsäurechlorid, m-Xylol und $AlCl_3$ (SMITH, *B.* 24, 4050). — Dickes Öl. Siedep.: 329–330° bei 728 mm. Beim Erhitzen mit $NH_2.OH$ auf 120° entstehen o-Toluylsäure-2,4-Xylidid und m-Xyllylsäure-o-Toluid.

6. Ketone $C_{17}H_{18}O$.

1. **Diphenylpentanon(3), o-Dibenzylaceton** $CO[CH_2.CH_2.C_6H_5]_2$. *B.* Beim Kochen von α -Dibenzylacetondicarbonsäurediäthylester mit verd. Schwefelsäure oder Natron (DÜNSCHMANN, PECHMANN, A. 261, 18). Bei der Destillation von hydrozimmtsaurem Calcium (D., P.). — Öl. Siedep.: 280–285° bei 130 mm.

Oxim $C_{17}H_{19}NO = (C_6H_5.CH_2.CH_2)_2.C:N.OH$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 92° (DÜNSCHMANN, PECHMANN). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Tetrabromdiphenylpentanon $C_{17}H_{14}Br_4O$ s. Diphenylpentandienon.

Bis-5-Chlor-2-Nitrophenyl-1,2,4,5-Tetrabromäthanon, 5-Chlor-2-Nitrophenyldibrompropionsäureketon $C_{17}H_{10}Cl_2Br_2N_2O_5 = [C_6H_3Cl(NO_2).CHBr.CHBr]_2.CO$. *B.* Aus dem Keton $[C_6H_3Cl(NO_2).CH:CH]_2.CO$, gelöst in Eisessig, und Brom (EICHENGRÜN, EINHORN, A. 262, 144). — Seideglänzende Nadelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 199 bis 200° unter Zersetzung.

Bis-5-Chlor-2-Nitrophenyl-1,5-Pentandiolon(3), m-Chlor-o-Nitrophenylmethylsäureketon $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_7 = CO[CH_2.CH(OH).C_6H_3Cl(NO_2)]_2$. *B.* Entsteht, neben den Ketonen $CO[CH:CH.C_6H_3Cl.NO_2]_2$ und $CH_3.CO.CH_2.CH(OH).C_6H_3Cl.NO_2$, bei raschem Eintröpfeln von 14 cem Natronlauge (von 2%) in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus 25 g 5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd, 100 g reinem Aceton und 40 cem H_2O (EICHENGRÜN, EINHORN, A. 262, 141). Man lässt einige Stunden stehen, gießt dann etwas Wasser hinzu und destillirt das Aceton bei möglichst niedriger Temperatur ab. Der erhaltene Niederschlag wird mit 10 Thln. absoluten Alkohols gekocht und heiss filtrirt. Hierbei bleibt das Aceton $CO[CH:CH.C_6H_3Cl.NO_2]_2$ ungelöst. Aus dem Filtrat krystallisirt, beim Erkalten,

$C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_7$. Gelöst bleibt das Keton $C_{10}H_{10}ClNO_4$ und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. — Schmilzt bei 207,5–208,5° unter Zersetzung. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in $CHCl_3$ und Aether. Geht, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, in das Keton $CO(CH:CH.C_6H_5Cl.NO_2)_2$ über.

2. **Bis-4-Methoxyphenylpropylon (2), Di-p-Tolylaceton** $CO(CH_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von p-tolylessigsäurem Baryum (ERRERA, *G.* 21, 102). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 54°. — Das Oxim schmilzt bei 106°.

3. **Diphenylpropyläthanon, Propyl-desoxybenzoin** $C_6H_5.CH(C_3H_7).CO.C_6H_5$. *B.* Aus Natriumdesoxybenzoin und Normalpropylbromid (E. BISCHOFF, *B.* 22, 346). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 33°; Siedep.: 328–531° (kor.).

Oxim $C_{17}H_{19}NO = C_6H_5.CH(C_3H_7).C(N.OH).C_6H_5$. Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 100° (BISCHOFF).

4. **Diphenylmethoxyäthyläthanon, Isopropyl-desoxybenzoin** $C_6H_5.CH[CH(CH_3)_2].CO.C_6H_5$. Schmelztp.: 48°; Siedep.: 324–326° (kor.) (E. BISCHOFF, *B.* 22, 347).

Oxim $C_{17}H_{19}NO = C_6H_5.CH(C_3H_7).C(N.OH).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 69–70° (BISCHOFF).

5. **Dimethyläthoxyphenylmethanonphenyl, Tertiärbutylbenzophenon** $(CH_3)_3C.C_6H_4.CO.C_6H_5$. 6-Oxy-3-Butylbenzophenonmethyläther $C_{15}H_{20}O_2 = CH_3O.C_6H_3(C_4H_9).CO.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Tertiärbutylphenolmethyläther, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (DAINS, *Am.* 17, 116). — Flüssig.

6. **2-Methoxy-5-Methyläthoxyphenylmethanonphenyl, Phenylcymylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cymol mit Benzoësäure und P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 546); beim Kochen von Cymol mit Benzoylchlorid und etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1244). Aus Cymol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 2880; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 494). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 340°. Siedep.: 223–224° bei 35–40 mm. Beim Erhitzen mit Brom und Eisen auf 130° entstehen Benzoësäure und 2-Bromcymol. Mit Vitriolöl und Salpeter entsteht ein Dinitroderivat $C_{17}H_{16}(NO_2)_2O$. Beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 auf 250° wird Benzoylterephthalsäure gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf dem Wasserbade, in α -Cymolsulfonsäure und Benzoësäure.

Disulfonsäure $C_{17}H_{18}S_2O_7$. *B.* Durch Erwärmen von Phenylcymylketon mit $H_2S_2O_7$ auf 60° (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 501). — Ba.Ä. Amorphes Pulver.

7. **2,3,5,6-Tetramethoxyphenylmethanonphenyl, Benzoyldurol** $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ mit überschüssigem Benzoylchlorid und Chloraluminium bei 120° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 511). — Schmelztp.: 119°; Siedep.: 343–343,5° bei 725 mm. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Zersetzt sich, beim Schmelzen mit Kali, in Durol und Benzoësäure. Mit Brom entstehen: Benzoylbromid, Dibromdurol und Pentabrombenzoyldurol. Wird von HJ zu Durylbenzyl $C_{17}H_{20}$ reducirt. Giebt beim Behandeln mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, eine zweibasische Säure $C_{11}H_{12}O_4$, eine zähflüssige Säure $C_{11}H_6O_{10}$ (?) und eine in Wasser fast unlösliche, bei 180° schmelzende Säure. Mit verdünnter Salpetersäure entstehen Benzoylcumidinsäure $C_{17}H_{14}O_5$ und zwei in Wasser lösliche Säuren, die bei 174° und 280° schmelzen (FR. MEYER, ADOR, *J.* 1879, 562).

Pentabrombenzoyldurol $C_{17}H_3Br_5O$. *B.* Entsteht, neben Dibromdurol, beim Zusammenbringen von Benzoyldurol mit Brom (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 515). — Nadeln. Schmelztp.: 224–225°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

8. **Benzoylisodurol** $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch von Isodurol (dargestellt aus Toluol, CH_3Cl und $AlCl_3$) und Benzoylchlorid (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 171). — Krystalle. Schmelztp.: 62–63°; Siedep.: 300°. Wird von Kali in Benzoësäure und Isodurol gespalten. Mit $KMnO_4$ entsteht eine Säure $C_6H_5.CO.C_6H(CO_2H)_2$ (?). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 250° in Benzyltetramethylbenzol $C_6H_5.CH_2.C_6H(CH_3)_4$ (?) übergeführt.

9. **m(?) - Dicylylketon** $[(CH_3)_2C_6H_3.CO]$. *B.* Aus Xylol, $COCl_2$ und Chloraluminium (ADOR, RILLET, *B.* 11, 399). — Erstarrt nicht bei –60°. Siedep.: 340°. Zerfällt, bei längerem Kochen, in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$. Bei mehrstündigem Kochen mit Kali entsteht eine Säure $C_9H_{10}O_2$.

10. **Bis-2,5-Dimethoxyphenylmethanon, Di-p-Xylylketon** $CO[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus p-Xylol, $COCl_2$ und $AlCl_3$ (ELBS, OLBERG, *J. pr.* [2] 35, 481). — Dickflüssig. Siedep.: 325–327°. Zerfällt, bei anhaltendem Sieden, in Trimethylantracen und Wasser.

7. Diphenylmethopropyläthanon, Isobutyldesoxybenzoïn $C_{15}H_{26}O = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Desoxybenzoïn, $C_7H_5.ONa$ und Isobutylbromid (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1299). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° ; Siedep.: $329,5$ bis $330,5^\circ$ (kor.).

Oxim $C_{18}H_{21}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_{11}H_{15}$. Längliche Prismen. Schmelzp.: 118° (M., O.).

8. Ketone $C_{19}H_{22}O$.

1. **Bis-1,4-Dimethoxyphenylpropanon** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Keton $C_6H_5.CO.C_2H_5$, aus Akrylsäurechlorid und p-Xylol (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 206). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52° ; Siedep.: 255 bis 265° bei 30 mm.

Oxim $C_{19}H_{23}NO = C_8H_9.C(N.OH).C_2H_4.C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $82-84^\circ$ (MOUREU).

2. **Dipseudocumylketon** $CO[C_6H_2(CH_3)_3]_2$. Disulfonsäure $C_{15}H_{22}S_2O_7 = CO[C_6H(CH_3)_3.SO_3H]_2$. *B.* Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Dipseudocumyl-dichloräthylendisulfonsäure $[(CH_3)_3.C_6H_3.SO_3H]_2CH:CCl_2$ mit $KMnO_4$ (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 50). — $Ba.C_{19}H_{20}S_2O_7$ (bei 120°). Blättchen.

3. **Keton** $CO[CH(CH_3).CH_2.C_6H_5]_2$. Diphenyldimethyltetrahydro- γ -pyron $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH.CO.CH.CH_3$. *B.* Beim Versetzen eines Gemenges aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Diäthylketon mit alkoholischer Kalilauge (VORLÄNDER, HOBOM, *B.* 29, 1352). — Schmelzp.: 106° ; Siedep.: $235-237^\circ$ bei 20 mm. Brom erzeugt ein bei 144° , unter Zersetzung, schmelzendes Dibromderivat $C_{19}H_{18}Br_2O_2$.

9. Ketone $C_{20}H_{24}O$.

1. **Diphenylhexyläthanon, Hexyldesoxybenzoïn** $C_6H_5.CH(C_6H_{13}).CO.C_6H_5$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59° ; Siedep.: $344-346^\circ$ (kor.) (BISCHOFF, *B.* 22, 347).

Oxim $C_{20}H_{26}NO = C_6H_5.CH(C_6H_{13}).C(N.OH).C_6H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 89° (BISCHOFF).

2. **Bis-4-Methyläthoxyphenyläthanon, Desoxycuminoin** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH.CO.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Cuminol mit alkoholischer Salzsäure und Zinn (BOESLER, *B.* 14, 325). — Feine Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bis-4-Methyläthoxyphenyläthanon, Cuminoin $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 10 g Cuminol mit 10 g H_2O , 2 g reinem Cyankalium und 20 g Alkohol (BOESLER, *B.* 14, 324). Die Mutterlauge vom abgeschiedenen Cuminoin giebt, beim Kochen mit 3 g KCN, noch Cuminoin. — Nadeln. Schmelzp.: 98° (B.); 101° (WIDMAN, *B.* 14, 609). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge blauviolett gefärbt. Reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung. Wird von trockenem Chlor zu Cuminil oxydirt. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entstehen Hydrocuminoin und bei $186-194^\circ$ schmelzende Krystalle (eines Pinakons?). Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Acetophenon und KCN entsteht Phenacyldesoxy-cuminoin $C_{28}H_{30}O_2$.

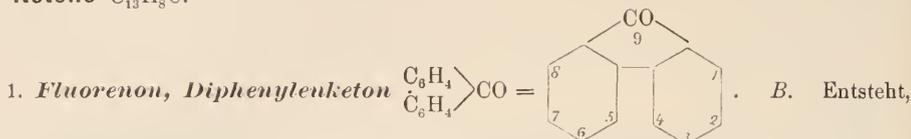
Nach RAAE (*B.* 10, 55) entstehen bei der Oxydation von Hydrocuminoin bei 138° schmelzende Krystalle eines Cuminoins $C_{20}H_{24}O_2$ (?).

Acetat $C_{22}H_{26}O_3 = C_20H_{22}(C_2H_5O)_2$. Glänzende, schiefe, vierseitige Prismen oder Tafeln (aus verdünnter, alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 75° (WIDMAN). Außerst leicht löslich in Alkohol.

10. Diphenyloktyläthanon, Oktyldesoxybenzoïn $C_{22}H_{28}O = C_6H_5.CH(C_8H_{17}).CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 61° ; Siedep.: $350-355^\circ$ (kor.) (BISCHOFF, *B.* 22, 348).

Oxim $C_{22}H_{29}NO = C_6H_5.CH(C_8H_{17}).C(N.OH).C_6H_5$. Feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 101° (BISCHOFF).

11. Cetyldeoxybenzoïn $C_{30}H_{44}O = C_{16}H_{33}.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 76° ; siedet, unter partieller Zersetzung, gegen 430° (SUBBOROUGH, *B.* 25, 2239).

H. Ketone $C_nH_{2n-18}O$.I. Ketone $C_{13}H_{10}O$.

neben Pseudodiphenylenketon (s. d.), beim Destillieren von diphenysaurem Kalk (FITTING, OSTERMAYER, A. 166, 373; KERP, 29, 228). $CO_2.H.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H = (C_6H_4)_2CO + CO_2 + H_2O$. Aus Pseudodiphenylenketon, bei kurzem Stehen der ätherischen Lösung am Sonnenlicht, wie auch beim Kochen mit verd. Alkohol (K.). Bei der Oxydation von Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH.OH$ (BARBIER, A. ch. [5] 7, 504). Bei der Oxydation von Phenanthrenchinon durch alkalische Chamäleonlösung (ANSCHÜTZ, JAPP, B. 11, 212). Beim Glühen von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ (s. Bd. II, S. 1718). Beim Erhitzen von diphenylenketondicarbonsaurem Silber $Ag_2.C_{15}H_8O_5$ (BAMBERGER, HOOKER, A. 229, 156). Bei 3stündigem Kochen von 100 g Fluoren mit 300 g $Na_2Cr_2O_7$ und 375 g Eisessig (GRAEBE, RATEANU, A. 279, 258). Entsteht, neben o-Oxybenzophenon, aus o-Aminobenzophenon und HNO_2 (GRAEBE, ULLMANN, B. 27, 3484). Beim Auflösen von Biphenylmethylsäure(2) in Vitriolöl (STÄDEL, B. 28, 113). — D. Man erhitzt in einer leicht knieförmig gebogenen Röhre 1 Thl. Diphenylsäure mit 2 Thln. CaO , bei sehr langsam gesteigerter Temperatur. Das Produkt wird aus Alkohol (von etwa 45%) umkrystallisiert (SCHMITZ, A. 193, 117). Beim Behandeln von Dibiphenylenäthen $C_{26}H_{16}$ mit Chromsäuregemisch (GRAEBE, MANTZ, A. 290, 244). — Grobe, gelbe Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol); Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 83,5—84°. Siedep.: 341,5°. Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und H_2O verbrannt. Alkalische Chamäleonlösung oxydirt sehr langsam zu Phtalsäure (ANSCHÜTZ, JAPP, B. 11, 213). Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Phenylbenzoesäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ über. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenylenmethan $C_{13}H_{10}$. Wird von Natriumamalgam zu Fluorenalkohol reducirt.

Oxim $C_{13}H_9NO = (C_6H_4)_2.C.N:OH$. B. Aus Diphenylenketon und salzsaurem Hydroxylamin (SPIEGEL, M. 5, 195). Entsteht auch bei mehrstündigem Erwärmen von Pseudodiphenylenketon, gelöst in Alkohol, mit $NH_3.O.HCl$ (KERP, B. 29, 230). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3 + Ligroin$). Schmelzp.: 193—194° (WEGERHOFF, A. 252, 36); 195° (K.). Wird von Zink und Eisessig zu Fluorenamin $C_{13}H_{11}N$ reducirt. PCl_5 liefert ein Chlorid, aus dessen Zersetzung durch Wasser wenig eines in kurzen Nadeln krystallisierenden Körpers $C_{13}H_9NO$ entsteht, der bei 287° schmilzt (WEGERHOFF). Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht Phenanthriden. — $C_{13}H_9NO.HCl$. Fällt als gelber Niederschlag aus, beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung des Oxims. — $Na.C_{13}H_9NO$. Hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Aeuferst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Acetylderivat $C_{15}H_{11}NO_2 = C_{13}H_9NO.C_2H_3O$. Kurze, breite Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzp.: 76° (WEGERHOFF, A. 252, 36). Leicht löslich in Aether.

Benzoylderivat $C_{20}H_{13}NO_2 = C_{13}H_9NO.C_7H_5O$. Schmale, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (WEGERHOFF).

Chlordiphenylenketon $C_{13}H_7ClO$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine mit Jod versetzte Lösung von Fluorenon in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIDT, SCHRANZHOFER, M. 16, 809). — Schmelzp.: 115°.

Dichlordiphenylenketon $C_{13}H_5Cl_2O = (C_6H_3Cl)_2.CO$. a. 3,6-Dichlorfluorenon. B. Bei der Oxydation von Dichlorfluoren $(C_6H_3Cl)_2.CH_2$ mit Chromsäure (HODGKINSON, MATTHEWS, Soc. 43, 170). — Schmelzp.: 158°. Destillirt unzersetzt.

b. β -Dichlorfluorenon. B. Beim Einleiten von Chlor in eine, mit wenig Jod versetzte, Lösung von Fluorenon in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIDT, SCHRANZHOFER, M. 16, 810). — Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°.

Bromdiphenylenketon $C_{13}H_7BrO = C_{12}H_5Br.CO$. a. α -Verbindung. B. Bei der Oxydation von Bromfluoren mit CrO_3 und Essigsäure (HODGKINSON, MATTHEWS, Soc. 43, 165). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 104°.

b. β -Verbindung. B. Durch Erhitzen von Bromdiphenylsäure (1,10) mit Kalkhydrat (CLAUS, ERLER, B. 19, 3155). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Sublimirt unzersetzt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Fluoren.

Dibromdiphenylenketon C₁₃H₆Br₂O = C₁₂H₆Br₂.CO. a. α -Verbindung. B. Bei der Oxydation von α -Dibromfluoren mit der theoretischen Menge CrO₃ und Essigsäure (HOLM, B. 16, 1081). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142,5°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

Ist eine Verbindung von β -Dibromdiphenylenketon und Dibromfluoren (?).

b. β -Verbindung. B. Bei der Oxydation von α -Dibromfluoren mit etwas mehr als der theoretischen Menge CrO₃ und Eisessig (HOLM, B. 16, 1081; HODGKINSON, MATTHEWS). Bei der Oxydation von Tribromfluoren mit CrO₃ (HOLM). Beim Uebergießen von Fluorenol mit etwas über 2 Mol. Brom (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER, M. 16, 812). Bei der Destillation von α -Dibromdiphensäure (1,10) mit Kalk (G., SCH.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Benzol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dibromphenylbenzoesäure C₉H₆Br₂O₂.

c. γ -Verbindung. B. Beim Erhitzen von α -Dibromdiphensäure (1,10) mit Kalkhydrat (CLAUS, ERLER, B. 19, 3156). — Dünne, hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 133°. Sublimiert sehr leicht und unzersetzt in langen Nadeln.

d. δ -Verbindung. B. Entsteht, neben gebromten Diphensäuren, beim Erhitzen von 1,10-Diphensäure mit Brom auf 200° (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER, M. 16, 822). — Hellgelbe, wollige Nadeln. Schmelzp.: 262°. Sublimierbar.

2-Nitrodiphenylenketon C₁₃H₇NO₃ = $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \end{array} \right\rangle \text{CO}$. B. Durch Eintragen von Diphenylenketon in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (SCHULTZ, A. 203, 103). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Sublimiert leicht. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitrodiphenylenketon C₁₃H₆N₂O₅ = (C₆H₃.NO₂)₂.CO. a. 2,7-(α)-Dinitrofluorenol. B. Beim Auflösen von Diphenylenketon in warmer, rauchender Salpetersäure (SCHULTZ; KERR, B. 29, 232). Bei der Oxydation von Dinitrofluoren (C₆H₃NO₂)₂.Cl₂; beim Behandeln von Fluorenalkohol (C₆H₄)₂.CH(OH) mit konz. Salpetersäure; bei der Oxydation von Dinitrodiphenylglykolsäure (C₆H₃.NO₂)₂.C(OH).CO₂H mit Chromsäuregemisch (SCHULTZ). — Lange, feine, intensiv gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 290°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Xylol.

b. β -Dinitrofluorenol. B. Entsteht, neben dem α -Derivat, beim Eintragen von Fluoren in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFFER, M. 16, 824). Man trennt die beiden Isomeren durch Krystallisation aus Eisessig. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Löst sich in Alkohol leichter und in Eisessig viel leichter, als das α -Derivat.

4-Aminofluorenol C₁₃H₉NO = $\text{NH}_2 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \right\rangle \text{CO}$. Bei 2stündigem Stehen von 10 g Fluorenol-1-Methylsäureamid mit KBrO (15 g KOH, 200 g H₂O, 7,2 g Brom) (GRAEBE, SCHESTAKOW, A. 284, 311). Man erwärmt die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade und krystallisiert das ausgeschiedene Aminofluorenol aus Aether um. — Intensiv rothgelbe, lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 135° (kor.). Destillirt fast unzersetzt. Sehr reichlich löslich in Alkohol, Aether, CHCl₃ und Benzol. Beim Schmelzen mit Kali entsteht das isomere Phenanthridon. — C₁₃H₉NO.HCl. Hellgelb. Wird durch Wasser zersetzt.

Diphenyleniminoketon, Carbazoakridon C₁₃H₇NO = NH $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \right\rangle \text{CO}$. B. Beim Erhitzen von Phenylcarbazoakridin C₆H₅.C $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \right\rangle \text{N}$ mit Chamäleonlösung (+ Essigsäure) (BIZZARRI, G. 23 [1] 1). — Orangegelbes Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 177—179°. Giebt ein bei 128,5° schmelzendes Nitrosoderivat und ein bei 152° schmelzendes Acetylderivat.

Fluorenondisulfonsäure C₁₃H₆S₂O₇ = (C₆H₃.SO₃H)₂.CO. D. Durch Erhitzen von Diphenylenketon mit Vitriolöl auf 250—260° (SCHMIDT, SCHULTZ, A. 207, 345). — Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dioxiphenylbenzoesäure C₁₃H₁₀O₄. — Ca.C₁₃H₆S₂O₇. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als ein gelbes, amorphes Pulver gefällt.

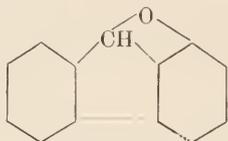
Oxydiphenylenketon C₁₃H₈O₂ = CO $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_3.\text{OH} \end{array} \right\rangle$. a. 4-Fluorenolol, 4-Oxyfluorenol. B. Aus 4-Aminofluorenol und HNO₃ (GRAEBE, SCHESTAKOW, A. 284, 315). Beim Auflösen von Biphenylol(5)-Methylsäure in Vitriolöl (G., SCH., A. 284, 321). — Orangeroth. Schmelzp.: 249° (kor.). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Schmelzen mit Kali entstehen 5- und 10-Biphenylolmethylsäure(1).

b. Oxydiphenylenketon. B. Beim Behandeln von 2,2'-Diaminobenzophenon mit HNO₂ (STAEDEL, B. 28, 112). Beim Auflösen von 2-Phenylsalicylsäure (OH = 6) in

Vitriolöl (Str., B. 28, 113). — Gelb. Schmelzpt.: 115°. Löslich in Vitriolöl mit weinrother Farbe. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, 2-Phenylsalicylsäure.

Hexaoxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_6 = [(OH)_3.C_6H_4]_2.CO$. B. Beim Kochen (5 Minuten lang) von Ellagsäure mit sehr konc. Kalilauge (BARTH, GOLDSCHMIEDT, B. 12, 1247). $C_{14}H_6O_8 + H_2O = C_{13}H_8O_7 + CO_2$. Man säuert das Produkt mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schwärzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol, sehr leicht in Alkohol. In ganz verdünnten Lösungen entsteht durch Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung und in konc. Lösungen ein blauschwarzer Niederschlag. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Eine wässrige Lösung färbt sich, auf Zusatz von sehr wenig Aetzkali, gelbbraun; beim Schütteln geht die Färbung in Carmin über. In alkoholischer Lösung entsteht durch Kali ein grüner Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser mit rother Farbe löst. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Fluoren.

2. Pseudodiphenylenketon



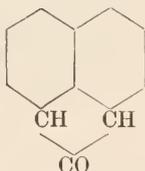
(?). B. Entsteht, neben Diphe-

nylenketon, bei der Destillation, bei möglichst hoher Temperatur, von diphenylenkohlensäurem Kalk (KERP, B. 29, 228). Man trennt die beiden Verbindungen durch verd. Alkohol. Entsteht auch, in geringer Menge, beim Erhitzen von diphenylenketocarbonylsäurem Silber (K.). — Dunkelrothe Krystalle (aus Aether). Schmelzpt.: 85°. Geht, rasch am Sonnenlicht, wie auch beim Kochen mit verd. Alkohol, in Diphenylenketon über. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 300° entsteht Fluorenalkohol. Verhält sich gegen Reagenzien ganz wie Diphenylenketon.

Dinitropseudodiphenylenketon $C_{23}H_8N_2O_6 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2.CO$. B. Beim Eintragen, unter Kühlung, von Pseudodiphenylenketon in rauch. HNO_3 (KERP, B. 29, 233). — Kleine Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmelzpt.: 310°. Schwer löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w.

3. Isodiphenylenketon. B. Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus Phenol und CS_2 auf glühende Kupferspäne (CARNELLEY, DUNN, B. 21, 2005). $2C_6H_5.OH + CS_2 + 4Cu = C_{18}H_8O + 2Cu_2S + H_2O + H_2$. — Federartige Nadeln oder Platten (aus Alkohol). Schmelzpt.: 83°; Siedep.: 235–250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird durch Schmelzen mit Kali nicht verändert. — Brom erzeugt ein Derivat $C_{13}H_7BrO$, das (aus Alkohol) in silberglänzenden Schuppen kristallisiert und bei 104° schmilzt. — Natriumamalgam erzeugt einen bei 79–80° schmelzenden Körper $C_{16}H_8O_2$ (?).

4. Pyrenketon



B. Bei der Destillation von Pyrensäure $C_{15}H_8O_6$

mit gelöschtem Kalk (BAMBERGER, PHILIP, A. 240, 178). — Goldgelbe, atlasglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 142°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Außerst leicht löslich in Alkohol u. s. w. Löst sich unzersetzt mit tiefpurpurrother Farbe in rauchender Salzsäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Wird von $KMnO_4$ zu Naphtalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ oxydiert.

2. Ketone $C_{14}H_{10}O$.

1. Anthranon(9), Anthranol $C_6H_4 \begin{matrix} \langle CH_2 \\ CO \rangle \end{matrix} C_6H_4$, 10-Anthranolon(9), Oxanthranol, Anthrahydrochinon $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO \\ CH(OH) \rangle \end{matrix} C_6H_4$. B. Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von Anthrachinon und Zinkstaub mit Natronlauge (GRAEBE, LIEBERMANN, A. 160, 126). — D. Man wendet auf 1 Thl. Anthrachinon 2 Thle. Zinkstaub und 30 Thle. Natronlauge (von 50%) an. Das Anthrachinon wird vorher mit möglichst wenig 50procentigem Alkohol angerieben. Man kocht $\frac{1}{2}$ –1 Stunde lang und filtriert dann. Auf dem Filter bleibt unangegriffenes Anthrachinon; das Filtrat wird, bei mög-

lichstem Luftabschluss, durch eine Säure gefällt (LIEBERMANN, A. 212, 65). — Kanariengelb. Löst sich in Alkalien mit tiefblutrother Farbe. Sehr unbeständig. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft rasch zu Anthrachinon.

Derivate: LIEBERMANN, A. 212, 65.

Acetat $C_6H_{12}O_3 = C_{14}H_{10}O.C_2H_3O_2$. D. Durch Behandeln von Oxanthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L.). — Glänzende Nadeln. — Bei einem anderen Versuche wurde ein **Diacetat** $C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$ von gleichen Eigenschaften erhalten.

Die Alkylderivate des Oxanthranols stellt man dar durch mehrtägiges Stehenlassen und Schütteln von, in Wasser vertheiltem, Oxanthranol mit 1,5 Thln. Alkylbromid (auf 1 Thl. des ursprünglich angewendeten Anthrachinons), 1 Thl. KHO und 5 Thln. Wasser, in verschlossenen Flaschen, aus denen vorher die Luft durch Wasserstoff vertrieben worden ist. Man destillirt das überschüssige Alkylbromid ab, filtrirt dann die Masse, presst das Abfiltrirte und digerirt es mit nicht zu viel Alkohol (von 40%), welcher das Alkylderivat sehr leicht löst und Anthrachinon zurücklässt. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser und etwas HCl gefällt, der Niederschlag in wenig Benzol gelöst und die Lösung mit dem 6—8fachen Volumen Ligroin versetzt. Die Alkylderivate des Oxanthranols sind in Alkohol sehr leicht löslich, leicht in Benzol, sehr schwer in Ligroin. Sie sind farblos, unlöslich in Alkalien; sie verbinden sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (LIEBERMANN, B. 18, 2150) Beim Kochen mit (3 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (2 Thln.) rothem Phosphor werden sie — das Methylderivat ausgenommen — in Alkylanthrahydrüre C_nH_{2n-16} reducirt. Umgekehrt werden die Alkylanthrahydrüre, durch Behandeln mit Eisessig und CrO_3 in der Kälte, fast quantitativ in Alkylloxanthranole übergeführt. Kocht man hierbei, so gehen die Alkylloxanthranole glatt in Anthrachinon über. Mit PCl_5 entstehen aus den Alkylloxanthranolen Chloride $C_nH_{2n-18}ClO$, die man am besten aus Ligroin umkrystallisirt. Sie sind fest und verlieren sehr leicht das Chlor, schon beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, dabei in HCl und Alkylloxanthranole zerfallend. Verbindungen der Alkylloxanthranole mit organischen Säuren herzustellen, gelingt nicht. Acetylchlorid z. B. wirkt blos wasserentziehend. Noch leichter erfolgt die Wasserentziehung durch Vitriolöl, in welchem sich die Alkylloxanthranole mit rothgelber Farbe lösen.

Methyloxanthranol $C_6H_{12}O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3) \\ C(OH) \end{array} \right\rangle O > C_6H_4 (?)$. Gelbliche Blättchen und Prismen. Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. In Alkohol u. s. w. schwerer löslich als die homologen Alkylderivate. Die Lösungen fluoresciren blau. Liefert, beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Anthracendihydrür. Wird von PCl_5 nicht angegriffen und durch Zinkstaub und Alkali weder gelöst, noch angegriffen.

Ein isomeres **Methyloxanthranol** $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO(CH_3) \\ C(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ entsteht zuweilen bei längerem Stehen von Oxanthranol mit Natronlauge und CH_3J (LIEBERMANN, B. 21, 1175). Man trennt diese Verbindung von der isomeren (Schmelzp.: 187° durch Auslesen. — Nadeln (aus benzolhaltigem Ligroin). Schmelzp.: 98°. Sehr leicht löslich in Benzol und Ligroin.

Aethyloxanthranol $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_9O_2.C_2H_5$. B. Beim Behandeln von Aethylanthranoläthyläther $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OC_2H_5) \\ C(C_2H_5) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ mit CrO_3 und Essigsäure in der Kälte (GOLDMANN, B. 21, 2507). — Rhombische Nadeln oder trimetrische Säulen (aus Ligroin) (L.). Schmelzp.: 107°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Sehr leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in Alkalien; geht aber, beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak, in Aethylhydroanthranol $C_{16}H_{16}O$ über. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, glatt Aethylanthracenhydrür $C_{16}H_{16}$. Die Darstellung eines Acetylderivates gelingt nicht. Salpetersäure wirkt nitrend; mit Eisessig und Brom entsteht ein krystallisirter Körper $C_{16}H_{12}Br_2O$, der bei 123° schmilzt und, beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure, Anthrachinon liefert.

Anhydrid, Aethylenanthron $C_{16}H_{12}O$. B. Wurde einmal erhalten bei der Destillation von öligem Oxanthranol, das nicht zum Erstarren zu bringen war (L.). — Lange Nadeln (aus Essigsäure).

Chlorid $C_{16}H_{13}ClO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(C_2H_5)Cl \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$. D. Aus dem Aethylderivat und PCl_5 . Man versetzt das Produkt mit dem 3—4fachen Volumen Ligroin, verdunstet die Lösung in der Kälte und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Ligroin um (LIEBERMANN). — Rhombische, wasserklare Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 88—89°.

Acetat $C_{20}H_{18}O_4$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 2 Thln. Aethyloxanthranol mit 1 Thl. Acetylchlorid auf $50-60^\circ$ (L.). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 84° .

Isobutyloxanthranol $C_{18}H_{18}O_3 = C_{14}H_9(C_4H_9)O_2$. Derbe Prismen (aus Alkohol). Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 130° .

Chlorid $C_{18}H_{17}OCl$. Schmelzp.: 78° .

Isoamyloxanthranol $C_{19}H_{20}O_2 = C_{14}H_9(C_5H_{11})O_2$. *D.* 120 g mit Alkohol (von 25%) schwach durchfeuchtetes Anthracinon werden 12 Stunden lang mit 180 g KOH, 5 l Wasser, 250 g Zinkstaub und 100 g Isoamylbromid gekocht. Dann destillirt man das Isoamylbromid ab, entfärbt den Rückstand durch Schütteln mit Luft, filtrirt und zieht den Niederschlag mit möglichst wenig lauem Alkohol aus. Ungelöst bleibt Anthrachinon. Die alkoholische Lösung fällt man durch Wasser, löst den Niederschlag in Benzol und giebt Ligroin hinzu (LIEBERMANN). — Monokline Tafeln (aus einem Gemisch von 1 Thl. Benzol und 9 Thln. Ligroin). Schmelzp.: 125° . Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in den Körper $C_{19}H_{14}O$ über. Liefert mit Eisessig und Brom das Bromid $C_{19}H_{18}Br_2O$ (s. u.).

Isoamylenanthron $C_{19}H_{18}O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C:C_5H_{10} \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, einer Lösung von Isoamyloxanthranol in Vitriolöl (LIEBERMANN). Wird, aus der Lösung, durch Alkohol gefällt. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: $71-72^\circ$. Ziemlich löslich in Alkohol und Ligroin. Leicht zersetzlich. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 , glatt Anthrachinon. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf und liefert das Bromid $C_{19}H_{18}Br_2O$, welches auch bei der Einwirkung von Brom auf eine eisessigsäure Lösung von Isoamyloxanthranol entsteht. Das Bromid krystallisirt aus Alkohol in Prismen, schmilzt, unter starker Gasentwicklung, bei 120° und zersetzt sich schon beim Kochen mit Alkohol.

Verbindung $C_{19}H_{14}O$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Isoamyloxanthranol mit 3 Thln. Vitriolöl rasch auf 140° , kühlt dann sogleich auf $110-120^\circ$ ab und hält das Gemisch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang bei dieser Temperatur, bis eine Probe der rein rothen Lösung mit Alkohol einen reichlichen Niederschlag gelber Nadeln giebt. Man fällt dann mit dem 2-3fachen Volumen Alkohol, wäscht den Niederschlag mit verdünntem Alkohol und krystallisirt ihn aus Eisessig um (LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 206° . Die alkoholische Lösung fluorescirt grün. Die Lösung in Vitriolöl ist kirsebroth und fluorescirt zinnoberröth. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinoncarbonsäure und in NH_3 unlösliche Krystalle $C_{19}H_{12}O_4$. Wird von HJ in den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ übergeführt.

Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von (2- $\frac{1}{2}$ Thln.) CrO_3 auf eine Lösung von (1 Thl.) der Verbindung $C_{19}H_{14}O$ in (12 Thln.) Eisessig (L.). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° . Sublimirt in langen Nadeln. Unlöslich in verdünntem NH_3 , löslich in kochender Natronlauge mit gelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar. Die alkoholische Lösung wird durch wenig NH_3 grün und dann bei Luftzutritt blau. Wird von CrO_3 zu Anthrachinoncarbonsäure oxydirt.

Chlorid $C_{19}H_{19}ClO$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 85° (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 459). Liefert, beim Erhitzen mit Natriumacetat, ein Acetat. Beim Erhitzen des Chlorids, für sich, auf 110° , entweicht HCl (und Wasserstoff?), und man erhält einen aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden Körper $C_{19}H_{16}O$ (?), der bei etwa 170° schmilzt (LIEBERMANN).

Acetat $C_{21}H_{22}O_8 = C_2H_3O_2 \cdot C_{19}H_{19}O$. *B.* Aus dem Chlorid $C_{19}H_{19}ClO$ und Natriumacetat bei 150° (LIEBERMANN). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 73° .

Diacetyloxanthranol $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(C_2H_3O_2) \\ C(C_2H_3O_2) \end{array} \right\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Oxanthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *A.* 212, 66). Bei kurzem Kochen von Anthrachinon mit 10-15 Thln. Essigsäureanhydrid, 2 Thln. Natriumacetat und 3 Thln. Zinkstaub (L., *B.* 21, 1172). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 260° und Zersetzung. Die Lösungen in Alkohol oder Eisessig fluoresciren bläulich.

Tetracetyltrioxanthranol $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$. *a.* Derivat der Anthraflavinsäure. *B.* Beim Kochen von Anthraflavinsäure mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* 21, 1173). Man behandelt das Produkt mit Alkohol von 50% und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 274° .

b. Derivat der Isoanthraflavinsäure. *B.* Aus Isoanthraflavinsäure, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN). Man krystallisirt das Produkt erst aus Essigsäure von 50% und dann aus Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: $235-240^\circ$.

c. Derivat des Flavopurpurins. Schmelzp.: $250-260^\circ$ (L., *B.* 21, 1174).

Pentacetyltetroxyanthranol $C_{24}H_{20}O_{10} = C_{14}H_5(OC_2H_3O)_5$. *B.* Aus Anthragallol, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* 21, 1172). — Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 203°.

Diacetylmethyloxanthranol $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(C_2H_3O_2) \\ C(C_2H_3O_2) \end{array} \right\rangle C_6H_3.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methylanthrachinon (Schmelzp.: 177°) mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* 21, 1172). — Blättchen. Schmelzp.: 217°.

Nitrosooxanthranol s. Bd. II, S. 262.

Dinitroäthylloxanthranol $C_{16}H_{12}N_2O_6 = C_{14}H_7(C_2H_5)(NO_2)_2O_2$. *D.* Durch Versetzen einer kalten, essigsäuren Lösung von Aethylloxanthranol mit abgeblasener, rauchender Salpetersäure (L.). — Kleine Nadeln.

Benzylloxanthranol $C_{21}H_{18}O_2 = C_{14}H_9O_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 5 Thln. Anthrachinon mit 5 Thln. Zinkstaub, 7,5 Thln. KOH, 100 Thln. H_2O und 5 Thln. Benzylbromid (LEVI, *B.* 18, 2152). — Tafeln. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Wird von Jodwasserstoffsäure zu γ -Benzylanthracen $C_{21}H_{16}$ reducirt.

Chlorid $C_{21}H_{15}ClO$. *B.* Aus Benzylloxanthranol mit PCl_5 (BACH, *B.* 23, 2527). — Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 95–102°. Die Lösung in Benzol fluorescirt blau. Wasser spaltet HCl ab.

Acetylbenzylloxanthranol $C_{23}H_{18}O_3 = C_{21}H_{16}O_2.C_2H_3O$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 281° (BACH, *B.* 23, 1568).

Benzylhydroxanthranol $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH(OH) \\ C(OH)(CH_2.C_6H_5) \end{array} \right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 3 Thln. Anthrachinon mit 5 Thln. NaOH, 50 Thln. Wasser, 10 Thln. Zinkstaub und allmählichem Zutropfen von 2 Thln. Benzylchlorid (LINEBARGER, *Bl.* [3] 6, 92). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 60–61°. Fängt bei 100° an sich zu zersetzen. Die Lösungen in Alkohol, $CHCl_3$ oder Benzol fluoresciren bläulich. Wird von CrO_3 (+ Essigsäure) zu Anthrachinon oxydirt. Mit HJ (+ Phosphor) entsteht Benzylanthranol. Liefert ein bei 126° schmelzendes Diacetylderivat.

Dehydrobenzylloxanthranol $C_{21}H_{14}O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(CH_2.C_6H_5) \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. Benzylloxanthranol mit 3 Thln. Vitriolöl 10 Minuten lang auf 70°, lässt erkalten, gießt in wenig Alkohol und fällt mit Wasser (LEVI, *B.* 18, 2153). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Liefert mit CrO_3 und Eisessig Anthrachinon.

Monobromdehydrobenzylloxanthranol, Brombenzylanthron $C_{21}H_{13}BrO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CBr(C_6H_5) \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von Dehydrobenzylloxanthranolbromid (s. u.) mit verd. Alkohol (BACH, *B.* 23, 1569). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 254°. Sublimirt in gelben Nadeln. Natriumamalgam reducirt zu Benzylanthranol $C_{21}H_{16}O$. Mit Natriumäthylat entsteht Acthoxybenzylanthron.

Dehydrobenzylloxanthranolbromid $C_{21}H_{14}Br_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CBr(C_6H_5) \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Stehen von (1 Mol.) Dehydrobenzylloxanthranol, gelöst in CS_2 , mit (1 Mol.) Brom (BACH, *B.* 23, 1569). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Monobromdehydrobenzylloxanthranol.

Aminobenzylanthron $C_{21}H_{15}NO = C_6H_5.C(NH_2).C_{14}H_8O$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Brombenzylanthron in Benzol mit NH_3 (BACH, *B.* 23, 2529). — Orangegeletter, amorpher Niederschlag (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 150–152°.

Aethoxybenzylanthron $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5.C(OC_2H_5).C_{14}H_8O$. *B.* Beim Erwärmen von Brombenzylanthron, gelöst in Alkohol, mit Natriumäthylat (BACH, *B.* 23, 2529). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 171–173°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl ist blutroth.

Desoxyisoantraflavinsäure $C_{14}H_{10}O_3 = OH.C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_6H_3(OH)$ (?). *B.* Beim Kochen von Isoantraflavinsäure $C_{14}H_8O_4$ mit Zinkstaub und Ammoniak (ROEMER, SCHWARZER, *B.* 15, 1041). Die fast farblos gewordene Lösung wird rasch in HCl filtrirt und der gebildete Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Goldgelbe, stark glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Unlöslich in Benzol und Wasser; ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in Aceton und verdünntem Alkohol mit gelber Farbe, ohne

Fluorescenz. Diese Lösungen oxydiren sich nicht an der Luft. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe und starker, grünblauer Fluorescenz. Löslich in verdünnten Alkalien mit schwach gelbrother Farbe und stark grünblauer Fluorescenz; die Lösungen oxydiren sich rasch an der Luft und enthalten dann Isoantraflavinsäure. Verkohlt, beim Erhitzen, und liefert ein Sublimat von Anthraflavinsäure. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_6 = C_{14}H_8O(C_2H_5O_2)_2$. *D.* Aus Desoxyisoantraflavinsäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (R., Sch.). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173°. Unlöslich in verdünnten Alkalien. Die Lösung in Alkohol ist farblos und fluorescirt blau.

Oxyketon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_6H_3.OH$. Nitrosoanthron des Nitroanthrols

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CH(NO) \end{array} \right\rangle C_6H_2(NO_2).OH$ s. Anthrol Bd. II, S. 901.

Verbindung $(OH)_3.C_6H \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H(OH)_3$ s. Anthrachinon.

2. **Phenanthron** $C_{14}H_{10}O$ s. Phenanthrenchinon.

3. **Verbindung** $C_{14}H_{10}O$ s. Bd. II, S. 1906.

3. Ketone $C_{15}H_{12}O$.

1. **Diphenylpropenon, Benzylidenacetophenon, Zimmtsäurephenylketon**, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Bittermandelöl und Acetophenon mit Salzsäuregas oder beim Erhitzen dieses Gemisches mit Essigsäureanhydrid auf 160°; beim Eintröpfeln von Vitriolöl in ein Gemisch von Bittermandelöl, Acetophenon und Eisessig (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2463). $C_6H_5.CHO + CH_3.CO.C_6H_5 = C_{15}H_{12}O + H_2O$. Beim Erhitzen von Ketophenylparakophenon (Bd. II, S. 1978) auf 225° (KNÖVÉNAGEL, *A.* 281, 48). $C_{17}H_{12}O_4 = C_{15}H_{12}O + CO + CO_2$. — *D.* Man lässt ein Gemisch aus 12 g Acetophenon und 10,5 g Benzaldehyd mit 3 ccm Natriummethylatlösung (von 20%) einige Tage bei Winterkälte stehen (CLAISEN, *B.* 20, 657). Man versetzt die Lösung von 21 g Benzaldehyd und 24 g Acetophenon in 200 g Alkohol mit 20 g Natronlauge (von 10%) und lässt 24 Stunden stehen (KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* 29, 1492). — Grofse, durchsichtige, hellgelbe, rhombische Prismen (aus Ligroin), die beim Aufbewahren matt werden. Schmelzp.: 57–58°. Siedet fast unzersetzt bei 345–348°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol, weniger in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Benzoësäure und wenig Benzoylameisensäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) auf 200°, zum Theil in Bittermandelöl und Acetophenon. Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 190° zu Dibenzylmethan $C_{15}H_{16}$ reducirt. Beim Erhitzen mit Alkohol und Natronlauge entstehen α - und β -Dibenzyltriacetophenon $C_{38}H_{32}O_8$.

Oxim $C_{15}H_{13}NO = C_6H_5.CH:CH.C(N.OH).C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 107–108° (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 965). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Nach GOLDSCHMIDT (*B.* 28, 986) entstehen, beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzylidenacetophenon mit $NH_3O.HCl$ und Natronlauge, zwei **Oxime**:

a. (Syn-?) Derivat. Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 140° (GOLDSCHMIDT). Geht, beim Liegen in das b-Derivat über.

b. (Anti-?) Derivat. (aus Benzol). Schmelzp.: 68° (GOLDSCHMIDT).

Diphenyldihydroisoxazol $C_{15}H_{13}NO = CH_2 \left\langle \begin{array}{c} CH(C_6H_5) \\ C(C_6H_5);N \end{array} \right\rangle O$. *B.* Bei 1½ stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) 3-Chlordiphenylpropanon(1) mit der wässrigen Lösung von (1½ Mol.) $NH_3O.HCl$ und (1½ Mol.) Na_2CO_3 (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 965). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 73°. Wird auch, beim längeren Kochen mit verd. Säuren, nicht zersetzt.

1²-Nitrodiphenylpropanon(1), Benzyliden-o-Nitroacetophenon $C_{15}H_{11}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Nitroacetophenon und Benzaldehyd, gelöst in Alkohol, und verd. Natronlauge (ENGLER, DORANT, *B.* 28, 2498). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Zerfällt, beim Stehen am Sonnenlicht, in Indigo, Benzoesäure und Bittermandelöl.

1²-Aminodiphenylpropanon, Benzyliden-o-Aminoacetophenon $C_{15}H_{13}N_2O = C_6H_4(NH_2).CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 1²-Nitroacetophenon mit $SnCl_2 + HCl$ (ENGLER, DORANT, *B.* 28, 2500). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 147°. Beim Einleiten von Luft in die alkoholische Lösung des Hydrochlorids entsteht Indigo.

Das Acetylderivat schmilzt bei 165° (ENGLER, DORANT).

Phenylolpropenonphenyl $C_{15}H_{12}O_2$. a. *Oxybenzalacetophenon* $OH.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. a. o-Derivat. B. Das Natriumsalz entsteht, neben Benzaldiacetophenon, aus Salicylaldehyd, Acetophenon und Natronlauge (BABLICH, KOSTANECKI, B. 29, 233). — D. Man versetzt die Lösung von 50 g Salicylaldehyd in 140 g Natronlauge (von 10%) abwechselnd mit 50 g Acetophenon (gelöst in 100 ccm Alkohol) und 200 ccm Natronlauge (von 10%). Man füllt mit Wasser und soviel Alkohol, dass eine klare Lösung entsteht, auf 2 l auf, lässt 8 Tage stehen und säuert dann vorsichtig mit verd. HCl an (HARRIES, BUSSE, B. 29, 378). — Gelbe Blätter (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 153–155° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2 . Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht der Phenolalkohol $C_{15}H_{16}O_2$.

Acetylderivat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O.O.C_2H_5O$. Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 68–69° (BABLICH, KOSTANECKI).

Benzoat $C_{22}H_{16}O_2 = C_{15}H_{11}O.O.C_7H_5O$. Krystalle. Schmelzpz.: 102° (HARRIES, BUSSE, B. 29, 379).

b. m-Derivat. B. Analog dem o-Derivat (BABLICH, KOSTANECKI, B. 29, 235). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: 159–160°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O.O.C_2H_5O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 102–103° (BABLICH, KOSTANECKI).

c. p-Derivat. Schüppchen (aus Benzol). Schmelzpz.: 182–183,5° (BABLICH, KOSTANECKI, B. 29, 236).

Acetylderivat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O.O.C_2H_5O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 129–131° (BABLICH, KOSTANECKI).

b. *o-Oxyphenylstyrylketon* $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.OH$. Methyläther $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_5$. B. Wie bei dem Aethyläther (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, B. 25, 3536). — Nadeln. Schmelzpz.: 106–107°.

Oxim $C_{16}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C:(N.OH).C_6H_5$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 122–123° (ST., G.).

Aethyläther $C_{17}H_{16}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_6H_5$. B. Aus 10 g Zimmtsäurechlorid, 7 g Phenetol, gelöst in 30 g CS_2 , und 10 g $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, B. 25, 3535). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpz.: 74–75°.

Oxim $C_{17}H_{17}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.C:(N.OH).C_6H_5$ (?). Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 107–108° (ST., G.). Unlöslich in Alkalien. Verbindet sich nicht mit Essigsäureanhydrid; beim Erhitzen mit HCl wird nicht NH_3O abgespalten.

5-Brom-2-Oxybenzalacetophenon $C_{15}H_{11}BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CH:CH.CO.C_6H_5$. B. Entsteht, neben 5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon, bei allmählichem Eintragen von 10 Thln. NaOH, gelöst in 10 Thln. Wasser, in die Lösung von 8 Thln. 5-Bromsalicylaldehyd und 5 Thln. Acetophenon in Alkohol (KOSTANECKI, OPPELT, B. 29, 245). Man gießt, nach 24 Stunden, in viel Wasser, wobei sich nur das 5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon abscheidet, und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 168° unter Zersetzung.

Aethyläther, 5-Brom-2-Aethoxybenzalacetophenon $C_{17}H_{15}BrO_2 = C_{15}H_{10}BrO_2.C_2H_5$. B. Beim Kochen von 5-Brom-2-Oxybenzalacetophenon mit C_2H_5J und alkoholischer Kalilauge (KOSTANECKI, OPPELT). Bei längerem Kochen von 5-Brom-2-Aethoxybenzalacetophenondibromid, gelöst in Alkohol, mit frisch gefälltem Kupfer (K., O.). Beim Eintragen von Natronlauge in die Lösung von Aethyläther-5-Bromsalicylaldehyd und 5,2 g Acetophenon in 60 g Alkohol (K., O.). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 98–100°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe.

Acetylderivat $C_{17}H_{13}BrO_3 = C_{15}H_{10}BrO.O.C_2H_5O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 133,5–135° (KOSTANECKI, OPPELT).

Methoxyphenyldibromstyrylketon $C_{16}H_{12}Br_2O_2 = CH_3O.C_6H_3.CO.CBr:CBr.C_6H_5$. B. Aus $CH_3O.C_6H_4.C:C_6H_5$ und überschüssigem Brom in der Kälte (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, B. 25, 3538). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpz.: 138–140°.

α -Cumarylphenylketon $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CH \end{matrix} C.CO.C_6H_5$. B. Beim Eintragen von konz. Kalilauge in die warme Lösung von Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid in Alkohol (KOSTANECKI, TAMBOR, B. 29, 237). Man fällt durch Wasser. — Säulen (aus siedendem Alkohol). Schmelzpz.: 91°. Siedep.: 360°. Zerfällt, beim Schmelzen mit KOH, in Benzoesäure und Cumaron.

2-Brom- α -Cumarylphenolketon $C_{15}H_9BrO_2 = C_6H_5Br \left\langle \begin{array}{c} O \\ CH \end{array} \right\rangle C.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln, bis zur Lösung, von 5-Bromacetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid, suspendirt in warmem Alkohol, mit Kalilauge (3:5) (KOSTANECKI, OPPELT, *B.* 29, 248). Beim Behandeln des aus 2-Oxybenzalacetophenon und Brom erhaltenen 5-Brom-2-Oxybenzalacetophenons mit Alkalien (K., O.). Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—138°.

Verbindungen $C_{15}H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} O-C_6H_5 \\ CO.CH \end{array} \right\rangle$. a. β -Phenyl-daphnetin $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. *B.* Beim Stehen von Pyrogallol mit Benzoylessigsäureäthylester und Vitriolöl (KOSTANECKI, WEBER, *B.* 26, 2906). — Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, wasserfrei, bei 190—192°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Löst sich in Natron mit rother Farbe. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

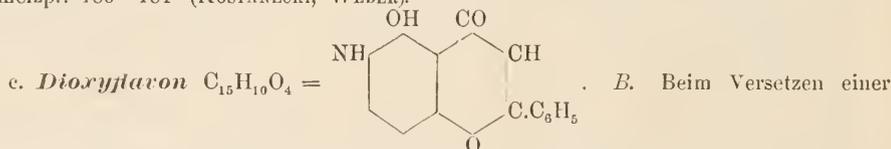
Diacetylderivat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_2(O.C_2H_3O)_2$. Breite Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 133—134° (KOSTANECKI, WEBER, *B.* 26, 2907).

b. *m*-Dioxy- β -Phenylcumarin. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Benzoylessigsäureäthylester mit Phloroglucin, $ZnCl_2$ und etwas Eisessig auf dem Wasserbade (KOSTANECKI, WEBER, *B.* 26, 2907). Siehe das Methylätheracetat (s. u.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 234—235°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Löst sich in Natron mit intensiv gelber Farbe.

Methyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{15}H_9O_3.OCH_3$. *B.* Beim Kochen des Methylätheracetates $C_{18}H_{14}O_5$ (s. u.) mit Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 420). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 207°.

Methylätheracetat $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_5O_2.C_{15}H_8O_2.OCH_3$. *B.* Entsteht neben Diacetyl-cotoïn, beim Kochen von Cotoïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 419). — Lange, gelbe, glänzende Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°.

Diacetylderivat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_2(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180—181° (KOSTANECKI, WEBER).



Lösung in Alkohol (von 50%) von 1 Mol. Gallochloracetophenon und 1 Mol. Benzaldehyd mit conc. Kalilauge bis zu alkalischer Reaktion (FRIEDLÄNDER, RIEDT, *B.* 29, 879). Beim Erwärmen eines Gemisches aus Anhydroglykopyrogallol und Benzaldehyd, gelöst in verd. Alkohol, mit conc. HCl (F., R.). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Die Lösung in verd. Natronlauge ist gelbroth. Beim Erhitzen mit conc. Kalilauge wird Acetophenon abgespalten. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge gelb.

Das Acetylderivat schmilzt bei 198—199°.

2. 6-Phenylindanon (7), Phenylhydrindon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Man löst 10 g getrocknete α -Phenylhydrozimmtsäure in 80 g auf 140° erwärmtem Vitriolöl und gießt die Lösung auf 240 g Eis (MILLER, RONDE, *B.* 25, 2096). Man schüttelt mit Aether aus. Entsteht, neben $\beta\beta$ Diphenylpropionsäure und Phenylendiphenylpropionsäure $C_{24}H_{20}O_4$, beim Erwärmen auf 50° von Zimmtsäure mit Benzol und Vitriolöl (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* 25, 2124). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 344°. Die einmal geschmolzene Substanz schmilzt häufig bei 65—66° (M., R.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol, leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung. Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen Benzoësäure und Phtalsäure. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge entstehen β -Desoxybenzoïn-o-Carbonsäure und Oxyphenylhydrindon.

Oxim $C_{15}H_{13}NO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ C:NOH \end{array} \right\rangle CH.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141° (LIEBERMANN, HARTMANN).

Oxyphenylhydrindon $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle C(OH).C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht, neben β -Desoxybenzoïn-o-Carbonsäure $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO.H$, bei wiederholtem Schütteln einer ätherischen Lösung von Phenylhydrindon mit Natronlauge (von 10%) (MILLER, ROHDE,

B. 25, 2098). Findet sich in der ätherischen Lösung. — Sechseckige Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 129°.

Acetat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O_2 \cdot C_2H_3O$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 167° (MILLER, ROHDE).

4. Ketone $C_{16}H_{14}O$.

1. **9,9-Dimethyldihydroanthrenon (10), Dimethylanthron** $C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO \\ C(CH_3)_2 \rangle \end{matrix}$ C_6H_4 . B. Bei 3½-stündigem Kochen von (12 g) Anthranol (s. Bd. II, S. 902) mit (12 g) Kali, (60 g) Wasser und (40 g) Methyljodid (HALLOARTEN, B. 2, 2508). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 93–94°. Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Ligroin. Liefert, mit CrO_3 , Essigsäure und Anthrachinon.

2. **Diphenyl-1-Methylpropenon (3), Dypnon** $CH_3 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Bei zweitägigem Stehen von 15 g Acetophenon mit 19 g Zinkäthyl; man sättigt abgekühltes Acetophenon mit Salzsäuregas und destilliert das Produkt, am anderen Tage, im Vakuum (DELACRE, Privatmitth.). — Dickflüssig. Siedep.: 225° bei 22 mm. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, theilweise in Acetophenon, Triphenylbenzol, Diphenylfuran, den Körper $C_{16}H_{12}O$ und Benzoëssig. Beim Kochen mit Zinkäthyl entheht Dypnopinakon $C_{28}H_{30}(OH)_2$. Beim Erhitzen mit Nitrobenzol auf 280° entsteht Diphenylfuran $C_{18}H_{12}O$.

Oxim $C_{16}H_{15}NO = CH_3 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Schmelzp.: 65° (DELACRE). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3. Methophenylpropenonphenyl $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$.

o-Oxybenzalmethyl-p-Tolyketon $C_{16}H_{14}O_2 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Entsteht, neben o-Oxybenzal di-Methyl-p-Tolyketon, bei 24-stündigem Stehen von 1 Thl. Salicylaldehyd und 1 Thl. Methyl-p-Tolyketon, gelöst in Alkohol, mit der Lösung von 1 Thl. NaOH in wenig Wasser (KOSTANECKI, TAMBOR, B. 29, 239). Man behandelt das Produkt mit verd. Natronlauge, in welcher nur das o-Oxybenzalmethyl-p-Tolyketon löslich ist. — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 152°.

Acetylderivat $C_{18}H_{16}O_3 = C_{26}H_{18}O \cdot OC_2H_3O$. Blättchen. Schmelzp.: 112° (KOSTANECKI, TAMBOR).

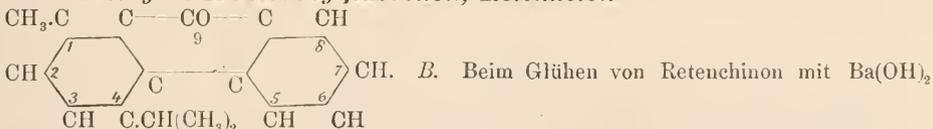
α -Cumaryl-p-Tolyketon $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \langle O \\ CH \rangle \end{matrix} C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog dem α -Cumarylphenylketon (KOSTANECKI, TAMBOR, B. 29, 239). — Breite Spießse (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Zerfällt, beim Schmelzen mit KOH, in Cumaron und p-Toluylsäure.

4. **Benzoylindan, Phenylhydrindenketon** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \begin{matrix} \langle CH_2 \\ CH_2 \rangle \end{matrix} C_6H_4$. B. Aus 25 g Hydrindencarbonsäurechlorid, 100 g Benzol und 30 g $AlCl_3$ (PERKIN, RÉVAY, Soc. 65, 245). — Mikroskopische Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 107°.

Keton $C_{16}H_{12}Br_2O$ s. S. 250.

5. Ketone $C_{17}H_{16}O$.

1. 1-Methyl-4-Methoxyethyltuonen, Retenketon



(EKSTRAND, B. 17, 692). Entsteht, in sehr kleiner Menge, beim Behandeln von Retenchinon mit alkalischer Chamäleonlösung (B., H.). Beim Behandeln von Retenglykolsäure $C_{10}H_{16}C(OH) \cdot CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (BAMBERGER, HOOKER, A. 229, 136). — D. Man erhitzt möglichst gelinde, in einer schräg gestellten und vorn mit etwas PbO beschickten Röhre 1 Thl. Retenchinon mit 9 Thln. gelbem Bleioxyd. Das Destillat wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert. — Schwefelgelbe, glasglänzende, flache Prismen oder trimetrische (OEBBECKE, A. 229, 139), dünne Tafeln. Schmelzp.: 90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroin und Eisessig. Unlöslich in $NaHSO_3$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Retenfluoren $C_{17}H_{18}$.

2. **Diphenyl-1²-Propenyläthanon, Allyldesoxybenzoïn** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_5$. B. Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Allyljodid (BULDEBERG, B. 23, 2067). — Flüssig. Siedepunkt: 335–337°.

3. *9-Propyldihydroanthrenon* (10) $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH(C_3H_7) \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$.

Propyloxanthranol $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C-C_3H_7 \\ \text{Ö} \\ \text{C}-OH \end{array} \right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei der Oxydation von Propyl-

anthranolpropyläther $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(C_3H_7) \\ C(OC_3H_7) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ mit verdünnter Chromsäurelösung, in der Kälte (HALLGARTEN, *B.* 22, 1071). Bei $3\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen von (20 g) Anthrachinon mit (40 g) Zinkstaub, (40 g) Propyljodid, (30 g) KOH und (1000 cem) Wasser (H.). — Krystalle. Schmelzp.: 164° . Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Aether. Unlöslich in Alkalien.

6. *9,9-Diäthylidihydroanthrenon* (10), *Diäthylanthron* $C_{18}H_{18}O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ C(C_2H_5)_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$.

B. Entsteht, neben Anthranoläthyläther, durch mehrtägiges Kochen von Anthranol $C_{14}H_{10}O$ mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge und C_2H_5J (GOLDMANN, *B.* 21, 1180). Wird durch kaltes Lignoïn vom flüssigen Anthranoläthyläther getrennt.

Entsteht auch beim Uebergießen von Diäthylanthracenhydrür $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ C(C_2H_5)_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$ mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig (G.). — Wasserklare, rhombische (Fock, *B.* 21, 2505) Pyramiden (aus Lignoïn + Benzol). Schmelzp.: 136° . Ziemlich schwer löslich in kaltem Lignoïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von HJ (mit Phosphor) bei 200° zu Diäthylanthracenhydrür $C_{18}H_{20}$ reducirt.

7. *Isoamylhydroanthron* $C_{19}H_{20}O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CH[CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2] \end{array} \right\rangle C_6H_4$.

B. Bei 8stündigem Kochen von (10 g) Anthranol mit (10 g) Kali, (50 cem) Wasser und (44 g) Isoamyljodid (HALLGARTEN, *B.* 21, 2509). — Krystalle. Schmelzp.: $252-253^{\circ}$. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol und Lignoïn, unlöslich in Eisessig. Die verdünnten Lösungen fluoresciren blau.

8. *Ketone* $C_{20}H_{22}O$.1. *9,9-Dipropyldihydroanthrenon* (10), *Dipropylanthron* $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ \text{C}(C_3H_7)_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$.

B. Entsteht, neben Propylanthranolpropyläther, bei 4stündigem Kochen einer Lösung von (5 g) Anthranol und 5 g Kali in (25 g) Wasser mit (12—13 g) Propyljodid (HALLGARTEN, *B.* 22, 1069). Man kocht mit Wasser aus und fällt den Rückstand mit Lignoïn. Gelöst bleibt Propylanthranolpropyläther. — Rhomben (aus Benzol). Schmelzpunkt: 124° . Leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Eisessig und Benzol, wenig löslich in Lignoïn, unlöslich in Alkalien. Chromsäure (und Eisessig) erzeugt Anthrachinon. Wird von Jodwasserstoff zu Dipropylanthracendihydür $C_{20}H_{24}$ reducirt.

2. *Keton* $C_{20}H_{22}O$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Methyl-*o*-Xylylketon (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 411). — Nadeln. Schmelzp.: 113° . Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol.

I. *Ketone* $C_nH_{2n-2}O$.1. *Diphenylpropinon* $C_{15}H_{10}O = C_6H_5.CO.C:C_6H_5$.

Phenylpropinonphenyl $C_{15}H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.CO.C:C_6H_5$. Methyläther $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.C:C_6H_5$. *B.* Aus Phenylpropionsäurechlorid und Anisol, gelöst in CS_2 , mit $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3538). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° . Ueberschüssiges Brom erzeugt, in der Kälte, nur ein Dibromid.

2. *6-Phenomethenindanon* (5), β -*Benzyliden- α -Hydrindon* $C_{16}H_{12}O = C_6H_4$

$\left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle C:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches aus Indanon(5) und (1 Mol.) Benzaldehyd mit wenig alkoholischem Kali (KIPPING, *Soc.* 65, 498). — Tafeln und Prismen (aus Lignoïn). Schmelzp.: $109-110^{\circ}$. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Bromid $C_{16}H_{12}Br_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle CBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenhydrindon, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (KIPPING). — Nadeln. Schmilzt bei $144-145^{\circ}$, unter geringer

Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge oder HJ wird Benzylidenhydrindon regeneriert.

3. Ketone $C_{17}H_{14}O$.

1. **Diphenylpentadiënon(1), Cinnamylacetophenon** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$. B. Bei mehrstündigem Stehen von 50 g Zimmtaldehyd und 45 g Acetophenon, gelöst in 200 g Alkohol, mit 20 g Natronlauge (von 10%) (SCHOLTZ, B. 28, 1730). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 102–103°. Wird durch Vitriolöl kirschroth gefärbt.

Oxim $C_{17}H_{15}NO = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(N.OH).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 131° (SCHOLTZ, B. 28, 1730). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Zerfällt, bei der Destillation, in H_2O und 2,6-Diphenylpyridin.

5³, 5⁴-Phenyldiolpentadiënonphenyl $C_{17}H_{14}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$. Piperonylacetophenon $C_{15}H_{14}O_3 = CH_2 < O_2 > C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$. B. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Piperonylakrolein und Acetophenon mit einigen Tropfen Natronlauge (von 10%) (SCHOLTZ, B. 28, 1194). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 133°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Acetessigester und Benzol, sehr wenig in CS_2 , unlöslich in Ligroin.

2. **1, 2-Diphenylcyclopentenon(4)** $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH_2 \\ C_6H_5.C.Cl.CH_2 \end{matrix} > CO$. B. Bei 5 Minuten langem Kochen von Anhydroacetonbenzil (s. u.) mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, BURTON, Soc. 51, 422). Bei kurzem Kochen von Anhydroacetonbenzilcarbonsäure mit rauch. HJ (JAPP, LANDER, *Proceed. chem. soc.*, Nr. 165, S. 107, 109). — Nadeln (aus Wasser), lange, dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 110°. Wird von $KMnO_4$ zu Diphenylmaleinsäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{23}H_{20}N_2 = C_{17}H_{14}.N_2H.C_6H_5$. Kurze, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 170–180° (JAPP, BURTON, Soc. 51, 423). Schwer löslich in Alkohol.

Diphenylchlorcyclopentenon $C_{17}H_{13}ClO = \begin{matrix} C_6H_5.C=CH \\ C_6H_5.C.Cl.CH_2 \end{matrix} > CO$. B. Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von Anhydroacetonbenzil in concentrirter alkoholischer Salzsäure (JAPP, BURTON, Soc. 51, 428). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Seideglänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 128°. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100°, die Verbindung $C_{31}H_{24}O_2$ (s. u.).

Diphenylcyclopentenolon, Anhydroacetonbenzil $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C:CH.CO \\ C_6H_5.C(OH).CH_2 \end{matrix}$. B. Man schüttelt 100 g völlig reinen Acetons mit 150 g Benzil und 1 cem Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) und fügt, sobald klare Lösung erfolgt ist, noch 20–30 cem derselben Kalilauge hinzu und schüttelt. Nach 24 Stunden wird das abgeschiedene feste Produkt mit heißem Wasser geschüttelt, dann mit Aether gewaschen und aus heißem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt (JAPP, MILLER, B. 18, 182). $C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O_2 + H_2O$. — Große, kanariengelbe Prismen. Schmelzpt.: 147°. Durch Behandeln mit CrO_3 und Eisessig wird Anhydroacetonbenzil in farblosen Prismen erhalten, die bei 149° schmelzen. Wird durch HJ in Diphenylcyclopentenon $C_{17}H_{14}O$ und dann in Diphenylcyclopenten übergeführt. Mit Sn und HCl entsteht ein Körper $C_{34}H_{24}O_2$. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 wird eine Verbindung $C_{34}H_{24}O_3$ gebildet. Alkoholische Salzsäure erzeugt den Körper $C_{17}H_{13}ClO$. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entstehen Benzil, Oxalsäure, Benzoesäure und p-Nitrobenzoesäure (JAPP, BURTON, Soc. 51, 429). Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht β -Benzoylhydrozimmtsäure $C_{16}H_{14}O_3$. Mit $BrONa$ entsteht β -Benzoylzimmtsäure.

Phenylhydrazinderivat $C_{23}H_{20}N_2O = C_{17}H_{14}O.N_2H.C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 197° (JAPP, BURTON, Soc. 51, 422). Schwer löslich in kochendem Alkohol.

Bromanhydroacetonbenzil $C_{17}H_{13}BrO_2$. B. Beim Stehenlassen einer Lösung von Anhydroacetonbenzil in $CHCl_3$ mit Brom (JAPP, MILLER, B. 18, 184). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 172° unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$. B. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 10 g Anhydroacetonbenzil mit 100 g Wasser und 50 cem Vitriolöl (JAPP, BURTON, Soc. 51, 425). Beim Erhitzen von Diphenylchlorcyclopentenolon $C_{17}H_{13}ClO$ (s. o.) mit alkoholischem NH_3 , im Rohr, auf 100° (J., B.). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Krystallisirt, aus Benzol, auch in benzol-

haltigen Prismen. Die benzolfreien Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 195—200°. Schwer löslich in heißem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO und den Körper $C_{33}H_{24}O$.

Verbindung $C_{33}H_{24}O$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ (s. o.) im Vakuum auf 200—205° (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 526). $C_{34}H_{24}O_2 = C_{33}H_{24}O + CO$. — Krystallisiert (aus Benzol), mit 1 Mol. Benzol, in viereckigen Tafeln. Schmelzp.: 162—163°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. Liefert mit Phenylhydrazin ein bei 250° schmelzendes Derivat $C_{33}H_{24} \cdot N_2 \cdot H \cdot C_6H_5$, das in blaugelben Nadeln krystallisiert und sehr schwer löslich in Alkohol ist.

3. Diphenylpentadiënon(3), Dibenzylidenaceton $(C_6H_5 \cdot CH : CH)_2 \cdot CO$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von 2 Mol. Bittermandelöl und 1 Mol. Aceton (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 350, 2461; BAEYER, *A. Spl.* 5, 82; G. SCHMIDT, *B.* 14, 1460). Entsteht, neben viel Benzylidenaceton, beim Versetzen eines Gemisches von Bittermandelöl und Aceton mit Natronlauge (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 141). $2C_7H_8O + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O + 2H_2O$. Benzylidenaceton (7 Thln.), gelöst in (150 Thln.) Alkohol und (200 Thln.) Wasser, verbindet sich mit (5 Thln.) Benzaldehyd, auf Zusatz von (20 Thln. 10procentiger) Natronlauge quantitativ zu Dibenzylidenaceton (CLAISEN). — *D.* Man tröpfelt in ein stark abgekühltes Gemisch von 20 Thln. Benzaldehyd, 6 Thln. Aceton und 40 Thln. Essigsäure 30 Thln. H_2SO_4 , lässt 6—8 Stunden in Eiswasser stehen, gießt dann in Wasser und krystallisiert den, mit Natron gewaschenen, Niederschlag aus Aether um (CL., *B.* 14, 2460). Man lässt ein Gemenge von 7 Thln. Benzylidenaceton $C_{10}H_{10}O$, 5 Thln. Benzaldehyd, 200 Thln. Wasser, 150 Thln. Alkohol und 20 Thln. Natronlauge (von 10%) 2—3 Tage stehen (CLAISEN, PONDER). — Monokline Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 112—112,5°. Zersetzt sich größentheils bei der Destillation. Mol-Verbrennungswärme = 2089 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 420). Leicht löslich in $CHCl_3$, viel schwerer in Aether und noch schwerer in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit tieferangerother Farbe. Färbt sich, beim Uebergießen mit rauchender Salzsäure, dunkel zinnoberroth, ohne sich zu lösen, unter Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes.

Bromid $C_{17}H_{14}Br_2O = (C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr)_2 \cdot CO$. *D.* Man gießt Brom in eine Lösung von Dibenzylidenaceton in $CHCl_3$ (CL., CL., *B.* 14, 2461). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 203—211° (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 143). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

5-Chlor-2-Nitrozimmtsäureketon $C_{17}H_{10}Cl_2N_2O_5 = [C_6H_3Cl(NO_2) \cdot CH : CH]_2 \cdot CO$. *B.* Aus 5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd, Aceton und Natronlauge (s. das Keton $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_7$, S. 237) (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 143). Entsteht auch bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen des Ketons $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_7$ mit Essigsäureanhydrid. — Goldglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

Di-1²,4²-Phenylolpentadiënon, Di-o-Cumarketon $C_{17}H_{14}O_3 = (OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2 \cdot CO$. *B.* Diglyko-o-Cumarketon zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 2%) im Rohr, auf 100° in Glykose und Dicumarketon (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1968). $(C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2 \cdot CO + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{14}O_3$. — Gelbbraunes Pulver. Schmelzp.: 160°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dipiperonylakrylsäureketon $C_{19}H_{14}O_5 = (CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH)_2 \cdot CO$. *B.* Aus (2,4 g) Piperonal mit (2 g) Aceton und (25 ccm) Natronlauge (von 1½%) (HABER, *B.* 24, 617). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aceton, unlöslich in Ligroin. Färbt Vitriolöl intensiv blau.

Diglyko-o-Cumarketon $C_{29}H_{34}O_{13} + 4H_2O = (C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH)_2 \cdot CO$. *B.* Siehe Methylglykocumarketon (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1967). — Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 257°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Wird von Emulsin nicht angegriffen. Verdünnte H_2SO_4 spaltet in Glykose und Dicumarketon.

Dibromdipiperonylakrylsäureketon $C_{19}H_{12}Br_2O_5 = (CH_2 : O_2 : C_6H_3 \cdot Br \cdot CH : CH)_2 \cdot CO$. *B.* Entsteht, neben Methylbrompiperonylakrylsäureketon, beim Erwärmen von (5 g) Brompiperonal mit (15 ccm) Aceton und (4—5 ccm) Natronlauge (von 3%) (OELKER, *B.* 24, 2596). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Kaum löslich in Alkohol u. s. w.

Dinitrodipiperonylakrylsäureketon $C_{19}H_{12}N_2O_9 = [CH_2 : O_2 : C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH : CH]_2 \cdot CO$. *B.* Aus (1 Mol.) Dipiperonylakrylsäureketon, gelöst in Eisessig, und (1½ Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (HABER, *B.* 24, 618). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 218°. Schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig und Aceton.

4. 1,5-Diphenyl-1-Cyclohexanon (3) $C_{18}H_{16}O = \begin{matrix} \text{CH.CO.CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5.\dot{\text{C}}.\text{CH}_2.\dot{\text{C}}\text{H.C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 160° von 1,5-Diphenyl-1-Cyclohexanon(3)-Carbonsäureester(4) mit verd. Salzsäure (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* 281, 59). — Schmelzp.: $70-72^\circ$. Leicht löslich in CHCl_3 und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin.

Methylanhydroacetonbenzil $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}=\text{CH.CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5.\dot{\text{C}}(\text{OH}).\text{CH}_2.\dot{\text{C}}\text{H}_2 \end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen bei $20-25^\circ$ von 70 g pulverisirtem Benzil mit 25 g Methyläthylketon und 10 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 431). — Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° .

Phenylchlorpropylenhydrindon $C_{18}H_{15}\text{ClO} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \right\rangle \text{CH.CCl}:\text{CH.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ (?). *B.* Entsteht, neben Indanon, beim Behandeln eines Gemenges von 25 g Phenylpropionsäurechlorid und 40 g Ligroin (Siedep.: $60-70^\circ$) mit 25 g AlCl_3 , unter zeitweiligem Erwärmen im Laufe $\frac{1}{2}$ Stunde (KIPPING, *Soc.* 65, 486). Bei der Destillation des Rohproduktes mit Wasser geht erst Indanon und dann das Keton $C_{18}H_{15}\text{ClO}$ über. — Glänzende Tafeln (aus Ligroin + wenig Essigäther). Schmelzp.: $81-82^\circ$. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Phtalsäure.

Oxim $C_{18}H_{16}\text{ClNO} = \text{C}_{18}H_{15}\text{Cl}:\text{N.OH}$. Lange Nadeln (aus Ligroin + Essigäther). Schmilzt, nicht unersetzt, bei $163-164^\circ$ (KIPPING). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Essigäther.

5. Keton $C_{19}H_{18}O$.

Isoamylanthron s. S. 244.

Dimethylanhydroacetonbenzil $C_{19}H_{18}O_2 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5.\dot{\text{C}}(\text{OH}).\text{CH}_2.\dot{\text{C}}\text{H}_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 60 g Benzil, 25 g Diäthylketon und 10 ccm Kalilauge (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 432). — Dicke, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150° .

Aethylanhydroacetonbenzil $C_{19}H_{18}O_2 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}=\text{CH.CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5.\dot{\text{C}}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{CH}_2$. *B.* Aus Benzil, Methylpropylketon und Kalilauge (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 432). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° .

6. Keton $C_{20}H_{20}O = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH.CH}_2.\text{CO.CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH.CH}_2.\dot{\text{C}}\text{H}_3 \end{matrix} = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH.C.CO.CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH.CH}_2.\text{C.CH}_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Eintragen,

unter Kühlung, von 3 g alkoholfreiem Natriumäthylat in die Lösung von 2 g 4,5-Diphenyloktaudion(2,7) in 800 ccm absol. Alkohol (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* 29, 386). Man lässt 12–24 Stunden, unter Umschütteln, stehen, neutralisirt mit Eisessig, dampft ein, und extrahirt den Rückstand mit Aether. Der Rückstand, nach Verjagung des Aethers, wird mit heißem Ligroin ausgezogen. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87° ; Siedep.: $330-335^\circ$; $214-215^\circ$ bei 8,5 mm. 1 g löst sich in $2\frac{1}{2}$ ccm heißem Alkohol. Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Benzoësäure.

7. Keton $C_{22}H_{24}O$.

Amylanhydroacetylbenzil $C_{22}H_{24}O_2 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{CH.CO.CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{CH}_2$. *B.* Aus Benzil, Methylhexylketon und Kalilauge (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 433). — Feine, seidglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $150,5^\circ$.

8. Bis-Methyläthoxyphenylpentadiënon (3), Dicuminalaceton $C_{28}H_{26}O = \text{CO}[\text{CH}:\text{CH.C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$. *B.* Bei 3–4 tägigem Stehen eines Gemenges aus 20 Thln. Cuminol, 4 Thln. Aceton, 300 Thln. Wasser, 250 Thln. Alkohol und 20 Thln. Natronlauge (von 10%) (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 148). Aus 20 Thln. Cuminol, 4 Thln. Aceton, 40 Thln. Eisessig und 30 Thln. H_2SO_4 bei 0° (WILDMAN, *Cuminreihe*, Upsala [1885], 113). — Hellgelbe, glänzende, lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $106-107^\circ$. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe.

K. Ketone $C_nH_{2n-22}O$.I. Ketone $C_{17}H_{12}O$.

1. *Naphtylmethanonphenyl*(α), α -Phenylnaphtylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben β -Phenylnaphtylketon, beim Eintragen von Zinkstückchen in ein siedendes Gemenge von Benzoylchlorid und Naphtalin (GRUCAREVIC, *Merz*, *B.* 6, 1238). $C_6H_5 \cdot COCl + C_{10}H_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7 + HCl$. Das Produkt wird destillirt und das oberhalb 300° Siedende aus Aetheralkohol umkrystallisirt. Entsteht, ebenfalls neben β - $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, beim Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Naphtalin mit P_2O_5 auf $200-220^\circ$; beim Erhitzen von α -Naphtoësäure mit Benzol und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, *Merz*, *B.* 6, 54) oder beim Erhitzen von Naphtalin mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 338). Bei der Oxydation von α Benzylnaphtalin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ mit verdünnter HNO_3 (VINCENT, *Roux*, *Bl.* 40, 166). — Trimetrische (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 340) Prismen. Schmelzpunkt: $75,5^\circ$. Siedep.: 385° (SCHWEITZER, *A.* 264, 196). Löslich in 41 Thln. absolutem Alkohol bei 12° . Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350° , in Naphtalin und Benzoësäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Benzoësäure. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) zu Benzoylnaphtochinon $C_{17}H_{10}O_3$ oxydirt. Zerfällt, beim Erhitzen mit H_2SO_4 , in Benzoësäure und β -Naphtalinsulfonsäure (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 508). Mit Zink und alkoholischer Salzsäure entsteht das Pinakolin $(C_{10}H_7)_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Oxim $C_{17}H_{13}NO = C_6H_5 \cdot C(N.OH) \cdot C_{10}H_7$. Büschelförmige Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: $140-142^\circ$ (KEGEL, *A.* 247, 181; SPIEGLER, *M.* 5, 200).

Bromphenylnaphtylketon $C_{17}H_{11}BrO$. *a.* *o*-Bromphenylderivat $C_6H_4Br.CO.C_{10}H_7$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung und Umschütteln, von 20 g $AlCl_3$ in die Lösung von 20 g *o*-Brombenzoylchlorid und 12 g Naphtalin in 12 g CS_2 (KNOLL, *Conx*, *M.* 16, 208). Man erwärmt 3 Stunden lang auf 100° . — Monokline (HEBERDEY, *M.* 16, 209) Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 89° . Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether.

Oxim $C_{17}H_{12}BrNO = C_6H_4Br.C(N.OH) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei 196stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von *o*-Bromphenylnaphtylketon mit überschüssigem $NH_3O.HCl$, Alkohol und einigen Tropfen HCl (KNOLL, *COHN*, *B.* 28, 1872). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 165° . Leicht löslich in Essigester, schwer in Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Kalilauge. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Naphtiuodaxen.

b. Bromnaphtylderivat $C_{10}H_6Br.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α -Phenylnaphtylketon in CS_2 mit etwas mehr als 1 Mol. Brom und Aussetzen des Gemisches an die Sonne (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 508). — Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzpunkt: 98° (E.); $100,5^\circ$ (ROSPENDOWSKI, *J.* 1886, 1651).

Bromdinitrophenylnaphtylketon $C_{17}H_9Br(NO_2)_2O$. *B.* Beim Auflösen von Bromphenylnaphtylketon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 509). — Kleine, glänzende, tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Gasentwicklung, gegen 90° .

2 *Aminophenyl- α -Naphtylketon* $C_{17}H_{13}NO = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem Amid der 2- α -Naphtoylbenzoësäure $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (GRAEBE, *B.* 29, 827). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $140,5^\circ$. Liefert, mit Äthylnitrit, Chrysoketon.

Phenylaminonaphtylmethanonaminophenyl $C_{23}H_{18}N_2O = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 240° von Victoriablau $C_1N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot 2$.

$C \begin{cases} C_{10}H_6 \\ NH(C_6H_5)Cl \end{cases}$ mit konc. HCl (NATHANSON, MÜLLER, *B.* 22, 1894). — Schmelzpt.: 92° .

Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{23}H_{18}N_2O \cdot 2HCl.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Pikrat $C_{23}H_{18}N_2O \cdot C_6H_9N_3O_7$. Brauner Niederschlag.

Bromphenylnaphtylketonsulfonsäure $C_{17}H_{10}BrO \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylbromnaphtylketon mit Schwefelsäure (ELBS, STEINKE, *B.* 19, 1967). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzpt.: 116° . — $Pb \cdot \bar{A}_2$.

Naphtylolmethanonphenyl, *Phenylloxynaphtylketon* $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *Aethyläther* $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5$. *B.* Aus α -Naphtoläthyläther mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1209). — Nadeln. Schmelzpt.: $74-75^\circ$.

α -Benzoyl- α -Naphtochinon $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \begin{cases} CO.CH \\ CO.CH \end{cases}$. *B.* Bei der Oxydation einer siedenden Lösung von (1 g) Phenyl- α -Naphtylketon in (10 g) Eisessig durch

eine konzentrierte Lösung von (3 g) CrO_3 in Essigsäure (von 30%) (KEGEL, A. 247, 182). — Feine, seidglänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$ oder HNO_3 , Benzoylphtalsäurehydrat $C_{15}H_{10}O_6$. Wird von $SnCl_2$ zu Benzoylhydronaphtochinon $C_{17}H_{12}O_3$ reduziert. Verbindet sich mit Anilin, unter Wasseraustritt.

α -Benzoyl- α -Hydronaphtochinon $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} C(OH):CH \\ C(OH):\dot{C}H \end{array} \right.$. B. Beim

Kochen von Benzoyl- α -Naphtochinon mit Zinnchlorürlösung (KEGEL, A. 247, 183). — Silberglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 190–191°, unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Benzol. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 154–155° schmelzendes Acetylderivat.

Anilino- α -Benzoylnaphtochinon $C_{23}H_{15}NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot \dot{C}H \end{array} \right.$. B.

Bei $\frac{1}{3}$ stündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von α -Benzoyl- α -Naphtochinon mit etwas überschüssigem Anilin (KEGEL, A. 247, 184). — Feine, rothe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199–200°. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Benzoyloxynaphtochinon $C_{17}H_{10}O_4$.

p-Toluido- α -Benzoylnaphtochinon $C_{24}H_{17}NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot C \cdot NH \cdot C_7H_7 \\ CO \cdot \dot{C}H \end{array} \right.$.

B. Aus α -Benzoyl- α -Naphtochinon und p-Toluidin (KEGEL). — Dunkelrothe Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 196–197°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Benzoyloxynaphtochinon $C_{17}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot C \cdot OH \\ CO \cdot \dot{C}H \end{array} \right.$. B. Beim Kochen

von Anilinobenzoylnaphtochinon mit Kalilauge (KEGEL, A. 247, 185). Man fällt mit HCl . — Feine, gelbe Nadelchen. Schmilzt bei 220–222°, unter Zersetzung.

2. β -Phenylnaphtylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. Entsteht, neben α -Phenylnaphtylketon, beim Erhitzen eines Gemenges von Naphtalin und Benzoesäure mit P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ), beim Behandeln eines Gemenges von Naphtalin und Benzoylchlorid mit Zink (GRUCAREVIC, MERZ, B. 6, 1239) oder mit $AlCl_3$ (ELBS, J. pr. [2] 35, 503; ROUX, A. ch. [6] 12, 341). Beim Erhitzen eines Gemenges von β -Naphtoesäure und Benzol mit P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ). Man trennt die beiden isomeren Derivate durch Versetzen einer Benzollösung derselben mit Pikrinsäure: es fällt nur β -Pikrat aus (ROUSSET, Bl. [3] 15, 71). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 82°. Löslich in 49 Thln. absolutem Alkohol bei 12°. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in Naphtalin und Benzoesäure. — Pikrat $C_{17}H_{12}O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Krystalle. Schmelzp.: 112–113° (ROUSSET).

β -Benzoyl- α -Naphtochinon $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH \\ CO \cdot \dot{C}H \end{array} \right.$. B. Bei der Oxy-

dation von β -Phenylnaphtylketon durch CrO_3 und Essigsäure (KEGEL, A. 247, 186). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130–132°. Leicht löslich in heissem Benzol und Essigsäure. Liefert mit Alkali kein Oxyderivat. Bei der Oxydation durch verd. Salpetersäure entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt 164–165°.

Anilino- β -Benzoylnaphtochinon $C_{23}H_{15}NO_3 = C_{17}H_9O_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus β -Benzoylnaphtochinon und Anilin (KEGEL, A. 247, 187). — Dunkelrothe, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 209–210°. Fast unlöslich in Alkohol.

Oxim $C_{17}H_{13}NO = C_6H_5 \cdot C(N.OH) \cdot C_{10}H_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174–176° (KEGEL, A. 247, 181).

Naphtylolmethanonphenylol(2), o-Dioxyphenylnaphtylketon $C_{17}H_{12}O_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. a. α -Derivat. B. Aus α -Phenylnaphtylketonoxyd, beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° (PHOMINA, A. 257, 93). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103–106°.

Dimethyläther $C_{19}H_{16}O_3 = C_{17}H_{10}O_3(CH_3)_2$. Gelbliches Krystallpulver. Schmelzp.: 64–66° (PHOMINA). Schr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Diacylderivat $C_{21}H_{16}O_5 = C_{17}H_{10}O_3(C_2H_5O)_2$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135–137° (PHOMINA).

Oxim $C_{17}H_{13}NO_3 = C(N.OH) \left\langle \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot OH \\ C_{10}H_6 \cdot OH \end{array} \right.$. Gelbliches Pulver. Schmelzp.: 195–196° (PHOMINA).

b. β -Derivat. B. Aus β -Phenylnaphtylketonoxyd, wie das α -Derivat (PHOMINA, A. 257, 90). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 168–169°. Beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht β -Phenylnaphtylketonoxyd. — $K_2 \cdot C_{17}H_{10}O_8$. Gelbe Nadeln.

Dimethyläther $C_{19}H_{16}O_3 = C_{17}H_{10}O_3(CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 66—58° (PHOMINA).

Diäthyläther $C_{21}H_{20}O_3 = C_{17}H_{10}O_3(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 138—141° (PHOMINA).

Diacetylderivat $C_{21}H_{16}O_5 = C_{17}H_{10}O_3(C_2H_3O)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107—108° (PHOMINA).

Oxim $C_{17}H_{13}NO_3 = C(N.OH) \left\langle \begin{array}{l} C_6H_4.OH \\ C_{10}H_6.OH \end{array} \right\rangle$. Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—188° (PHOMINA).

Phenylennaphtylenketonoxyd, α -Phenonaphtoxanthon $C_{17}H_{10}O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_{10}H_6$. a. α -Derivat. B. Bei längerem Kochen von α -Naphtholsalicylat (GRAEBE, FEER, B. 19, 2612). Durch Destillation eines Gemenges aus Salicylsäure und α -Naphthol oder α -Naphtholcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, B. 25, 1643). — Schmelzpunkt: 155°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Toluol. Beim Schmelzen mit Kali entsteht o - α -Dioxyphenylnaphtylketon.

b. β -Derivat. B. Bei längerem Kochen von β -Naphtholsalicylat (GRAEBE, FEER). Bei der Destillation eines Gemenges aus Salicylsäure und β -Naphthol oder β -Naphtholcarbonsäure (Schmelzp.: 137°) mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, B. 25, 1643). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Beim Erhitzen mit glühendem Zinkstaub entsteht Phenylennaphtylenmethanoxyd $CH_2 \left\langle \begin{array}{l} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{array} \right\rangle O$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht o - β -Dioxyphenylnaphtylketon.

Ketone $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_{10}H_6.OH$. a. α -Oxy- α -Phenonaphtoxanthon. B. Bei der Destillation eines Gemenges aus Salicylsäure und 1,5-Dioxy-naphtalin mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, B. 25, 1646). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 270°.

Acetylderivat $C_{19}H_{12}O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_{10}H_6.O.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 216° (KOSTANECKI).

b. β -Oxy- β -Phenonaphtoxanthon. B. Durch Destillation eines Gemenges aus Salicylsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, B. 25, 1646). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 290°.

Acetylderivat $C_{19}H_{12}O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_{10}H_6.O.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 203° (KOSTANECKI).

3,4,5-Trioxyphenyl-4-Oxy- α -Naphtylketon $C_{17}H_{12}O_5 + H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO.C_{10}H_6.OH$. B. Beim Erhitzen eines Gemisches aus Gallussäure, α -Naphthol und $ZnCl_2$ auf 145° (GRAEBE, EICHENGRÜN, A. 269, 313). — Grüngelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 246° unter Bräunung. Unlöslich in Benzol und Ligroin, kaum löslich in Aether, ziemlich schwer in Alkohol. Wird von Vitriolöl in Gallussäure und α -Naphthol zerlegt. In Gegenwart von Eisessig erzeugt Brom eine bei 293° (kor.) schmelzende Verbindung $C_9H_{16}Br_6O_5$. — $Na.C_{17}H_{11}O_5$. Braune Nadeln. — K.Ä. Braunes Pulver.

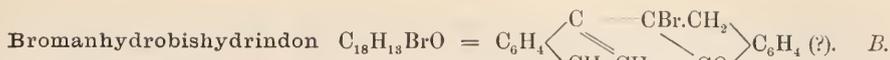
Tetracetylderivat $C_{25}H_{20}O_9 = C_{17}H_8O(C_2H_3O)_4$. Schmelzp.: 129° (GRAEBE, EICHENGRÜN). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

2. Ketone $C_{18}H_{14}O$.

1. 1-Naphtyläthanon(1)-Phenyl, Benzylnaphtylketon $C_6H_5.CH_2.CO.C_{10}H_7$. B. Beim Behandeln eines Gemenges von α -Toluylsäurechlorid und Naphtalin mit Chloraluminium (GRAEBE, BUNGENER, B. 12, 1078). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von HJ zu Benzylnaphtylmethan $C_{18}H_{16}$ reducirt.

2. Anhydrobishydrindon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C \text{---} C.CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2.CH_2 \quad CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$. B. Entsteht, neben Truxen,

beim Kochen von 5-Indanon C_9H_8O mit Schwefelsäure (1 Vol. Vitriolöl, 2 Vol. Wasser) (KIPPING, Soc. 65, 496). Man zieht des gebildete Keton von Zeit zu Zeit durch sehr verdünnten Alkohol aus. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Truxen. Bildet mit (2 At.) Brom ein Additionsprodukt, das, in der Wärme, HBr verliert.

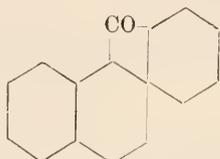


Beim Erwärmen einer Lösung von Anhydrobishydrindon in $CHCl_3$ mit (2 At.) Brom (KIPPING, *Soc.* 65, 497). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 180° . Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

3. Diphenylheptatriënon, Cinnamylbenzylidenaceton $C_{19}H_{16}O = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$. B. Bei kurzem Stehen von 10 Thln. Cinnamylaceton mit 10 Thln. Benzaldehyd, 30 Thln. Alkohol und 5 Thln. Natronlauge (von 10%) (SCHOLTZ, *B.* 29, 614). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106° . Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Oxim $C_{19}H_{17}NO = C_{10}H_9.C(N.OH).C_6H_7$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $127-128^\circ$ (SCHOLTZ). Sehr leicht löslich in Alkohol.

L. Ketone $C_nH_{2n-2}O$.



I. Chrysoketon $C_{17}H_{10}O =$. B. Bei der Oxydation von Chryso-

glyksäure $C_{16}H_{10}.C(OH).CO.H$ mit Chromsäuregemisch oder besser beim Glühen von 1 Thl. Chrysochinon mit 7,5 Thln. PbO , im Luftstrome, unter einem Druck von 50 mm (BAMBERGER, KRANZFELD, *B.* 18, 1933; BAMBERGER, BURGDORF, *B.* 23, 2439). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 2-Aminophenyl- α -Naphthylketon $NH_2.C_6H_4.CO.C_{10}H_7$ mit HNO_2 (GRAEBE, *B.* 29, 827). — Goldgelbe, seidglänzende Nadeln oder orangerothe Prismen. Schmelzp.: $132,5^\circ$. Beim Erhitzen mit Kali auf 230° entsteht Chrysen-säure $C_{17}H_{12}O_2$. Liefert, mit Zink und Salzsäure, Chrysofluorenalkohol $C_{17}H_{12}O$. Mit HJ entsteht Chrysofluoren $C_{17}H_{12}$.

2. Ketone $C_{19}H_{14}O$.

1. **Benzoylbiphenyl** $C_{12}H_9.CO.C_6H_5$. B. Entsteht, neben Dibenzoylbiphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Biphenyl und Benzoylchlorid mit Chloraluminium (WOLF, *B.* 14, 2032). — Krystalle. Schmelzp.: 106° . Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und in heißem Alkohol (Unterschied von Dibenzoylbiphenyl). — $C_{19}H_{14}O.AlCl_3$. Honiggelbe Nadeln (PERRIER, *Bl.* [3] 9, 1051).

2. **p-Phenophenylmethanouphenyl, p-Phenylbenzophenon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_5$. B. Beim Stehenlassen der essigsäuren Lösungen von p-Benzylbiphenyl $C_{19}H_{16}$ und (der theoretischen Menge) CrO_3 (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 437). — Atlasglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° . Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in kaltem Chloroform und Benzol. Wird von Natriumamalgam leicht zu p-Benzylbiphenyl reducirt. Liefert, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, p-Benzoylbenzoesäure $C_{14}H_{10}O_3$.

Oxim $C_{19}H_{15}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $193-194^\circ$ (KOLLER, *M.* 12, 502). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit Eisessig und HCl-Gas, in p-Phenylbenzoesäureanilid $C_6H_5.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ über. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (und Eisessig) entsteht eine Base $C_6H_5.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH_2$.

Benzoylderivat $C_{26}H_{19}NO_2 = C_6H_5.C_6H_4.C(N.O.C_6H_5O).C_6H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193° (KOLLER, *M.* 12, 506). Sehr schwer löslich in Alkohol.

3. **1-Naphtylpropenon (1-Phenyl** $C_{10}H_7.CO.CH:CH.C_6H_5$. **3-Benzalacetyl-1-Naphtol** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.C_{10}H_6.OH$. B. Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Schütteln einer heißen Lösung von 1 g 3-Acetyl-1-Naphtol in überschüssiger verdünnter Natronlauge mit 0,57 g Benzaldehyd (ERDMANN, HENKE, *A.* 275, 292). — Gelbes, amorphes Pulver. Spaltet leicht Benzaldehyd ab. — $Na.C_{19}H_{13}O_2 + 5H_2O$. Dunkelrothe Prismen. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch NaCl ausgefällt.

Styryl- α -Oxynaphthylketon-Aethyläther $C_{21}H_{18}O_2 = C_2H_5O.C_{17}H_{16}.CO.C_6H_7$. Aus Zimmtsäurechlorid, Aethyl- α -Naphthyläther und $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GÄTTERMANN, *B.* 25, 3537). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85–86°.

3. Ketone $C_{20}H_{16}O$.

1. **1 α -Phenophenyläthanon (1)-Phenyl, Diphenylbenzylketon** $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Biphenyl, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1339). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Siedet oberhalb 360°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether. Liefert mit C_2H_5ONa und Benzylchlorid das Benzylderivat $C_{12}H_9.CO.CH(C_7H_7).C_6H_5$.

2. **Triphenyläthanon** $(C_6H_5)_2.CH.CO.C_6H_5$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 800 g Benzol mit 80 g Trichloracetylchlorid und 240 g $AlCl_3$ (DELAURE, *Bl.* [3] 13, 859). Aus (1 Thl.) Dichloracetylchlorid, 10 Thln. Benzol und 2 Thln. $AlCl_3$ (COLLET, *Bl.* [3] 15, 22). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 135°; Siedep.: 270–280° bei 40 mm.

Triphenylbromäthanon $C_{20}H_{15}BrO = (C_6H_5)_2.CBr.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von (2 At.) Brom in eine Lösung von Triphenyläthanon in CS_2 (DELAURE). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 97°. Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Natrium (oder $AlCl_3$) wird Triphenyläthanon regeneriert.

Verbindungen $C_{20}H_{16}O_2$. a. **Triphenyläthanolon** $(C_6H_5)_2.C(OH).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylbromäthanon mit Wasser (DELAURE). — Büschel. Schmelzp.: 84°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Acetat $C_{22}H_{18}O_8 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{16}O$. Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 145 bis 146° (DELAURE).

Oxim $C_{20}H_{17}NO_2 = (C_6H_5)_2.C(OH).C(N.OH).C_6H_5$. Schmelzp.: 153,5° (*D.*).

b. **p-Desylphenol** $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Ein frisch geschmolzenes Gemenge aus 100 g Benzoin und 150 g Phenol wird allmählich in 1500 g Vitriolöl eingegossen (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* 57, 965). Man lässt über Nacht stehen, gießt dann allmählich in das vierfache Vol. Wasser, saugt die gefällte Sulfonsäure $C_{20}H_{16}SO_5$ gut ab und erhitzt sie 3–4 Stunden lang mit konc. HCl auf 200°. — Täfelchen (aus Ligroin). Schmelzpunkt: 133°; Siedep.: 309–314° bei 45 mm. Krystallisiert aus Benzol, mit 1 Mol C_6H_6 , das aber schon an der Luft entweicht. Leicht löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und p-Benzylphenol und, beim Erhitzen mit konc. HJ und rothem Phosphor auf 130°, in Phenol und Bibenzyl. Verbindet sich weder mit NH_3O , noch mit Phenylhydrazin.

Methyläther $C_{21}H_{18}O_2 = C_{20}H_{16}O.OCH_3$. Flache Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 90–92°; Siedep.: 292–298° bei 43 mm (JAPP, WADSWORTH).

Acetylderivat $C_{22}H_{18}O_3 = C_{20}H_{16}O_2.C_2H_3O$. Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 106–107°; Siedep.: 325–330° bei 40 mm (*J., W.*).

Diacetylderivat $C_{24}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C.C_6H_4.O.C_2H_3O \\ C_6H_5.C.C_6H_4.O.C_2H_3O \end{matrix}$. *B.* Aus p-Desylphenol und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 200° (*J., W.*). — Nadelchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 186–187°. Beim Kochen mit Kalilauge wird Desylphenol regeneriert.

Sulfonsäure $C_{20}H_{16}SO_5$. *B.* Siehe p-Desylphenol (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* 57, 967). — $Ca.A_2 + 7H_2O$. Krystallpulver; schwer löslich in kochendem Wasser.

3. **Benzylacenaphthylketon** $C_{12}H_9.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Acenaphthen, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1342). — Lange Blätter (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 114°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Liefert mit Benzylchlorid und C_2H_5ONa ein Benzylderivat.

4. Ketone $C_{21}H_{18}O$.

1. **Diphenylnonatretrenon (5), Dicinnamenvinylnketon** $CO(CH:CH:CH:CH:CH:CH)_2$. *B.* Aus Zimmtaldehyd, Aceton und Natronlauge oder besser durch Versetzen einer Lösung von 7 Thln. Methylcinnamenvinylnketon $C_{12}H_{12}O$ und 5,2 Thln. Zimmtaldehyd in 150 Thln. absoluten Alkohols mit 200 Thln. Wasser und dann mit 20 Thln. Natronlauge (von 10%) (DIENL, EINHORN, *B.* 18, 2325). $2C_6H_5.CH:CH.CHO + CO(CH_3)_2 = C_{12}H_{12}O + C_6H_5.CH:CH.CHO + H_2O = C_{21}H_{18}O + 2H_2O$. — Goldgelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Nitrocinnamenylvinylketon $C_{21}H_{17}NO_3 = C_6H_5 \cdot C_4H_4 \cdot CO \cdot C_4H_4 \cdot C_6H_4(NO_2)$.

a. *o*-Nitroderivat. *B.* Beim Versetzen einer Lösung gleicher Theile *o*-Nitrozimmtaldehyd und Methylcinnamenylvinylketon $C_{12}H_{12}O$ in der 20fachen Menge absoluten Alkohols mit Natronlauge (von 2%) bis zur alkalischen Reaktion (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2329). — Goldgelbe Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 136,5°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Aceton und Benzol.

b. *p*-Nitroderivat. Aus *p*-Nitrozimmtaldehyd, Aceton und Natronlauge (s. Methyl-*p*-Nitrocinnamenylvinylketon S. 172) (EINHORN, GEURENBECK, *A.* 253, 355). Entsteht auch aus Methyl-*p*-Nitrocinnamenylvinylketon und Natronlauge (E., G.). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 216—218°. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, leicht löslich in Eisessig.

***o*-Dinitrocinnamenylvinylketon** $C_{21}H_{16}N_2O_6 = CO(C_4H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus *o*-Nitrozimmtaldehyd, Aceton und Natronlauge (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2328). — *D.* Siehe Methylcinnamenylvinylketon (S. 172). — Gelbe Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 203,5°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heißem Eisessig, in Aceton und $CHCl_3$.

Bis-3,4-Phenyldiolnonatetreon (5) $C_{21}H_{18}O_5 = CO[CH:CH:CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2]$. **Dipiperonylacetone** $C_{23}H_{18}O_5 = CO[CH:CH:CH:CH \cdot C_6H_3 \cdot O_2 \cdot CH_2]_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (4 Thln.) Piperonylakrolein und (5 Thln.) Piperonylacetone in (200 Thln.) Alkohol erst mit Wasser bis zur Trübung; und dann mit (4 Thln.) Natronlauge (von 10%) (SCHOLTZ, *B.* 28, 1193). Man läßt 24 Stunden stehen. — Orange gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 198—199°. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w. Wird durch Vitriolöl intensiv violett gefärbt.

2. 1,2,3-Triphenylpropanon, Benzyl-desoxybenzoïn $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Desoxybenzoïn mit (1 Mol.) Benzylchlorid und (1 Mol.) festem Natron (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1300; JANSSEN, *A.* 250, 132). — Feine, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Außerst schwer löslich in kaltem Alkohol.

Oxim $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5 \cdot C(N.OH) \cdot C_{14}H_{13}$. Silberglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 208° (M., OE.). Ziemlich schwer löslich in verdünntem Alkohol.

Chlorbenzyl-desoxybenzoïn $C_{21}H_{17}ClO = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. a. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Sättigen eines flüssigen Gemenges aus Desoxybenzoïn und Benzaldehyd mit HCl-Gas, in der Kälte (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* 26, 447). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—182°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Aether, Ligroïn und Benzol. Zerfällt bei 190—200° in Benzoylchlorid und Stilben. Konz. heiße Kalilauge spaltet in Benzylidendesoxybenzoïn und HCl. Mit Alkalien, gelöst in schwachem Alkohol, entsteht Benzamaron.

b. β -Derivat. *B.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des α -Derivats (KLAGES, KNOEVENAGEL). Schmelzp.: 145—167°. Zerfällt, in der Hitze, leicht in Stilben und Benzoylchlorid.

c. **Benzyl-*p*-Chlordesoxybenzoïn** $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man trägt in eine Lösung von 0,4 g Natrium in 5 g Alkohol 2 g *p*-Chlordesoxybenzoïn ein, fügt 2,7 g Benzylchlorid hinzu und erwärmt 12 Stunden lang (PETRENKO, *B.* 25, 2241). — Nadeln. Schmelzp.: 138°.

Dibrombenzyl-desoxybenzoïn $C_{21}H_{16}Br_2O = C_6H_5 \cdot CBr(CO \cdot C_6H_5) \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Stehen einer mit (1 Mol.) Brom und etwas Jod versetzten Lösung von (1 Mol.) Benzylidendesoxybenzoïn in CS_2 (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* 26, 450). — Perlmutterglänzende Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter stürmischer Zersetzung, bei 135°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn.

Nitrobenzyl-desoxybenzoïn $C_{21}H_{17}NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2)$.

a. *o*-Nitroderivat. *B.* Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und *o*-Nitrobenzylchlorid (BUDDEBERG, *B.* 23, 2071). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—102°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Eisen (+ Essigsäure) zu Diphenylchinolin $C_{21}H_{15}N$ reducirt.

b. *p*-Nitroderivat. *B.* Analog dem *o*-Nitroderivat (BUDDEBERG). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—112°.

***p*-Aminobenzyl-desoxybenzoïn** $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus *p*-Nitrobenzyl-desoxybenzoïn mit alkoholischem $SnCl_2$ und HCl (BUDDEBERG, *B.* 23, 2077). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{21}H_{19}NO \cdot HCl$. Nadelchen.

Benzyl-*p*-Oxydesoxybenzoïnmethylläther $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5.CO.CH(CH_2.C_6H_5).C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von *p*-Oxydesoxybenzoïnmethylläther mit Natriumäthylat und Benzylchlorid (NEY, *B.* 21, 2451). — Schmelzp.: 99—100°.

5. Ketone $C_{23}H_{22}O$.

1. **2,3-Diphenyl-1³,1⁴-Dimethoxypropanon, Benzylbenzyl-*o*-Xylylketon** $C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5).CO.C_6H_5(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzyl-*o*-Xylylketon mit Benzylchlorid und Natriumäthylat (WEGE, *B.* 24, 3541). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 75°.

2. **Benzylbenzyl-*m*-Xylylketon** $C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5).CO.C_6H_5(CH_3)_2$. Dickes Öl. Siedep.: 365—375° (WEGE, *B.* 24, 3541).

3. **Benzylbenzyl-*p*-Xylylketon** $C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5).CO.C_6H_5(CH_3)_2$. Kleine Kristalle. Schmelzp.: 60,5°; Siedep.: 370—380° (WEGE, *B.* 24, 3542).

4. **1,2-Bismethoxyphenyl-3-Phenylpropanon, Benzyl-desoxytoluol** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_2.C_6H_5).CO.C_6H_5.CH_3$. *B.* Aus *p*-Desoxytoluol, Natriumäthylat und Benzylchlorid (STIERLIN, *B.* 22, 383). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

M. Ketone $C_nH_{2n-26}O$.

1. **Benzylidenacenaphtenon** $C_{19}H_{12}O = C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ \dot{C} \end{array} \right\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Acenaphtenon und Benzaldehyd mit etwas Natronlauge (GRAEBE, JEQUIER, *A.* 290, 204). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Oxim $C_{19}H_{13}NO = C_{19}H_{12}:N.OH$. Schmelzp.: 48° (GR., J.).

2. **Phenyldihydroanthrenon** $C_{20}H_{14}O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH(C_6H_5) \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$.

Phenylloxanthranol $C_{20}H_{14}O_2 = CO \left\langle \begin{array}{l} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array} \right\rangle C(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenylanthranol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(C_6H_5) \\ C(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (BAEYER, *A.* 202, 58).

Man fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in heissem Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Das gefällte Phenyloxanthranol wird aus Eisessig umkristallisiert. — Spitze, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv purpurrother Farbe. Wird, beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure, zu Phenylanthranol reduziert.

Acetat $C_{22}H_{16}O_3 = C_{20}H_{13}(C_2H_3O)_2$. Kristalle. Schmelzp.: 194—196° (BAEYER).

Benzolderivat $C_{26}H_{18}O$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von Phenyloxanthranol in Vitriolöl mit Benzol und Fällen mit Wasser (BAEYER). — Kristalle (aus Benzol und Alkohol).

Tetramethyldiaminophenylloxanthranol s. Säuren $C_{20}H_{16}O_3$ Bd. II, S. 1723.

Oxyphenylloxanthranol $C_{20}H_{14}O_3 = CO \left\langle \begin{array}{l} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array} \right\rangle C \left\langle \begin{array}{l} OH \\ C_6H_4.OH \end{array} \right\rangle$. *B.* Bei der Oxydation von Oxyphenylanthranol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH) \\ C.C_6H_4(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (PECHMANN, *B.* 13, 1617). — Gelbliche Kristalle. Erweicht bei 175° und schmilzt unter Bräunung bei 194°. Die Lösung in Alkalien ist gelb, jene in Vitriolöl intensiv rothviolett. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Anthrachinon.

Acetat $C_{22}H_{16}O_4 = CO(C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_4.C_2H_3O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 207° (PECHMANN).

Phenolphthalideïn, Dioxyphenylloxanthranol $C_{20}H_{14}O_4 = CO \left\langle \begin{array}{l} C_6H_4 \\ C_6H_3(OH) \end{array} \right\rangle C(OH).C_6H_4(OH)$. *B.* Phenolphthalidin $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(C_6H_4.OH) \\ C(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_3(OH)$ wird durch Oxydation, in saurer oder alkalischer Lösung, in Phenolphthalideïn übergeführt. $C_{20}H_{14}O_3 + O = C_{20}H_{14}O_4$ (BAEYER, *A.* 202, 100). — *D.* Das aus 20 Thln. Phenolphthalin bereitete Phenolphthalidin

löst man in verdünnter Natronlauge, setzt K_2MnO_4 hinzu (gebildet durch Zusatz von Alkohol zu einer alkalischen Lösung von 24 Thln. $KMnO_4$), zerstört nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen das überschüssige Kaliummanganat durch Alkohol und fällt die filtrirte Lösung mit verdünnter H_2SO_4 . Der Niederschlag wird erst aus Essigsäure und dann aus (fünf Thln.) Alkohol umkrystallisirt (unter Zusatz von Thierkohle). — Farblose Blättchen (aus Alkohol); kleine, monokline (Grohn, A. 202, 102) Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 212°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 . Löst sich in Alkalien mit schwach gelblicher, in Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Die Lösung in Vitriolöl zeigt drei charakteristische Absorptionstreifen (empfindliche Reaktion auf Phenolphthalidein). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Oxyanthrachinon und Phtalsäure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird durch Zinkstaub und Natronlauge sehr leicht zu Phenolphthalidin reducirt. Beim Schmelzen mit Kali wird Dioxybenzophenon gebildet. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$.

Verbindung mit Phenol. D. Man bringt Phenol in die Lösung von Phenolphthalidein in Vitriolöl und fällt mit Wasser (BAEYER). — Ziegelrothes, amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol mit rothgelber Farbe; unlöslich in Benzol, CS_2 , $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe. Erhitzt man 1 Thl. der Verbindung mit 10 Thln. wässrigem Ammoniak und 10 Thln. Alkohol 6 Stunden lang auf 150 bis 160° und verdampft die Lösung, so krystallisiren hellgelbe Nadeln der

Verbindung $C_{20}H_{15}NO_3$. Dieselbe schmilzt bei 200°; ist in Alkohol und Aceton leicht löslich, sehr schwer in $CHCl_3$, CS_2 , Benzol. Löst sich in Alkalien farblos, in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Phenolphthalideinchlorid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2 = CO \left\langle \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_3Cl \end{matrix} \right\rangle C(OH) \cdot C_6H_4Cl$. B. Beim Erhitzen von Phenolphthalidein mit (5 Thln.) PCl_5 auf 120—125° (BAEYER). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und in warmem Alkohol. Wird durch Kochen mit Kali nicht verändert. Essigsäureanhydrid wirkt bei 180—200° nicht ein. Löst sich unersetzt in warmem Vitriolöl.

Phenolphthalideindiacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. D. Durch einstündiges Kochen von (1 Thl.) Phenolphthalidein mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 109°. Sehr leicht löslich in Aceton, Aether, $CHCl_3$, Benzol; ziemlich leicht in Alkohol, CS_2 und Eisessig.

Tetrabromphenolphthalidein $C_{30}H_{10}Br_4O_4$. D. Durch Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) Phenolphthalidein in (5 Thln.) kochendem Alkohol mit (2 Thln.) Brom; durch Stehenlassen einer Lösung von (2 Thln.) Tetrabromphenolphthalidin in verdünnter Natronlauge mit einer Lösung von K_2MnO_4 (dargestellt aus 3,5 Thln. $KMnO_4$) (BAEYER, A. 202, 106). — Kleine Krystalle. Schmilzt oberhalb 280°. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol. Wird durch Reduktionsmittel (auch durch alkoholisches Kali) leicht zu Tetrabromphenolphthalidin reducirt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl wird Dibromoxyanthrachinon gebildet. Wässriges Ammoniak wirkt erst über 200° ein und scheidet dann Bromphenol ab. Auf Zusatz von Phenol zur Schwefelsäurelösung des Tetrabromphenolphthalideins entsteht eine Phenolverbindung des Letzteren.

Diacetat $C_{24}H_{14}Br_4O_6 = C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_2O_4$. Farblose Nadeln (aus Aceton). Schmelzpunkt: 182—183° (B.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem Eisessig, Aceton und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

3. Ketone $C_{21}H_{16}O$.

1. **Fluorenylphenyläthanon, Phenoäthylfluoren, Benzylfluorylketon $C_{13}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.** B. Aus Fluoren, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (ПАРКЕ, B. 21, 1341). — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Liefert mit $C_2H_5O \cdot Na$ und Benzylchlorid ein Benzylderivat.

2. **1,2,3-Triphenylpropenon, Benzylidendesoxybenzoïn $C_{21}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5$.** B. Man versetzt 5 g Desoxybenzoïn, gelöst in 25 g Benzaldehyd (1 Vol.) und Alkohol (1 Vol.), bei 0° mit der Lösung von 2 g KOH in 5 cem Wasser (KNÖVENAGEL, WEISSERBER, B. 26, 442). Man kocht mit wenig Alkohol aus, der das Benzylidendesoxybenzoïn auflöst. Beim Eintragen von Chlorbenzylidendesoxybenzoïn in heisse Kalilauge (von 33 $\frac{0}{10}$) (KNÖVENAGEL, KLAGES, B. 26, 449). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Sehr leicht löslich in kaltem CS_2 , Eisessig und Benzol und in heissem Alkohol. Kondensirt sich mit Benzyleyanid und, in Gegenwart von Natriumäthylat, mit Desoxybenzoïn.

Oxim $C_{21}H_{17}NO = C_6H_5.C(:N.OH).C(C_6H_5):CH.C_6H_5$. Seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 208—209° (KNÖVENAGEL, WEISSGERBER). Leicht löslich in Aether, heißem Alkohol und Eisessig.

3. **Methylphenyl(9)-Dihydroanthrenon (10)** $CH_3.C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CH(C_6H_5) \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$.

Methylphenyldihydroanthrenon $C_{21}H_{16}O_2 = CO \left\langle \begin{array}{c} C_6H_4 \\ C_6H_5(CH_3) \end{array} \right\rangle C(OH).C_6H_5$.

a. Methylphenyloxanthranol. *B.* Beim Kochen einer eisessigsuren Lösung von Methylphenylanthranol $CH_3.C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} C(C_6H_5) \\ C(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ (aus Diphenyl-p-Xylylmethan) mit $K_2Cr_2O_7$ (HEMLIAN, *B.* 16, 2366). Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Soda und kristallisiert ihn erst aus Eisessig und dann aus Alkohol um. — Stark perlmutterglänzende, rhombische Täfelchen. Schmelzpz.: 195°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig; unlöslich in kochenden Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit purpurrother Farbe, die beim Erwärmen dunkelviolett wird. Wird, durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, in Methylphenylanthranol zurück verwandelt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel.

b. 6-Methylphenyloxanthranol ($CO = 10$). *B.* Beim Kochen von Methylphenylanthranol [aus 4-Methyltriphenylmethancarbonsäure(2)] (*s.* Bd. II, S. 1482) mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (HEMLIAN, *B.* 19, 3065). — GroÙe Prismen (aus Eisessig). Schmelzpz.: 213°.

4. **Keton(?)** $C_{21}H_{16}O$. *B.* Bei der Destillation von $\alpha\beta$ -Dibenzoyltyrol (resp. Triphenylcrotonlaktone) im Vakuum (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 685). $C_{22}H_{16}O_2 = C_{21}H_{16}O + CO$. — Gelblichgrüne, monokline (TUTTON, *Soc.* 57, 745) Tafeln (aus Aether). Schmelzpz.: 92—93°. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Liefert, mit Alkohol und Natrium, einen Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{18}$.

N. Ketone $C_nH_{2n-8}O$.

I. Ketone $C_{21}H_{14}O$.

1. $\alpha\beta$ -**Dinaphtylketon** ($C_{10}H_7$)₂.CO. *B.* Beim Erhitzen von α -Naphthoësäure mit Naphtalin und P_2O_5 auf 200—220° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 544); beim Behandeln eines Gemenges von α -Naphthoylchlorid $C_{10}H_7.COCl$ und Naphtalin mit Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1241); beim Erhitzen von β -Naphthoylchlorid mit Quecksilbernaphtyl auf 170—180° (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1248). — Spießige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 135°. Unzersetz flüchtig. Löslich in 77 Thln. absoluten Alkohols bei 14°; leichter löslich in kochendem Aether, leicht in Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350°, in Naphtalin, α - und β -Naphthoësäure.

2. $\beta\beta$ -**Dinaphtylketon** ($C_{10}H_7$)₂CO. *B.* Entsteht, in zwei isomeren Formen, beim Erhitzen von β -Naphthoësäure mit Naphtalin und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 545), oder durch Erhitzen von Naphtalin mit β -Naphthoylchlorid und Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1242). Man trennt beide Formen durch Krystallisation aus Aether + $CHCl_3$; zuerst krystallisieren Nadeln (Schmelzpz.: 125,5°).

a. Nadeln. Schmelzpz.: 125,5°. Unzersetz flüchtig. Löslich in 267 Thln. absoluten Alkohols bei 19°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in Naphtalin und β -Naphthoësäure (G., M., *B.* 6, 1249).

b. Blätter. Wird in den angeführten Reaktionen nur in kleiner Menge gebildet. Entsteht in größerer Menge bei der Destillation von β -Calciumnaphtoat $(C_{10}H_7.CO_2)_2Ca$ (HAUSMANN, *B.* 9, 1515). — Seidenglänzende Blättchen. Schmelzpz.: 164—164,5° (HAUSMANN). Löslich in 1250 Thln. absoluten Alkohols bei 19°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in Naphtalin und β -Naphthoësäure.

Ein bei 140° schmelzendes Dinaphtylketon entsteht bei der Destillation einer Mischung von β -Kaliumsulfonaphtalat $C_{10}H_7.SO_3K$ und Monokaliumoxalat (GIUSSEPPÉ, *B.* 6, 546).

Dinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{12}O_2 = CO \left\langle \begin{array}{c} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{array} \right\rangle O$. a. α -Dinaphtylenketonoxyd, α -Dinaphtoxanthon. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Aethylnaphtylcarbonat (BENDER, *B.* 13, 702; 19, 2266). $2C_6H_5O.CO_2.C_{10}H_7 = C_{21}H_{12}O_2 + CO_2 + 2C_6H_5.OH$. Bei der Destillation von α -Naphtolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 25, 1641). — Feine, schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 240°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. Wird von wässriger Kalilauge bei 280° nicht angegriffen. Wird durch Schmelzen mit KOH langsam in CO_2 und α -Naphtol zerlegt. Die hellgelbe Lösung in Vitriolöl fluorescirt grünlich.

b. β -Dinaphtylenketonoxyd. *B.* Man trägt 15 g CrO_3 (gelöst in 100 g Eisessig) allmählich in die siedende Lösung von 10 g Aethylidendi- β -Naphtylenoxyd $CH_2 \langle \begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{smallmatrix} \rangle O$ in 150 g Eisessig ein und kocht noch 10 Min. lang (CLAUS, RUPPEL, *J. pr.* [2] 41, 49). — Silberglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 149°. Sublimiert in Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird durch Reduktionsmittel in Methylendinaphtylenoxyd $C_{21}H_{14}O$ umgewandelt. Mit HJ entsteht bei 180° Dinaphtylmethan.

Dibromdinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{10}Br_2O_2$. *B.* Beim Kochen einer Eisessiglösung von β -Dinaphtylenketonoxyd mit Brom (CLAUS, RUPPEL, *J. pr.* [2] 41, 51). — Metallglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Aether und Aceton.

Dinitrodinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{10}(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von β -Dinaphtylenketonoxyd in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (CLAUS, RUPPEL). — Blättchen (aus Nitrobenzol + Alkohol). Schmelzp.: 275°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Dinaphtylenketonoxyddisulfonsäure $C_{21}H_{12}SO_5$. *B.* Beim Erwärmen von β -Dinaphtylenketonoxyd mit Vitriolöl (CLAUS, RUPPEL). — Ba.A + H_2O . Leicht löslich in Wasser.

c. γ -Dinaphtylenketonoxyd, γ -Dinaphtoxanthon. *B.* Bei der Destillation von γ -Naphtolcarbonsäure (Schmelzp.: 216°) mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 25, 1642). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 241°. Leicht löslich in heißem Eisessig. Die braungelbe Lösung in Vitriolöl fluorescirt nicht.

3. *Diphenylindon.* *B.* Entsteht, neben Triphenylakrylsäure, beim Erhitzen von Phenylessigsäuremethylester mit Diphenyldichlormethan ($C_6H_5)_2CCl_2$ auf 215° (V. MEYER, *B.* 28, 2787). — Dunkel orangerothe Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 150—151°. Löst sich in Vitriolöl mit smaragdgrüner Farbe.

Keton $C_{21}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CS) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Keton $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO$. $CH_2 \cdot C_6H_5$, Natriumäthylat und $CSCl_2$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1340). — Gelbe, krystallinische Flocken (aus $CHCl_3$). Schmilzt oberhalb 320°. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv grüner Farbe.

2. Ketone $C_{24}H_{20}O$.

1. *2, 3, 4-Triphenyl-1-Cyclohexanon (6)* $C_6H_5 \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} CH_2, CO \\ CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle CH$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 1 Thl. Benzylidenacetessigester und 1 Thl. Desoxybenzoïn mit (etwas mehr als 2 Mol.) alkoholischer Kalilauge (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 70). Beim Kochen des isomeren Ketons (s. u.) mit Alkohol und einigen Tropfen Kalilauge (KN., V.). Bei mehrstündigem Kochen von 5 g Desoxybenzoïnbenzylidenacetylaceton mit 2 g KOH, gelöst in 50 ccm Wasser, und 20 ccm Alkohol (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 91). — Glänzende Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Destilliren mit $ZnCl_2$ entsteht 1,2,3-Triphenylbenzol. Wird beim Kochen mit $KMnO_4$ nicht zersetzt.

Oxim $C_{24}H_{20} \cdot N.OH$. Schmelzp.: 209° (KN., V.).

Dibromderivat $C_{24}H_{18}Br_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylcyclohexanon, gelöst in Eisessig, mit (2 Mol.) Brom (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 73). — Schmelzp.: 175°.

2. *Iso-2, 3, 4-Triphenyl-1-Cyclohexanon (6)*. *B.* Bei 20 Minuten langem Kochen von (1 Mol.) Benzylidenacetessigester und (1 Mol.) Desoxybenzoïn mit (etwas mehr als 2 Mol.) alkoholischer Kalilauge (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 69). Bei mehrstündigem Kochen von 3,4,5-Triphenyl-6-Carboxäthyl- Δ_2 -Keto-R-Hexen mit nicht ganz 2 Mol. alkoholischer Kalilauge (KN., V.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 . Beim Destilliren mit $ZnCl_2$ entsteht 1,2,3-Triphenylbenzol. Wird beim Kochen mit $KMnO_4$ zersetzt.

Oxim $C_{24}H_{21}NO = C_{24}H_{20} \cdot N.OH$. Schmelzp.: 120° (KN., V.) Unlöslich in verd. Kalilauge.

Dibromderivat $C_{24}H_{18}Br_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Isotriphenylcyclohexanon, gelöst in Eisessig, mit (2 Mol.) Brom (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 73). — Schmelzp.: 175°.

3. *1, 2, 3-Triphenyl-3-Cyclohexanon (5)* $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \cdot \begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 - CO - CH \end{smallmatrix}$.

Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol, Triphenylcyclohexenolon $C_{24}H_{20}O_2 = \begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CH \end{smallmatrix}$.

CO — CH
 $(C_6H_5)_2C(OH, C_6H_5)_2 \cdot \dot{C} \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 3–4stündigem Erhitzen auf höchstens 110° von 15 g Benzoin mit 5 g Aceton (oder Benzalaceton, Mesitylen), 30 g Alkohol, 2 g Wasser und 1 g KCN (SMITH, *B.* 26, 66; vgl. JAPP, RASCHEN, *Soc.* 57, 783). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 248° Unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des Triphenylphenols $C_{24}H_{18}O$.

Oxim $C_{24}H_{21}NO_2 = C_{24}H_{20}O:N.OH$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 233 bis 234° (SMITH). Sehr wenig löslich in Ligroin.

3. Phoron des Methyl-p-Tolyketons $C_{27}H_{26}O$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Methyl-p-Tolyketon mit Vitriolöl (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 405). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 168°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

O. Keton $C_nH_{2n-30}O$.

Picylenketon $C_{21}H_{12}O = \beta\text{-}C_{10}H_6 \rangle CO$. *B.* Beim Destillieren von Picechinon oder Picechinoncarbonsäure über Bleiglätte, im Vakuum (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* 284, 66). Entsteht auch durch Destillation von Picensäure über $Ca(OH)_2$ (B., CH.) oder bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. Picensäure $C_{21}H_{14}O_2$ mit 200 Thln. Vitriolöl (B., CH., *A.* 284, 74). Das Destillationsprodukt des Picechinons über PbO wird in siedendem Nylol gelöst. Man filtriert, nach dem Erkalten, das auskristallisierte Pice ab, verdunstet das Filtrat zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit $CHCl_3$. Aus der $CHCl_3$ -Lösung scheidet sich Picehydrür aus, gelöst bleibt Picylenketon. — Goldgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 185,5°. Leicht löslich in heißem Benzol. Sublimiert nicht unzersetzt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Picensäure. Phenylhydrazin wirkt bloß reducierend.

P. Ketone $C_nH_{2n-32}O$.

1. Keton $C_{24}H_{16}O$.

Verbindung $C_{24}H_{13}Br_3O$ s. Biacenaphtylidenon.

2. Bisphenophenylmethanon, Diphenylphenylketon, Diphenylbenzophenon $C_{26}H_{18}O = (C_6H_5, C_6H_4)_2CO$. *B.* Beim Kochen von Bisphenophenylmethan $(C_6H_5, C_6H_4)_2CH_2$ mit Chromsäuregemisch (WEILER, *B.* 7, 1189). Beim allmählichen Ubergießen von 150 g $AlCl_3 + 250$ g CS_2 mit einem Gemisch aus 150 g Biphenyl, 100 g $COCl_2$ und 200 g CS_2 (ADAM, *A. ch.* [6] 15, 258). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 226° (W.); 229° (A.). Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und $CHCl_3$, sehr schwer in Alkohol und Ligroin. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzol und p-Phenylbenzoesäure.

3. Ketone $C_{26}H_{20}O$.

1. α -Benzpinakolin $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5 = \begin{matrix} (C_6H_5)_2 \cdot C \\ (C_6H_5)_2 \cdot C \end{matrix} \rangle O (?)$. *B.* Entsteht, neben β -Benzpinakolin, beim Behandeln von Benzpinakon $(C_6H_5)_2C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ mit Zink und Salzsäure (ZINCKE, THÜRNER, *B.* 11, 68); neben Benzpinakon, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (ZINCKE, THÜRNER, *B.* 11, 1396). Entsteht beim Eintragen von Acetylchlorid (4,2 g) in eine, mit Zinkstaub versetzte, ätherische Lösung von (10 g) Benzophenon (PAAL, *B.* 17, 911). Bei der Oxydation von Tetraphenyläthylen $(C_6H_5)_4C_2$ mit Chromsäuregemisch (BEHR, *B.* 5, 277). — *D.* Aus Benzophenon. Man erhitzt das rohe Pinakolin auf 190–200° entfernt, durch Ligroin, die Spaltungsprodukte des Pinakons (Benzophenon und Benzhydröl) und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Um α - und β -Benzpinakolin zu trennen, löst man das Gemisch in kochendem Eisessig; beim Erkalten krysalisiert das α -Derivat aus (DELAURE, *Privatmitth.*). — Nadeln. Schmelzp.: 204–205°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol, CS_2 , $CHCl_3$, weniger leicht in Aether. Bleibt beim Erhitzen auf 350° unverändert. Wird in CrO_3 und Essigsäure zu Benzophenon oxydiert. Geht, beim Behandeln mit Acetylchlorid sehr, leicht in β -Benzpinakolin über, ebenso beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°. Wird durch Kalilauge nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Mit Fuselöl und Natrium

entsteht ein Körper C₅₂H₄₂O (s. u.). Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350—380° entstehen Benzoësäure und C₁₃H₁₀ (s. Bd. II, S. 247).

Verbindung C₅₂H₄₂O = $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{O}$. B. Beim Eintragen von 5 g Natrium in eine siedende Lösung von 12 g α-Benzpinakolin in 100 g Fuselöl (DELAURE, *Privatmitth.*). — Krystallisiert aus Benzol, mit 2 Mol. C₆H₆, in monoklinen (FRANCK) Tafeln, die rasch verwittern. Schmelzp.: 208°. Bei längerem Kochen mit salpetersäurehaltigem Eisessig entsteht β-Benzpinakolin. Durch Kochen mit Acetylchlorid folgt Spaltung in β-Benzpinakolin und Tetraphenyläthan.

2. **β-Benzpinakolin** $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{C} \cdot \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{O} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (?). B. Beim Behandeln von Benzpinakon mit Benzoylchlorid (LINNEMANN, A. 133, 28) oder mit Acetylchlorid (THÖRNER, ZINCKE, B. 10, 1475). Beim Erhitzen von Benzpinakon mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf 200° (THÖRNER, ZINCKE). Entsteht, neben α-Benzpinakolin, beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, ZINCKE, B. 11, 65). Beim Eintragen von (18 Thln.) Acetylchlorid in eine, mit Zinkstaub versetzte, ätherische Lösung von (10 Thln.) Benzophenon (PAAL, B. 17, 911). α-Benzpinakolin geht, beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, leicht in β-Benzpinakolin über (THÖRNER, ZINCKE). Ebenso durch mineralisäurehaltige Essigsäure. Beim Behandeln von Tetraphenyläthylen mit KMnO₄ (+ Essigsäure) (DELAURE, *Privatmitth.*). — D. Man setzt zur Lösung von 1 Thl. Benzpinakon in 14 Thln. kochendem Eisessig tropfenweise ¼ Volumen ranchender Salzsäure hinzu, fällt dann mit dem gleichen oder 1½ fachen Volumen Wasser und filtrirt nach einstündigem Stehen (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 429). — Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178—179° (TH., Z.), 181° (ZAGUMENNY). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, CS₂, CHCl₃, weniger leicht in Aether, fast gar nicht in Lignoïn. Giebt, bei der Oxydation mit CrO₃ und Essigsäure, Triphenylcarbinol und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° werden Benzoësäure und Triphenylmethan gebildet. C₉H₉O₂ + H₂O = C₇H₇O₂ + C₁₉H₁₆. Die Zersetzung erfolgt quantitativ beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (ZAGUMENNY). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht der Kohlenwasserstoff C₂₆H₂₂. Wird von Zinkäthyl zu β-Benzpinakolinalkohol C₂₆H₂₂O reducirt. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Benzpinakonäther C₂₆H₂₀O = $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{C} \cdot \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{O}$ siehe Benzhydrol Bd. II, S. 1078.

Benzoyldioxytriphenylmethan C₂₆H₂₀O₃ = C₆H₅·CO·C(C₆H₄·OH)₂·C₆H₅. Aus 27 g Chlorobenzil C₆H₅·CO·CCl₂·C₆H₅, (2 Mol.) Phenol und (4 g) ZnCl₂ (KEMPINSKI, *Bl.* [3] 7, 609). — Rothles Pulver. Unlöslich in Lignoïn, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. Ketone C₂₇H₂₂O.

1. **1-Phenophenyl-2,3-Diphenylpropanon (1), Benzylidiphenylbenzylketon** C₆H₅·C₆H₄·CO·CH(CH₂·C₆H₅)₂·C₆H₅. B. Aus Biphenylbenzylketon C₆H₅·C₆H₄·CO·CH₂·C₆H₅, C₂H₅·ONa und Benzylchlorid (PÄPCKE, B. 21, 1339). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Oxim C₂₇H₂₃NO = C₁₂H₉·C(N.OH)·C₁₄H₁₃. Feine Nadeln. Schmelzp.: 175° (PÄPCKE). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

2. **Dibenzylacenaphthylketon** C₁₂H₉·CO·CH(C₆H₅)·CH₂·C₆H₅. B. Aus Benzylacenaphthylketon C₁₂H₉·CO·CH₂·C₆H₅, Benzylchlorid und C₂H₅·ONa (PÄPCKE, B. 21, 1343). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°.

4. Ketone C₂₈H₂₆O.

1. **α-Phenyltolylpinakolin** $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{C} \cdot \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{O}$ (?). B. Entsteht, neben dem

isomeren β-Pinakolin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Phenyltolylketon mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, A. 189, 104). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol mit ZnCl₂ oder HCl (THÖRNER, ZINCKE, B. 11, 71). C₁₄H₁₂O + C₁₄H₁₄O = C₂₈H₂₄O + H₂O. Beim Stehenlassen einer alkoholischen, mit etwas HCl versetzten, Lösung von Phenyltolylpinakon (THÖRNER, ZINCKE, B. 10, 1477). — D. In ein Gemisch von Zink und konzentrierter Salzsäure gießt man die Lösung von je 10 g p-Phenyltolylketon in 500 ccm Alkohol (von 75°/o), erhitzt rasch zum Kochen, hält 2½—3 Stunden im Kochen und filtrirt das α-Pinakolin ab. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das ursprüngliche Filtrat giebt, bei weiterem

Kochen mit Zn und HCl, noch etwas β -Pinakolin (THÖRNER). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzpt.: 214—215°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in CHCl_3 , CS_2 , Toluol, kochendem Eisessig, ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Aether. Geht, beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 100°, mit konzentrierter HCl auf 150°, und mit Eisessig auf 170°, in das β -Pinakolin über. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, nur p-Phenyltolylketon. Mit HJ und Phosphor entsteht der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{28}\text{H}_{26}$. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk, einen bei 186—187° schmelzenden Körper.

2. β -Phenyltolylpinakolin $(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Siehe α -Phenyltolylpinakolin; dieser Körper geht sehr leicht (durch Acetylchlorid, HCl...) in die β -Modifikation über. Phenyltolylpinakon $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ wird von Acetylchlorid und Benzoylchlorid sehr leicht in β -Pinakolin übergeführt (THÖRNER, ZINCKE, B. 10, 1477). — D. Je 10 g p-Phenyltolylketon werden mit einer zur völligen Lösung nicht genügenden Menge kochenden Alkohols (von 90%) versetzt, Zink und konzentrierte Salzsäure hinzugegeben und 4—5 Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene p-Pinakolin wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert (THÖRNER, A. 189, 110). — Kleine, quadratische Tafeln. Schmelzpt.: 136—137°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in CHCl_3 , CS_2 , Toluol, heißem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Benzoesäure und Phenyliditolylessigsäure $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf 220° entsteht der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{28}\text{H}_{26}$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300°, in Benzoesäure und Phenyliditolylmethan $\text{C}_{21}\text{H}_{20}$.

α -Phenyltolylpinakolin geht leicht in β -Pinakolin über, eine Ueberführung von β -Pinakolin in α -Pinakolin ist aber bis jetzt nicht gelungen.

5. Bisdimethoxydiphenyläthanon, p-Phenylxylylpinakolin $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2$. B. Beim Behandeln von Phenyl-p-Xylylketon mit Zink und Salzsäure (ELBS, J. pr. [2] 35, 477). — Kleine Prismen (aus Ligroin). Schmelzpt.: 146°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 320°, Phenyl-p-Dixylylmethan $\text{C}_{23}\text{H}_{24}$.

Q. Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n-34}\text{O}$ bis $\text{C}_n\text{H}_{2n-44}\text{O}$.

1. Dinaphtylenbutanon, Biacenaphtylydenon $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_{10}\text{H}_6$.

B. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Acenaphten mit etwas Natronlauge (GRAEBE, JEQUIER, A. 290, 202). — Gelbe Nadeln (aus CHCl_3). Schmelzpunkt: 162° (kor.). Fast unlöslich in Alkohol. Mit überschüssigem Brom entsteht der Körper $\text{C}_24\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}$.

Brombiacenaphtylydenondibromid $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}$. B. Beim Versetzen einer Lösung von Biacenaphtylydenon in CHCl_3 mit überschüssigem Brom (GRAEBE, JEQUIER, A. 290, 203). — Schmilzt gegen 280° unter Zersetzung.

2. Benzoylphenylendiphenylmethan $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. B. Beim Behandeln von Kaliumtriphenylmethan (in Gegenwart von Benzol) mit Benzoylchlorid (HANRIOT, SAINT-PIERRE, Bl. [3] 1, 779). — Kleine Krystalle (aus Aceton). Schmelzpt.: 172°. Wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

3. Ketone $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$.

1. Dibenzylfluorylketon $\text{C}_{13}\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Benzylfluorylketon $\text{C}_{13}\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Benzylchlorid und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Na}$ (ПАРСКЕ, B. 21, 1342). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 149—150°. Äußerst schwer löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

2. Bisphenomethyldihydroanthrenon, Dibenzylanthron $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$. B. Durch einstündiges Erhitzen von (1 Thl.) Anthranol $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ (s. Bd. II, S. 902) mit (1 Thl.) Kali, (5 Thln.) Wasser und (12 Thln.) Benzylchlorid (HALLGARTEN, B. 21, 2509). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzpt.: 217°. Unlöslich in Ligroin. Schwer löslich in Benzol.

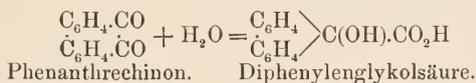
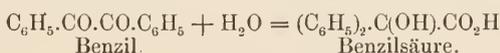
4. Phenylnaphtylpinakolin $C_{24}H_{24}O = (\alpha-C_{10}H_7)_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl- α -Naphtylketon mit Zink und alkoholischer Salzsäure (ELBS, [2] 35, 505). — Kleine Körner (aus Aetheralkohol). Schmilzt gegen 130° . Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Aceton, weniger in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzaldehyd und Phenyldinaphtylcarbinol.

VII. Diketone und Oxydiketone.

Die beiden Carbonylgruppen in den Diketonen können an Alkyle: $R \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} R$ gebunden oder unter sich verbunden sein: $R \cdot CO \cdot CO \cdot R$. Eine solche Bildungsweise ist in einigen Chinonen (Phinanthrenchinon, β -Naphtochinon) nachgewiesen, und ist daher die Bezeichnung derselben als Chinone eine ungenaue.

Diketone (und Ketonsäuren) von der Formel $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ entstehen beim Behandeln eines Gemisches aus Ketonen $R \cdot CO \cdot CH_3$ und Säureestern mit alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* 20, 655). $C_6H_5 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_5ONa = C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)(ONa) + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot C(ONa) : CH \cdot CO \cdot CH_3 + 2C_2H_5 \cdot OH$ und $C_6H_5 \cdot C(ONa) : CH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + NaOH$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_5 \cdot OH$.

Beim Erhitzen mit konzentriertem Alkali nehmen die Diketone 1 Mol. Wasser auf und bilden Säuren. Hierbei tritt aber eine molekulare Umlagerung ein, indem beide aromatische Kerne an dasselbe (mit OH verbundene) Kohlenstoffatom gehen.



o-Diketone verbinden sich leicht mit *o*-Diaminen zu Chinoxalinen. $R \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} +$

$R_1(NH_2)_2 = R \begin{matrix} \diagup C : N \\ \diagdown C : N \end{matrix} R_1 + 2H_2O$. Versetzt man eine heisse alkoholische Lösung eines *o*-Diketons (Benzil, Phenanthrenchinon u. s. w.), bei möglichstem Luftabschluss, mit einem Tropfen Natronlauge, so tritt eine dunkelrothe, bei konzentrierten Lösungen fast schwarze Färbung ein, die beim Schütteln mit Luft verschwindet (BAMBERGER, *B.* 18, 865, 1932).

Azodiketone siehe Azokörper.

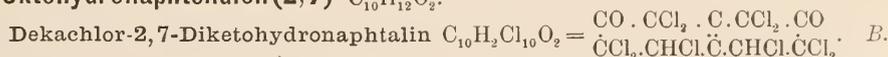
Hydrazodiketone siehe Hydrazokörper.

A. Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$ bis $C_nH_{2n-8}O_2$.

Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$ s. Bd. I, S. 1023.

1. Verbindungen $C_7H_3Cl_3O_2$ und $C_7H_3Br_3O_2$ s. Bd. II, S. 959.

2. Oktohydronaphtendion(2,7) $C_{10}H_{12}O_2$.



Man leitet 2—3 Tage lang einen langsamen Strom von Chlor in eine Lösung von (1 Thl.) 2,7-Dioxynaphtalin in (10 Thln.) Essigsäure und lässt die mit Chlor gesättigte Lösung, im verschlossenen Gefäße, 8 Tage lang stehen (CLAUSIUS, *B.* 23, 527). — Oktaëder (aus Aether + Ligroin). Schmilzt, unter heftiger Zersetzung, bei 200° . Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin. Wird von $SnCl_2$ zu Tetrachlor-2,7-Dioxynaphtalin reducirt.

3. Tetramethyliretol $C_{11}H_{16}O_4$ s. Bd. II, S. 1031.

Dihydrotetramethyliretol $C_{11}H_{18}O_4$ s. Bd. II, S. 1031.

B. Diketone $C_nH_{2n-10}O_2$.

Bei kurzer Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Chloriden (der Säuren $C_nH_{2n}O_2$) entstehen zunächst Diketone (BAUM, V. MEYER, B. 28, 3213). Bei längerem Erhitzen wird aber ein Säureradikal abgespalten, und es resultieren Ketone $C_nH_{2n-8}O$.

1,2-Diketone $R.CO.CO.R'$ entstehen durch Destillation der Isonitrosoketone $R.CO.C(N.OH).R_1$ mit verdünnten Säuren (PECHMANN, MÜLLER, B. 21, 2119). $CH_3.C(N.OH).CO.C_6H_5 + H_2O = CH_3.CO.CO.C_6H_5 + NH_3O$ und beim Erwärmen derselben mit Isoamylnitrit (MANASSE, B. 21, 2176). $C_6H_5.CO.C(N.OH).CH_3 + C_6H_{11}O.NO = C_6H_5.CO.CO.CH_3 + C_6H_{11}.OH + N_2O$.

Dioxime der Diketone $R.CO.CO.CH_3$ entstehen beim Behandeln von Kohlenwasserstoffen $R.CH:CH.CH_3$ mit salpetriger Säure.

Beim Aufbewahren einer Lösung der 1,2-Diketone in feuchtem Aether erfolgt Spaltung in aromatische Säure und Fettsäurealdehyd. $CH_3.CO.CO.C_6H_5 + H_2O = CH_3.CHO + C_6H_5.CO_2H$. Alkoholisches Cyankalium bewirkt Spaltung in Fettsäure und (aromatischen) Aldehyd. $CH_3.CO.CO.C_6H_5 + H_2O = CH_3.CO_2H + C_6H_5.CHO$. Diketone verbinden sich mit 1 oder 2 Mol. Hydrazin zu Mono- oder Dihydrzo-Verbindungen.

I. Propyldionphen, Acetylbenzoyl, Methylphenyldiketon $C_9H_8O_2 = CH_3.CO.CO.C_6H_5$.

B. Bei der Destillation von 1 Thl. α -Isonitrosopropiophenon $C_6H_5.CO.C(N.OH).CH_3$ mit 30–35 Thln. Schwefelsäure (von 3%) (PECHMANN, MÜLLER, B. 21, 2119; 22, 2128). Beim Erwärmen von Isonitrosopropiophenon mit ($1\frac{1}{2}$ Mol.) Isoamylnitrit (MANASSE, B. 21, 2176). Beim Destillieren von 1^1 -Isonitrosophenylacetone $C_6H_5.C(N.OH).CO.CH_3$ mit verd. H_2SO_4 (KOLB, A. 291, 286). Bei 1stündigem Stehen eines Gemisches von 300 cem absol. Aether, 88 g Essigäther, 48 g Acetophenon und 10 g Natriumdraht (CLAISEN, A. 291, 51). Man erwärmt $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf dem Wasserbade, löst das, nach dem Erkalten abfiltrirte und mit Aether gewaschene, Produkt in 50 cem Wasser und fällt, unter Kühlung, durch Essigsäure. — Gelbes, stechend riechendes Oel. Siedep.: $216-218^\circ$; $164-165^\circ$ bei 116 mm; spec. Gew. = 1,1041 bei $14^\circ/4^\circ$; 1 Thl. löst sich bei 20° in 380 Thln. Wasser (P., M.). Wird von verd. Natronlauge zu p-Diphenylchimon $C_{18}H_{12}O_2$ kondensirt. Verbindet sich mit Toluylendiamin zu Methylphenyltoluochinoxalin $C_{16}H_{14}N_2$.

Oxim $C_9H_9NO_2$. a. 1^1 -Oxim, 1^1 -Isonitrosophenylacetone $C_6H_5.C(N.OH).CO.CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 26,8 g Phenylacetone in die, unter Kühlung, mit 23 g Isoamylnitrit versetzte Lösung von 4,6 g Natrium in 92 g absol. Alkohol (KOLB, A. 291, 280). Man versetzt, nach 2 Tagen, mit Wasser, extrahirt mehrmals mit wenig Aether, und fällt die wässrige Lösung durch CO_2 . — Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Benzol und Wasser. Beim Kochen mit $NH_3.O.HCl$ und Alkohol entsteht das Dioxim und eine bei $117-118^\circ$ schmelzende Verbindung $C_{27}H_{27}N_3O_7$ (K., A. 291, 293). Spaltet, mit konc. HCl im Rohr bei 100° , Benzoesäure und Acetaldehyd ab. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Methylphenyldiketon. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und absol. Alkohol auf 100° entstehen 2 isomere Methylphenyldiketon-Phenylhydrazine und 2 bei $141-142^\circ$ und bei 143 bis 144° schmelzende Körper. Beim Erhitzen mit Anilin und Essigsäure (+ Alkohol) im Rohr auf 100° entsteht eine, bei 163° schmelzende, Verbindung (K., A. 291, 297).

Benzyläther $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5NO_2.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 62° (KOLB). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., außer in Ligroin.

Acetylderivat $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_5NO_2.C_2H_5O$. Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $61-62^\circ$ (KOLB, A. 291, 284). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. 1^2 -Oxim. Ist auf S. 140 als Nitrosopropiophenon beschrieben. Entsteht auch, neben dem Dioxim, bei 3wöchentlichem Stehen von (3 g) Methylphenyldiketon, mit 1,4 g $NH_3.O.HCl$ und 2,86 g $NaHCO_3$, gelöst in verd. Alkohol (KOLB, A. 291, 292). — Schmelzpunkt: 115° . Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Dioxim $C_9H_9N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben einer Verbindung $C_{27}H_{27}N_3O_7$ (KOLB, A. 291, 292), bei 3stündigem Kochen von 1,6 g Isonitrosophenylacetone, gelöst in 20 g Alkohol, mit der Lösung von 0,7 g $NH_3.O.HCl$ in wenig Wasser. (MÜLLER, PECHMANN, B. 22, 2129). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $239-240^\circ$. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Reduktion mit $Sn + HCl$ entstehen Dimethyldiphenylpyrazin, Dihydrodimethyldiphenylpyrazin und Aminoiminophenylacetone.

Benzyläther $C_6H_6N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OCH_2.C_6H_5).C(N.OH).CH_3$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 0,65 g Isonitrosophenylacetbenzyläther, gelöst in verd. Alkohol, mit 0,3 g $NH_3O.HCl$ und 1 g Natriumacetat (KOLB, *A.* 291, 295). Entsteht, neben dem Dibenzyläther, bei mehrstündigem Erwärmen von (1 Mol.) Methylphenyldiketondioxim mit (2 Mol.) Benzylehlorid, (1 Mol.) Natrium und 20 Thln. absol. Alkohol (K.). Man trennt die beiden Verbindungen durch Krystallisation aus Ligroin, in welchem der Dibenzyläther schwerer löslich ist. — Nadelchen. Schmelzp.: 157—158°.

Dibenzyläther $C_{23}H_{22}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OCH_2.C_6H_5).C(N.OCH_2.C_6H_5).CH_3$. *B.* Entsteht, neben dem Monobenzyläther (s. d.), aus Methylphenyldiketondioxim, Benzylehlorid und Natriumäthylat (KOLB). — Große Nadeln. Schmelzp.: 55—56°.

2. Ketone $C_{10}H_{10}O_2$.

1. **Butyldion ($1^1, 1^2$)phen, Aethylphenyldiketon, Propionylbenzoyl** $C_2H_5.CO.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Destilliren von Isonitrosobutyrophenon $C_9H_9.C(N.OH).CO.C_6H_5$ mit verdünnter Schwefelsäure (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2131). — Dickes Oel. Siedep.: 238 bis 240°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

1. **Butyldion ($1^1, 1^3$)phen, Benzoylacetone** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei zweistündigem Kochen von 50 g Benzoylacetessigester mit 600 Thln. Wasser (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 2239). $CH_3.CO.CH(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_{10}H_{10}O_2 + C_2H_6O + CO_2$. Man lässt völlig erkalten, kocht dann wieder 2 $\frac{1}{2}$ Stunden lang und destillirt hierauf im Dampfstrom. Hierbei geht zunächst Acetophenon und dann (bei 0° erstarrendes) Benzoylacetone über. Das Destillat wird mit einprocentiger Natronlauge behandelt und die von ungelöstem Acetophenon abfiltrirte Lösung, bei 0°, durch CO_2 gefällt (FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2132). Beim Versetzen eines Gemisches aus Aceton und Aethylbenzoat mit alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* 20, 655). Man übergießt alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.) mit (2 Mol.) Aethylacetat und setzt der durch Eis abgekühlten Mischung (1 Mol.) Acetophenon hinzu (BEYER, CLAISEN, *B.* 20, 2180). Das mit Aether verriebene Produkt wird abgesogen, in Wasser gelöst und durch Essigsäure gefällt. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 60—61°. Siedet fast unzersetzt bei 260—262° (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 21, 1150). Spec. Gew. = 1,0899 bei 60° (flüssig), 1,0800 bei 100°; magnet. Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 863. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Soda, unlöslich in $NaHCO_3$. Wird von Eisenchlorid intensiv bordeauxroth gefärbt. Spaltet, beim Erwärmen mit Vitriolöl oder beim Kochen mit Alkalien, Acetophenon ab. Verhält sich vielfach der Acetessigsäure analog. Liefert mit Natrium ein Natriumsalz $C_{10}H_9NaO_2$, aus welchem, durch Jod, Diacetyldibenzoyläthan $C_{20}H_{18}O_4$ hervorgeht. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Alkohol auf 150° entstehen $CH_3.CO.C_6H_5$, Aethylacetat, Aethylbenzoat und Natriumbenzoat. Verbindet sich mit NH_3 zu Benzoylacetamin $C_{10}H_{11}NO$. Verbindet sich mit Hydrazin zu 3,5-Methylphenylpyrazol. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Methylphenylpyrazol $C_{16}H_{14}N_2$. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{10}H_{11}NO_2$. Verbindet sich, unter Wasseraustritt, mit 1 und 2 Mol. Harnstoff oder Thioharnstoff und mit Guanidin. Das Natriumsalz liefert, mit 1 Mol. Acetylchlorid, C-Benzoylacetone $C_{12}H_{12}O_3$, α -Benzoyl- β -Acetoxypropylen $C_{12}H_{12}O_3$ und Benzoylacetone. Liefert, mit 1 Mol. Diazobenzol und überschüssigem Natron, Formazyphenylketone und Benzolazobenzoylacetone; mit 2 Mol. Diazobenzol entstehen Formazyphenylketone und dessen Phenylhydrazon. — $Na.C_{10}H_9O_2$ (CLAISEN, *A.* 277, 189). — $Cu(C_{10}H_9O_2)_2$. Fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von $C_{10}H_{10}O_2$ und Kupferacetat als blassgrüner, krystallinischer Niederschlag aus, der sich ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol löst und aus Benzol in hellgrünen Nadeln krystallisirt (B., CL.). — $Ag.C_{10}H_9O_2$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

α -Benzoylpropenolacetat $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5.CO.CH:C(CH_3)O.CO.CH_3$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von (1 Mol.) Acetylchlorid auf (1 Mol.) Natriumbenzoylacetone (NEF, *A.* 277, 62). Findet sich in der mit verd. Natron behandelten ätherischen Lösung des C-Benzoylacetone $C_{12}H_{12}O_3$ (s. d.) (NEF). Entsteht auch bei 8stündigem Erhitzen auf 170° von 1 Mol. Benzoylacetone mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid (NEF). — Flüssig. Siedet, unter Abspaltung von wenig Essigsäure, bei 170° bei 22 mm. Wird von alkoholischem Natriumäthylat (1 Mol.) glatt in Natriumbenzoylacetone und Essigsäureester zerlegt.

Benzoylacetamin, Benzoylacetoneimid $C_{10}H_{11}NO = C_6H_5.CO.CH_2.C(NH).CH_3$. *B.* Aus Benzoylacetone und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2134; BEYER, CLAISEN, *B.* 20, 2180). $C_{10}H_{10}O_2 + NH_3 = C_{10}H_{11}NO + H_2O$. — Monokline (MUTHMANN, *B.* 20, 2180) Spießse. Schmelzp.: 143°. Destillirt unzersetzt. Löslich

in heißem Wasser. Leicht löslich in kalten, verdünnten Mineralsäuren. Wird, beim Erhitzen mit Säuren rasch, in NH_3 und Benzoylacetone gespalten.

Benzoylacetone-methylimid $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus Benzoylacetone und $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (BEYER, *B.* 24, 1669). — Blättchen (aus Lignoïn). Schmelzp.: 74—75°.

Benzoylacetone-harnstoff $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = \text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \end{array} \right\rangle \text{CO}$. *B.* Beim Erhitzen von 16 g Benzoylacetone mit 15 g Harnstoff auf 150° (EVANS, *J. pr.* [2] 48, 510). Bei monatelangem Stehen einer mit HCl versetzten Lösung von Benzoylacetone und Harnstoff in absol. Alkohol (E.). Bei schwachem Ansäuern einer verd. Lösung von Urimidobenzoylacetone in konc. Kalilauge (E.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 228—229°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, NH_3 und HCl. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{AgNO}_3$. Niederschlag.

Urimidobenzoylacetone $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \right\rangle$. *B.* Entstand einmal bei zweitägigem Stehen einer mit 10 Tropfen konz. HCl versetzten Lösung von 2 g Benzoylacetone und 1 g Harnstoff in möglichst wenig Alkohol (EVANS, *J. pr.* [2] 48, 508). — Schüppchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 191°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und konc. warmer Kalilauge. Beim Ansäuern der verd. Lösung in Kali entsteht Benzoylacetone-harnstoff.

Benzoylacetone-guanidin $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol. Benzoylacetone mit 1 Mol. Guanidincarbone auf 120—130° (EVANS, *J. pr.* [2] 48, 513). Man löst die Schmelze in verd. HCl, fällt mit NH_3 und krystallisiert den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Sandiges Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. HNO_3 erzeugt bei 205° schmelzende Krystalle. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. — $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Mikroskopische Nadeln.

Acetylderivat $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} = \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Körper (aus Benzol). Schmelzp.: 146° (EVANS).

Benzoylacetone-anilid $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoylacetone mit (1 Mol.) Anilin auf 150° (BEYER, *B.* 20, 1770, 2180). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110°. Geht, durch Erwärmen mit Vitriolöl, in Py-4-Phenylchinaldin $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$ über.

Benzoylacetone-p-Anisidid $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_3$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 150° von (10 g) Benzoylacetone mit (8 g) p-Anisidin (KÖNIGS, MEIMBERG, *B.* 28, 1045). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107—108°. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Säuren, in Benzoylacetone und p-Anisidin.



Oximinobenzoylacetone $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzoylacetone mit salzsaurem Hydroxylamin (CERESOLE, *B.* 17, 812). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 21, 1150). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in CHCl_3 , Aceton, Benzol und CS_2 , schwerer in Lignoïn. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Bei der Zersetzung durch Alkalien wird Essigsäure abgeschieden.

Isonitrosobenzoylacetone $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure (bis zu neutraler Reaktion) in eine, mit (1 Atom) Natrium versetzte, alkoholische Lösung von Benzoylacetone (CERESOLE, *B.* 17, 815). Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt den Niederschlag in verdünnter Natronlauge auf, fällt die alkalische Lösung durch CO_2 und krystallisiert den Niederschlag aus heißem Wasser um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 123,5—124°. Unlöslich in kaltem Wasser und Lignoïn, leicht löslich in Aether, CHCl_3 , CS_2 und Benzol, sehr leicht in Aceton. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

Butyltrionphendioxim $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. *B.* Bei 24stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Isonitrosobenzoylacetone mit einer wässrigen Lösung von (2 Mol.) Hydroxylamin und (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin (CERESOLE, *B.* 17, 815). Man erwärmt schließlic, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand aus heißem Wasser unkrystallisiert, dann in wenig Natron gelöst und daraus mit Ammoniumcarbonat ausgefällt. — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 178° und zersetzt sich bei 179°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, löst sich aber nur in starkem Ammoniak.

o-Nitrobenzoylaceton $C_{10}H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 25 g o-Nitrobenzoylacettesigester $CH_3.CO.CH[CO.C_6H_4(NO_2)].CO_2.C_2H_5$ mit 125 g Schwefelsäure (von 30%) (GEVEKOUT, A. 221, 332). Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Man hebt die Natronlösung ab, säuert sie an und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit $CHCl_3$ behandelt, welches Nitrobenzoylaceton löst und o-Nitrobenzoesäure ungelöst lässt. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Ligroin umkrystallisiert. — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 55°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien.

Nitromethyldiphenylpyrazol $C_{16}H_{19}(NO_2)_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) o-Nitrobenzoylaceton mit 2 Thln. Phenylhydrazin auf 100° (GEVEKOUT, A. 221, 333; vgl. B. 18, 2136). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

α -Cyanbenzenylaceton $C_{11}H_9NO_2 = CH_3.CO.CH(CN).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzoyldiacetonitril mit alkoholischem Kali (BURNS, J. pr. [2] 47, 113). $CH_3.C:N$. $CN.C\dot{H}$.

$CO.C_6H_5 + 2H_2O = C_{11}H_9NO_2 + C_7H_6O_2 + NH_3$. Man verjagt den Alkohol und fällt den Rückstand mit verd. HCl. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Kalilauge. Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 150° entsteht Benzoylaceton. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 150° entsteht α -Cyanbenzoyliminoaceton $C_{11}H_{10}N_2O$. Phenylhydrazin erzeugt 4-Cyan-3-Methyl-1,5-Diphenylpyrazol. Kräftige Säure. — $Ag.C_{11}H_9NO_2$. Krystallinischer Niederschlag.

α -Cyanbenzoyliminoaceton $C_{11}H_{10}N_2O = CH_3.C:(NH).CH(CN).CO.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 150° von α -Cyanbenzoylaceton oder Dibenzoyldipropionitril mit überschüssigem alkoholischen NH_3 (BURNS, J. pr. [2] 47, 115). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Butyldionphenol $C_{10}H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$. a. o-Derivat. **o-Aethoxybenzoylaceton** $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus o-Aethoxyacetophenon, Essigester und Natriumäthylat (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, B. 27, 3036). — Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Anilid $C_{18}H_{19}NO_3 = C_6H_5O.C_6H_4.CO.CH_2.C(N.C_6H_5).CH_3$. Bernstein gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111° (B., B., J.). Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Aethoxyphenylchinolinsulfonsäure.

b. m-Derivat. **m-Methoxybenzoylaceton** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* m-Aus Methoxyacetophenon, Essigester und Natriumäthylat (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, B. 27, 3042). — Öl.

Anilid $C_{17}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.C(N.C_6H_5).CH_3$. Bernstein gelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85° (B., B., J.).

c. p-Derivat. **p-Methoxybenzoylaceton** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus p-Methoxyacetophenon, Natriumäthylat und Essigäther (BESTHORN, JAEGLÉ, B. 27, 910). — Krystallinisch. Schmelzp.: 54,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Anilid $C_{17}H_{17}NO = CH_3.C:(N.C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2 g Natrium-p-Methoxybenzoylaceton mit 1 g Anilin und 4 ccm Eisessig (BESTHORN, JAEGLÉ, B. 27, 910). — Hellgelb, krystallinisch. Schmelzp.: 111—112°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol u. s. w. Vitriolöl erzeugt 2-Methyl-p-Methoxyphenylsulfonsäurechinolin $CH_3.C_9H_5.N.C_6H_4(OCH_3).SO_3H$.

3. **Butyldion** (I^2, I^3) phen, **Methylbenzoyldiketon**, **Phenyldiacetyl** $CH_3.CO.CO.C_6H_5$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von (1 Thl.) Isonitrosbenzoylaceton $CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.C_6H_5$ mit (30—40 Thln.) Schwefelsäure (von 10%) und ($\frac{1}{4}$ Thl.) $FeCl_3$ (MÜLLER, PECHMANN, B. 22, 2132). — Dickes Öl. Siedep.: 175—176°; spec. Gew. = 1,0721 bei 14°/4°.

I^2 -Oxim $CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.C_6H_5 =$ Isonitrosbenzoylaceton s. S. 149.

4. **Dimethylphtalylketon** $C_6H_4(CO.CH_3)_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ CO \end{array} \right\rangle O$ (?). *B.* Aus Phtalylchlorid und Zinkmethyl (RIASANTZEW, Bl. 51, 167). — Tafeln. Schmelzp.: 68°; Siedepunkt: 240°.

5. **p-Diacetylbenzol** $C_6H_4(CO.CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Acetylbenzoesäure und Terephthalsäure, bei zweitägigem Kochen von Terephthaldimalonsäureester mit verdünnter

Schwefelsäure (INGLE, *B.* 27, 2527). — Sechseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 110°.

Dioxim $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4[C.N(OH).CH_3]_2$. Nadelchen. Schmilzt bei 240° unter Zersetzung (INGLE).

Resodiacetophenon $C_{10}H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CO.CH_3)_2$. *B.* In ein geschmolzenes Gemisch aus 20 g $ZnCl_2$ + 50 g Eisessig trägt man 10 g Resacetophenon ein und tröpfelt 10 g $COCl_2$ ein, wobei $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 140—150° erhitzt wird (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] 6, 152). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: 180°.

Gallodiacetophenon $C_{10}H_{10}O_5 = (OH)_3.C_6H(CO.CH_3)_2$. *B.* Das Monoacetylderivat entsteht durch Erwärmen eines Gemisches aus (1 Thl. Gallacetophenon, 2 Thln. $ZnCl_2$, 5 Thln. Eisessig und 1 Thl. $POCl_3$ (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] 6, 154). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 188—189°.

Monoacetylderivat $C_{12}H_{12}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H(OH)_2(CO.CH_3)_2$. *B.* Siehe oben. — Krystalle. Schmelzpz.: 207—209° (CR.).

3. Ketone $C_{11}H_{12}O_2$.

1. *Pentyldion* ($1^1, 1^3$)phen, *Propionylacetophenon* $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_2H_5$. *B.* Aus $C_6H_5.CO.CH_3$, Propionsäureester und $C_2H_5.ONa$ (STYLOS, *B.* 20, 2181). — Flüssig. Siedep.: 276—277°; 170—172° bei 30—31 mm; spec. Gew. = 1,081 bei 15°.

2. *Pentyldion* ($1^1, 1^4$)phen, *Acetophenonacetone* $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetophenonacetylessigsäure mit absolutem Alkohol (PAAL, *B.* 16, 2869); 17, 914). $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO.C_6H_5 = CO_2 + C_{11}H_{12}O_2$. — Gelbliches Oel. Unlöslich in Natronlauge. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. Liefert mit P_2S_5 Methylphenylthiophen $C_{11}H_{10}S$ und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° Methylphenylpyrrol $C_{11}H_{11}N$. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Verharzt beim Behandeln mit Natriumamalgam. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindungen $C_{17}H_{16}N_2$ und $C_{17}H_{18}N_2O$. Wasserentziehende Mittel erzeugen zwei isomere Körper $C_{11}H_{10}O$. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) entsteht ein (aus Aceton) in Blättchen krystallisirender Körper $C_{22}H_{18}N_4O_{11}$, der gegen 210° schmilzt und sich nicht in Alkalien löst (ANGELI, *G.* 22 [2] 323).

Monoxim $C_{11}H_{13}NO_2$. Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: 122—123° (PAAL, *B.* 16, 2868). Löslich in Säuren und Alkalien.

Dioxim $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.CH_2.C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus $\alpha\alpha'$ -Methylphenylpyrrol mit Hydroxylamin (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 23, 1791). Auch aus Acetophenonacetone und Hydroxylamin (C., Z.). — Kleine Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, unlöslich in Ligroin.

Verbindungen $C_{11}H_{10}O$. Bei mehrstündigem Erwärmen von Acetophenonacetone mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf 100° entstehen zwei Körper $C_{11}H_{10}O$ (PAAL, *B.* 17, 915). Man lässt das Gemisch längere Zeit stehen, übersättigt dann schwach mit Kalilauge und destillirt. Mit dem Wasserdämpfen verflüchtigt sich zunächst Methylphenylfuran und später Dehydroacetophenonacetone.

a. Methylphenylfuran, Phenylketopenten $\begin{matrix} CH.CH \\ | \\ C_6H_5.C.O.C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Acetophenonacetone (s. o.). Entsteht auch beim Erhitzen von Methylphenylfurancarbonsäure mit Zinkstaub oder mit Wasser auf 240—250° (PAAL, *B.* 17, 2762). Bei der trockenen Destillation von Phenylthioessigsäure $C_{13}H_{10}O_5$ oder Phenylvinylsäure $C_{13}H_{10}O_3$ (FITZIG, SCHLÖSSEK, *A.* 250, 220). $C_{13}H_{10}O_5 = C_{11}H_{10}O + 2CO_2$; $C_{13}H_{10}O_3 = C_{11}H_{10}O + CO_2$. — *D.* Man erwärmt Acetophenonacetone kurze Zeit mit rauchender Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und destillirt (PAAL, *B.* 17, 2760). — Lange, glänzende Nadeln (aus kalter, alkoholischer Lösung). Schmelzpz.: 41—42° (P.); 40° (F., SCU.); Siedep.: 241°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfließlich in Ligroin und CS_2 . Wird von Natriumamalgam, Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht verändert. Wandelt sich, bei längerem Stehen, in ein gelbes Oel um. Mit CrO_3 entsteht glatt Benzoesäure. Ebenso wirkt alkalische Chamäleonlösung. Bleibt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, unverändert. Mit Brom entsteht das in bronze-glänzenden Blättchen krystallisirende Derivat $C_{11}H_9Br_2O$, das bei 208—210° schmilzt, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist und sich beim Erwärmen mit diesen zersetzt (P., *B.* 17, 2760). Nimmt, mit Alkohol und Natrium, 4 Atome Wasserstoff auf.

Tetrahydromethylphenylfuran, Methylphenyltetramethylenoxyd $C_{11}H_{14}O$
 $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ C_6H_5.C.H.O.C.H.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung

von Methylphenylfuran (PAAL, *B.* 17, 2760). Man übersäuert mit verdünnter H_2SO_4 , schüttelt mit Aether aus und rektificirt die, in den Aether übergegangene, Verbindung über Natrium. — Flüssig. Siedep.: 230° . Unlöslich in Wasser und Alkalien; in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

b. Dehydroacetophenonaceton. Entsteht nur in kleiner Menge. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: $82-83^\circ$. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in CS_2 (Trennung von Methylphenylfuran). Nimmt, in CS_2 gelöst, direkt Brom auf. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$.

Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$. *B.* Beim Erwärmen von Acetophenonaceton oder von Dehydroacetophenonaceton $C_{11}H_{10}O$ mit Phenylhydrazin (PAAL, *B.* 17, 914). $C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_6N_2 = C_{17}H_{16}N_2 + 2H_2O$. — Gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzpz.: $154-155^\circ$. Außerst schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol.

Verbindung $C_{17}H_{16}N_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln von Phenylhydrazin in eine Lösung von 1 Mol. Acetophenonaceton in 2-3 Vol. Aether (PAAL, *B.* 17, 2763). — Prismen. Schmelzpz.: 105° . Leicht löslich in Aether und Benzol. Fast unlöslich in Ligroin. Verharzt sehr bald.

3. **Pentylidion ($1^2, 1^4$)-phen, Phenylacetylaceton** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von (50 g) Phenylacetylacetonessigester $C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_2H_5)O$. $CO_2.C_2H_5$ mit 500 g Wasser (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2137). — Flüssig. Siedep.: 266 bis 269° bei 748 mm. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in verdünnten wässrigen Alkalien. Bildet mit HJ ein durch Wasser zersetzbares Hydrojodid, das in langen Nadeln krystallisirt. Verbindet sich bei 120° , unter Wasserabspaltung, mit Guanidin. — $Ag.C_{11}H_{11}O_2$. Flockiger Niederschlag.

Phenylacetylaceton-guanidin $C_{12}H_{13}N_3 + \frac{1}{2}H_2O = CH_2 \left\langle \begin{array}{l} C(CH_2.C_6H_5):N \\ C(CH_3) = N \end{array} \right\rangle C:NH + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf $115-120^\circ$ von Phenylacetylaceton mit Guanidincarbonat (EVANS, *J. pr.* [2] 48, 516. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 108° . Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4. Ketone $C_{12}H_{14}O_2$.

1. **Hexylidion ($1^1, 1^3$)-phen, Butyrylaceto-phenon** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_3H_7$. *B.* Aus Acetophenon, Aethylbutyrat und $C_2H_5O.Na$ (STYLOS, *B.* 20, 2181). — Flüssig. Siedep.: 174° bei 24 mm; spec. Gew. = 1,061 bei 15° .

2. **1^4 -Methopentylidion ($1^1, 1^3$)-phen, Isobutyrylaceto-phenon** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetophenon, Aethylisobutyrat und $C_2H_5O.Na$ (STYLOS). — Flüssig. Siedep.: 170° bei 26 mm.

3. **Diäthylphthalylketon** $C_6H_4(CO.C_2H_5)_2$ oder $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(C_2H_5)_2 \\ CO.O \end{array} \right\rangle$. *B.* Beim Eintröpfeln von Zinkäthyl in, mit Benzol vermischtes, Phthalylchlorid (WISCHN, *A.* 143, 260). — Große, fruchtartig riechende, tetragonale (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 366) Krystalle (aus Aether). Schmelzpz.: 54° ; Siedep.: 250° (RIASANTZEW, *B.* 51, 167). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (V. MEYER, *B.* 17, 818).

Identisch mit Diäthylphthalid s. Bd. II, S. 1593.

4. **$1^1, 1^4$ -Dipropylonphen, Diäthylterephthalyl** $C_6H_4(CO.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Terephthalylchlorid und Zinkäthyl, beide gelöst in absolutem Aether (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1850). — Nadeln (aus Aether). Schmelzpz.: 220° . Verbindet sich mit Phenylhydrazin, aber nicht mit Hydroxylamin.

5. **1^2 -Aethanoylobutylon (1^1)-phen, Aethylbenzoylaceton** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Man löst Natrium in einer Lösung von Benzoylaceton in Benzol und erhitzt das ausgeschiedene Salz mit C_2H_5J (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 21, 1152). — Flüssig. Siedep.: $265-270^\circ$.

6. **1^2 -Aethanoylbutylon (1^3)-phen** $C_6H_5.CH_2.CH(CO.CH_3)_2$.

Benzylidenacetylacetonhydrochlorid $C_{12}H_{13}ClO_2 = CH_3.CO.CH(CO.CH_3).CHCl.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten, unter Kühlung, von trockenem HCl -Gas in ein Gemenge aus (1 Mol.) Acetylaceton und (1 Mol.) Benzaldehyd (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 79). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: $104-105^\circ$. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen, in HCl und das Diketon $C_{12}H_{12}O_2$.

5. Ketone $C_{13}H_{16}O_2$.

1. *1³-Methoxydyliden(1¹,1³)phen, Valerylacetophenon* $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetophenon, Acetylisovaleriat und C_2H_5ONa (STRYLOS, *B.* 20, 2181). — Oelig. Siedep.: 183—184° bei 30 mm.

2. *Diacetylmesitylen, 1,3,5-Trimethyldiacetylphen* $(CH_3)_3C_6H(CO.CH_3)_2$. *B.* Man versetzt, allmählich und unter Kühlung, ein Gemisch aus 5 g Mesitylen, 12,5 g Acetylchlorid und 75 g CS_2 mit 30 g $AlCl_3$ und kocht noch 1 Stunde lang (V. MEYER, *B.* 29, 1413). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 76°; Siedep.: 310° (kor.).

6. Ketone $C_{14}H_{18}O_2$.

1. *Diacetyl-1,2,4,5-Tetramethylbenzol* $(CH_3.CO)_2.C_6(CH_3)_4$. *B.* Man trägt allmählich, und unter Kühlung, 6 g $AlCl_3$ in die Lösung von 1 g 1,2,4,5-Tetramethylbenzol und 2,5 g frisch destilliertem Acetylchlorid in 15 ccm CS_2 ein, erhitzt noch 15 Minuten lang zu gelindem Sieden und verjagt dann rasch den CS_2 (BAUM, V. MEYER, *B.* 28, 3213; 29, 847). — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzpt.: 178°; Siedep.: 323—326°.

2. *Diacetyl-1,2,3,5-Tetramethylbenzol* $(CH_3.CO)_2.C_6(CH_3)_4$. *B.* Aus 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (BAUM, MEYER, *B.* 28, 3213). — Seideglänzende Täfelchen (aus Aether). Schmelzpt.: 121°; Siedep.: 312—317°.

7. *Dipropionyl-1,2,4,5-Tetramethylbenzol* $C_{16}H_{22}O_2 = (C_2H_5.CO)_2.C_6(CH_3)_4$. *B.* Aus 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ (BAUM, V. MEYER, *B.* 28, 3214; 29, 848). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 176°; Siedep.: 330—335°.

C. Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$.I. Ketone $C_9H_6O_2$.

1. *Methylenphtalyl* $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C:CH_2 \\ \diagdown CO.O \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben o-Tribenzoylenbenzol,

beim Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Malonsäureester und 0,1 Thl. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 926). $C_6H_4(CO)_2O + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = C_9H_6O_2 + 2CO_2 + (C_2H_5)_2O$. — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzpt.: 217—219,5°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Isomer mit Methylenphtalid s. Bd. II, S. 1646.

Oxymethylenphtalyl, Methylenphtalidoxyd $C_9H_6O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} CH.OH$ oder $= C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C:CH.OH \\ \diagdown CO.O \end{matrix}$ (?). *s.* o-Acetylbenzoësäure $C_9H_6O_3$ Bd. II, S. 1647.

Phenyläther $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.CH.OC_6H_5$. *B.* Entsteht beim Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Phenoxyessigsäure $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$ und 0,1 Thl. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 922). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 142 bis 143,5°. Geht, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in die Säure $C_6H_5O.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ über.

p-Kresyläther $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2.CH(O.C_6H_4.CH_3)$. *B.* Beim Kochen von Phtalsäureanhydrid mit p-Kresoxylessigsäure und Natriumacetat (GABRIEL). — Gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen und flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 173—174°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

2. *Indandion(5,7), αγ-Diketohydrinden* $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diketohydrindencarbonsäure (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 954) mit verd. HCl oder deren Ester mit Alkalien (W. WISLICENUS, *A.* 246, 351). $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_9H_6O_2 + CO_2 + C_2H_5.OH$. — *D.* Eine wässrige Lösung des Natriumsalzes des Diketohydrindencarbonsäureesters wird mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann heiß filtrirt. Auf dem Filter bleibt Anhydrobisdiketohydrinden $C_{18}H_{10}O_3$ (S. 275) (WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 75). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmilzt bei 129—131° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in heißem Alkohol und Benzol. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in verdünnter Natronlauge oder Soda. Wird, durch Alkalien oder durch Kochen mit Wasser, in Anhydrobisdiketohydrinden $C_{18}H_{10}O_3$ umgewandelt. Verbindet sich mit Benz-

aldehyd zu dem Diketon $C_6H_4(CO)_2 \cdot C : CH \cdot C_6H_5$. Diazobenzol erzeugt Triketohydrindenphenylhydrazon $C_9H_4O_2 \cdot N_2 \cdot H \cdot C_6H_5$.

6, 6-Dichlordiketohydrinden $C_9H_4Cl_2O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CCl_2$. *B.* Man übersättigt eine Lösung von Tetrachlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O_2$ (s. S. 276) in Soda mit Essigsäure, giebt HCl hinzu und erwärmt die gebildete Dichlordiketohydrindensäure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ mit CrO_3 (ZINCKE, *B.* 21, 498; ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2390). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine essigsäure Lösung von Phenylenchloroxyacetylenketon $C_6H_5ClO_2$ (s. S. 169) (ZINCKE). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und kristallisiert ihn aus verdünntem Alkohol um. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 124—125°. Löst sich in verdünnter Natronlauge unter Bildung von Phtalsäure. Unlöslich in verd. Sodalösung. Mit alkoholischem Kali entsteht Dichloracetophenoncarbonsäure $C_9H_6Cl_2O_3$.

Perchlordiketohydrinden $C_9Cl_6O_2 = CCl_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CCl_2$. *B.* Man leitet Chlor, bis zur Sättigung, in Perchlor- α -Oxy- α -Indon $C_9HCl_5O_3$, das in Eisessig vertheilt ist, ein und lässt 1 Tag lang stehen (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 263). — Kurze, prismatische Krystalle (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in kaltem $CHCl_3$ und Benzol und in heißem Alkohol und Eisessig. Alkoholisches Kali erzeugt Hexachloracetylbenzoesäure $C_9H_2Cl_6O_3$.

6, 6-Chlorbromdiketohydrinden $C_9H_4ClBrO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C \cdot ClBr$. *B.* Entsteht, neben Chloroxynaphtochinon, beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_6ClBrO_4$ (s. Bromoxy- α -Naphtochinon) mit Wasser (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3227). Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von 6-Chlorindenolon (S. 169) mit Brom (ZINCKE, *B.* 21, 501, 2391). Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsäure Lösung von Bromoxyindenon (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 150; ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2391). Bei der Oxydation von Chlorbromketoxyhydrindensäure $C_{10}H_6ClBrO_4$ durch CrO_3 (Z., G.). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 146—147°. Löst sich in verd. Natronlauge, dabei in $CHClBr_2$, Phtalsäure und das Oxyketon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OH) \\ CO \end{array} \right\rangle CCl$ zerfallend.

6, 6-Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2 = C_6H_4(CO_2)CBr_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer eisessigsäuren Lösung von 1 Thl. Diketohydrinden mit etwas mehr als 2 Thln. Brom (WISLICENUS, *A.* 246, 354). Entsteht, neben dem Körper $C_{10}H_6Br_3NO_3$ (s. α -Naphtochinon), beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine warme, wässrige Lösung von salzsaurem Amino- α -Naphtochinonimid (KRONFELD, *B.* 17, 720). Beim Kochen von Dibromtriketonnaphthalinhydrat $C_{10}H_6Br_2O_4$ (s. α -Naphtochinon) mit Wasser (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3221). Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von Bromindenolon mit Brom (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 150). Bei der Oxydation von Dibromketoxyhydrindensäure $C_{10}H_6Br_2O_4$ durch CrO_3 (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2392). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. Unlöslich in Wasser und Soda. Löst sich in Natron mit gelbrother Farbe; die Lösung hält, nach einiger Zeit, Phtalsäure, das Oxyketon $OH \cdot C_6H_4BrO$ und $CHBr_3$. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig, leicht in $CHBr_3$ und Benzol.

Isonitrosodiketohydrinden $C_9H_5NO_3 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C : N \cdot OH$. *B.* Eine Lösung von Diketohydrinden in verdünnter Natronlauge wird mit $NaNO_2$ versetzt und dann in verdünnte H_2SO_4 gegossen (WISLICENUS, *A.* 246, 353). — Dreieckige Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 197—198° unter Zersetzung. Löslich in Alkalien.

Diketohydrindendioxim $C_9H_6N_2O_3 = C_6H_4(C : N \cdot OH)_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Diketohydrinden mit $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ und Soda (WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 74). — Haarfeine Nadelchen (aus alkohohaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 225°. Unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und in kaltem Alkohol.

Triisonitrosohydrinden $C_9H_7N_3O_3 = C_6H_4(C : N \cdot OH)_2 \cdot C : N \cdot OH$. *B.* Aus Isonitrosodiketohydrinden und Hydroxylamin (WISLICENUS, KÖTZLE). — Schmilzt bei 197° unter Gasentwicklung. Unlöslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrobisdiketohydrinden $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C : C \left\langle \begin{array}{c} C_6H_4 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CO$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Diketohydrinden auf 120—125° oder beim Kochen dieses Körpers mit Wasser (WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 76). $2C_9H_6O_2 = C_{16}H_{10}O_3 + H_2O$. — Mikroskopische Tafeln. Schmilzt bei 206—208° unter Zersetzung. Verbindet sich mit Basen; die Salze sind intensiv roth bis violett. Wasserentziehende Mittel erzeugen einen Körper $C_{18}H_{12}O_2$. Verbindet sich mit 1 Mol. NH_3O . Mit Phenylhydrazin entsteht das Diphenyldihydrazon des Diketohydrindens (W. WISLICENUS, REITZENSTEIN, *A.* 277, 371). — $Na \cdot C_{16}H_9O_3$. Braun-

rothes Pulver. Wird durch CO_2 zersetzt. — $\text{K}_2\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_3$. Dunkelrothes Pulver. — $\text{Ca}(\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_3)_2$ (bei 107°). Blauschwarzer Niederschlag. — $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_3)_2$. Fast schwarzer Niederschlag.

Oxim $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2:\text{N.OH}$. Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 210° , ohne zu schmelzen (WISLICENUS, REITZENSTEIN, A. 277, 370). Schwer löslich in Alkohol.

Acetylderivat des Oxims $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_4 = \text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2:\text{N.O.C}_2\text{H}_5\text{O}$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 180° (WISLICENUS, REITZENSTEIN).

Bromderivat $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{BrO}_3$. B. Beim Bromiren der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (WISLICENUS, KÖTZLE, A. 252, 78). — Gelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei $195\text{--}196^\circ$. Unlöslich in Aether, löslich in heissem Alkohol, schwer in Benzol und CHCl_3 .

Dibromderivat $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3$. Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei $241\text{--}242^\circ$ unter Zersetzung (W., K.). Unlöslich in heissem Alkohol (Trennung von $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{BrO}_3$).

Körper $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_3$. B. Man lässt Anhydrobisdiketohydrinen mit Vitriolöl 1—2 Tage stehen, bis eine in Wasser gegossene Probe der Lösung durch Natron nicht mehr roth gefärbt wird (WISLICENUS, REITZENSTEIN, A. 277, 372). — Dunkelrothe Nadelchen (aus Benzol). Schmilzt nicht bei 310° .

2. Ketone $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$.

1. **1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtendion (1, 2)** $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CO}.\text{CO} \end{matrix}$. 1, 2-Diketo-3, 4-Dioxytetrahydronaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} & \text{CO} \\ \text{CH(OH)}.\text{CH(OH)} \end{matrix}$. B. Man verreibt 10 g β -Naphtochinon mit 200 g Wasser, fügt 110—115 ccm Chlorkalklösung (3,6% HClO enthaltend) hinzu und schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus (ZINCKE, B. 25, 1175). — Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: $95\text{--}96^\circ$. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in CHCl_3 , Ligroin und Benzol, etwas leichter löslich in Aether. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O . Beim Erwärmen mit verd. HCl entsteht Dioxynaphtochinon. Chlorkalklösung erzeugt das Anhydrid der Phenylglycerin-o-Carbonsäure. Natronlauge erzeugt Oxynaphtochinon. Verbindet sich mit Hydroxylamin zum Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$. Mit Anilin entsteht, in alkoholischer Lösung, Anilino- α -Naphtochinon, in eisessigsaurer Lösung Anilidonaphtochinonanilid $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (Schmelzp.: 179°). Verbindet sich mit o-Phenylendiamin zu Naphtophenazinoxid $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. o-Toluylendiamin erzeugt eine Base $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ON}_2.\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3$. Mit Acetylchlorid entsteht eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClO}_3.\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClO}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClO}_3.\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (?). B. Bei gelindem Erwärmen von 1, 2-Diketo-3, 4-Dioxytetrahydronaphtalin mit Acetylchlorid (ZINCKE, B. 25, 1177). — Kleine, glänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen $131\text{--}132^\circ$. Verd. Natronlauge erzeugt Oxynaphtochinon.

Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} - \text{C}:\text{N.OH} \\ \text{CH}:\text{O.H} \end{matrix}$. B. Aus 1, 2-Diketo-3, 4-Dioxytetrahydronaphtalin, gelöst in verd. Alkohol, und $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ (ZINCKE, B. 25, 1179). — Glänzende Nadeln. Schmilzt, unter heftiger Zersetzung, bei $152\text{--}155^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin und Benzol. Wird durch Natronlauge und auch schon durch heisses Wasser zersetzt.

Trichlordiketohydronaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} & \text{CO} \\ \text{CHCl}.\text{CCl}_2 \end{matrix} + 2\text{H}_2\text{O}$. B. Beim Uebersättigen einer nicht abgekühlten Lösung von 1 Thl. β -Naphtochinon in 10—12 Thln. Eisessig mit Chlor (ZINCKE, FRÖHLICH, B. 20, 2892). Man lässt 2 Tage stehen und fällt dann mit Wasser. — Grofse, glänzende Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 112° unter Verlust des Krystallwassers. Zerfällt bei 180° in HCl und Dichlornaphtochinon. Hydroxylamin und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Methylamin und Anilin liefern dieselben Produkte wie mit Dichlorechinon. Kalte Natronlauge bewirkt Umwandlung in Trichloräthylenphenylenglykolsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_3$. CrO_3 oxydirt zu dem Keton $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$.

Tetrachlordiketohydronaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} & \text{CO} \\ \text{CCl}_2 & \text{CCl}_2 \end{matrix}$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Thl. 1-Amino- β -Naphtol in 15 Thln. Eisessig, ohne zu kühlen (ZINCKE, B. 21, 495). Man lässt 1—2 Tage lang stehen, fällt dann mit Wasser, trocknet das gefällte Hydrat bei $100\text{--}105^\circ$ und krystallisiert es aus absolutem

Aether um. — Grofse, glänzende, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90—91°. Zerfällt oberhalb 180° in Chlor und Dichlornaphtochinon. Scheidet aus KJ Jod ab, unter Bildung von Dichlornaphtochinon. Wird von $SnCl_2$ oder K_2SO_4 zu Dichlorhydronaphtochinon reducirt. Löst sich in Soda unter Bildung von Dichlordiketooxyhydrindensäure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ und wenig Trichlorvinylbenzoylcarbonsäure $C_{10}H_6Cl_3O_3$. Verbindet sich mit Wasser und mit Alkoholen.

Hydrate. Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von Tetrachlordiketohydronaphtalin mit Wasser fällt das Hydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + 3H_2O$ nieder. Dasselbe bildet atlasglänzende Blättchen, die bei 86° schmelzen. Versetzt man eine heifse eisessigsäure Lösung von $C_{10}H_4Cl_4O_2$ mit dem gleichen Volumen heifsen Wassers, so krystallisirt das Hydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + H_2O$ in Nadeln oder Blättchen aus; Schmelzp.: 86—87° (Z.).

Alkoholat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + C_2H_6O$. Säulen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Aufschäumen, bei 103° (Z.). Verliert, in der Hitze, Alkohol. Unlöslich in Soda, löslich in Natron.

Dichlornitro- $\alpha\beta$ -Diketohydronaphtalinhydrat $C_{10}H_6Cl_2NO_4 + H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO-CO \\ \langle CHCl.CCl(NO_2) \end{matrix} + H_2O$. B. Beim Einleiten von trockenem Chlorgase in ein Gemisch aus Nitro- β -Naphtochinon (bei 100° getrocknet) und $CHCl_3$ (durch Vitriolöl entwässert) in, durch $CaCl_2$ -Röhren verschlossenen, Kolben (ZINCKE, A. 268, 301). Man verdunstet die klare Lösung über H_2SO_4 im Vacuum. — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei 115—116° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Ligroin, leicht in $CHCl_3$, Aether und Benzol. Geht, schon beim Verdunsten der Lösung in Eisessig oder Aether, in o-Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure $CHCl(NO_2).CHCl.C_6H_4.CO_2H$ über. Beim Auflösen in Holzgeist entsteht der Methylester dieser Säure. Löst sich in Soda unter Abscheidung des Säureanhydrids $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2O_2$. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht Dichlor- α -Naphtochinon. Durch $SnCl_2$ (+ Eisessig) wird Nitronaphtochinon regenerirt. Beim Sättigen der Eisessiglösung mit Chlor entsteht Dichlornitromethylphtalid $C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO.O \\ \langle CH.CCl_2(NO_2) \end{matrix}$.

2. **1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,3)** $C_6H_4 \begin{matrix} \langle CH_2.CO \\ \langle CO.CH_2 \end{matrix}$.

Tetrahydronaphtenol(6)dion-Methyläther $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3.C_4H_4O_2$ siehe Dehydroacetylpaönonol S. 136.

3. **1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,4)** $C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO.CH_2 \\ \langle CO.CH_2 \end{matrix}$. 2,2,3,3-Tetrachlor-

$\alpha\alpha$ -Diketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO.CCl_2 \\ \langle CO.CCl_2 \end{matrix}$. B. Man erhitzt (5 g) α -Dichlor- α -Naphtochinon mit (5 g) Braunstein (von 90%) und (25 g) rauchender Salzsäure 7—8 Stunden lang auf 150—160° (CLAUS, B. 19, 1142; ZINCKE, COOKSEY, A. 255, 370). Man leitet, ohne zu kühlen, einen raschen Strom von Chlor in ein Gemisch aus 1-Amino- β -Naphtholhydrochlorid in (100 g) Eisessig (ZINCKE, ARNST, A. 267, 328). — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 117°. Sublimirt unzersetzt. Alkoholisches Kali erzeugt o-Trichlorakrylbenzoesäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CCl:CCl_2$. Wird von $SnCl_2$ zu α -Dichlor- α -Naphtochinon reducirt.

Hydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO.C(OH)_2 \\ \langle CCl_2.CCl_2 \end{matrix}$ (?). B. Beim Versetzen einer Lösung von Tetrachlor- $\alpha\alpha$ -Diketohydronaphtalin in heifsem Eisessig mit dem gleichen Vol. Wasser (ZINCKE, ARNST, A. 267, 328). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Essigsäure). Fängt bei 82—83° zu schmelzen an.

Dihydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + 2H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \langle C(OH)_2.C(OH)_2 \\ \langle CCl_2.CCl_2 \end{matrix}$. B. Beim Umkrystallisiren des Trihydrats (s. u.) aus Aether + Ligroin (ZINCKE, ARNST). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 90°.

Trihydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + 3H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \langle C(OH)_2.C(OH)_2 \\ \langle CCl_2.CCl_2 \end{matrix} + H_2O$ (?). B. Beim Fällen der Lösung von Tetrachlordiketohydronaphtalin in Eisessig mit viel Wasser (ZINCKE, ARNST, A. 267, 330). — Grofse Nadeln (aus wasserhaltigem Aether). Schmelzp.: 89°.

Methylalkoholat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + CH_3.OH + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO.C(OH).OCH_3 \\ \langle CCl_2.CCl_2 \end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$. B. Beim Lösen von Tetrachlordiketohydronaphtalin in Holzgeist (ZINCKE,

ARNST, A. 267, 331). — Feine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: 88—89°. Beim Stehen mit Sodalösung entsteht Tetrachlor- α -Oxyhydrindencarbonsäuremethylester $C_{10}H_5Cl_4O_3 \cdot CH_3$.

Aethylalkoholat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + C_2H_5.OH + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CCl_2.CCl_2 \end{array} \right\rangle CO . C(OH).O . C_2H_5 + \frac{1}{2}H_2O$. B. Beim Lösen von Tetrachlordiketohydronaphtalin in Alkohol (ZINCKE, ARNST, A. 267, 331). — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 103—105°.

4. **6-Methylindandion**(5, 7), β -Methyl- $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH_3$. B. Das Natriumsalz dieses Diketons entsteht, wenn man 10,5 g Natriumdraht mit 50 g Phtalsäurediäthylester auf 110—120° erhitzt und dann etwas überschüssiges Aethylpropionat hinzufügt (W. WISLICENUS, KÖTZLE, A. 252, 81). $C_6H_4(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_3.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = C_2H_5O.CO.C_6H_4.CO.CNa(CH_3).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na + H_2 = C_{10}H_7NaO_2 + CO_5(C_2H_5)_2 + C_2H_5O.Na + H_2$. Man erhitzt einige Stunden lang und kocht dann die zerriebene Masse mit Aether aus, wodurch das Salz $Na.C_{10}H_7O_2$ ungelöst bleibt. Man reinigt dasselbe durch Auflösen in kochendem Alkohol. Es wird durch verd. H_2SO_4 zerlegt, das freie Keton in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. Beim Kochen von 1,6 Aethylidenphtalid $C_{10}H_8O_2$ mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in Holzgeist (NATHANSON, B. 26, 2581). — Kleine Pyramiden (aus Alkohol). Schmelzpt.: 84—85° (W., K.). Destillirt unzersetzt bei 150° bei 16—18 mm. — $Na.C_{10}H_7O_2$. Kleine, rothe Prismen (aus Wasser).

6-Brommethylidiketohydrinden $C_{10}H_7BrO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CBr.CH_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 90—91° (WISLICENUS, KÖTZLE, A. 252, 85). Leicht löslich in Aether.

Methylidiketohydrindendioxim $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(N.OH) \\ C(N.OH) \end{array} \right\rangle CH_3.CH_3$. Feine Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 116—117° unter Gasentwicklung (WISLICENUS, KÖTZLE). Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Phtalon des Aethenylaminothiophenols $C_{16}H_9NSO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N \\ S \end{array} \right\rangle C.CH \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$. B. Bei 4stündigem Erhitzen auf 180—200° gleicher Theile Aethenylaminothiophenol und Phtalsäureanhydrid mit etwas Chlorzink (JACOBSON, B. 21, 2630). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 320°. Sublimirt fast unzersetzt. Wenig löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Phtalon des Aethenylamino- α -Thionaphtols $C_{20}H_{11}NSO_2 = C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} N \\ S \end{array} \right\rangle C.CH \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$. B. Bei 2stündigem Erhitzen auf 190—210° von (1 Thl.) Aethenyl- α -Aminothiophenol $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} N \\ S \end{array} \right\rangle C.CH_3$ mit 0,8 Thln. Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink (JACOBSON, B. 21, 2630). — Gelblichbraune, zugespitzte Nadeln (aus Nitrobenzol). Wird von konc. Salzsäure bei 220° zerlegt in Aethenylaminothiophenol und Phtalsäure.

3. Ketone $C_{11}H_{10}O_2$.

1. **Keton** $C_2H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C(CH_3)_2$ oder $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C:C(CH_3)_2 \\ CO-O \end{array} \right\rangle$ (?). B. Beim Erhitzen von 10 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 10 Thln. Isobuttersäure und 3 Thln. trockenem Natriumacetat auf 250° (GABRIEL, MICHAEL, B. 11, 1683). $C_6H_4(CO)_2O + (CH_3)_2.CH.CO_2H = C_{11}H_{10}O_2 + CO_2 + H_2O$. — Hellgelbe Nadeln (aus wässriger Essigsäure). Schmelzpt.: 96°. Fast unlöslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol oder Eisessig. Geht, beim Erhitzen mit Kalilauge oberhalb 100°, in eine Säure ($C_{11}H_{12}O_3$?) über.

2. **6,6-Dimethylindandion**(5, 7), **Dimethylidiketohydrinden** $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C(CH_3)_2$. B. Aus dem Natriumsalz des Methylidiketohydrindens und CH_3J (W. WISLICENUS, KÖTZLE, A. 252, 86). Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 100° des Dinatriumsalzes der $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden- β -Carbonsäure mit CH_3J und Holzgeist (GABRIEL, NEUMANN, B. 26, 954). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 107—108°; destillirt fast unzersetzt bei etwa 250° (W., K.). Schmelzpt.: 103—105°; Siedep.: 258° (G., N.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

4. Ketone $C_{12}H_{12}O_2$.

1. **1'-Hexenyldion**(1³, 1⁵)phen, **Cinnamylacton** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3$.

o-Nitrocinnamylaceton $C_{12}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei 5stündigem Kochen von (20–30 g) o-Nitrocinnamylacetessigester mit der 5fachen Menge Schwefelsäure (von 30%) (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 35). $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5(OH) + C_{12}H_{11}NO_4$. Man filtrirt, nach dem Erkalten, den Niederschlag ab und übergießt ihn mit überschüssiger Natronlauge, wobei Methyl-o-Nitrocinnamylketon zurückbleibt. Die alkalische Lösung fällt man mit HCl, trocknet den Niederschlag bei 100° und kocht ihn mit CS_2 aus, wodurch o-Nitrozimmtsäure unlöslich abgeschieden wird. Man verdampft den CS_2 und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Alkohol um. — Feine, schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). Wird gegen 105° weich und schmilzt vollständig bei 112–113°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, CS_2 und Aether. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Liefert, bei längerem Kochen mit verdünnter H_2SO_4 , Methyl-o-Nitrocinnamylketon $CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4(NO_2)$. Wird von $SnCl_2$ zu Acetonylchinolin reducirt.

Acetonylchinolin $C_{12}H_{11}NO = C_6H_4.N:CH:CH.C.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Nitrocinnamylaceton mit einer concentrirten Zinnchlorürlösung (FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 164). Man übersättigt das Produkt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in verdünnter HCl gelöst, mit NaOH gefällt und der Niederschlag aus viel heißem Wasser umkrystallisirt. — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmilzt, nach dem Trocknen im Vakuum, bei 76°. Destillirt theilweise unzersetzt. Mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser mit intensiv gelber Farbe. Liefert, beim Erhitzen mit HCl auf 170°, Methylchinolin $C_9H_8(CH_3)N$.

2. **2,6-Dimethyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,3)** $CH_3.C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH.CH_3$ (?). *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus m-Xylol und Methylmalonsäurechlorid (BÉHAL, AUGER, *B.* [3] 3, 128). — Schmelzp.: 95°.

3. **1-Phenylcyclohexandion(3,5), Phenylidihydroresorcin** $C_6H_5.CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$. *B.* Durch 10stündiges Kochen von Phenylidihydroresorcyssäureester mit Wasser (MICHAEL, FREER, *J. pr.* [2] 43, 391; MICHAEL, *B.* 27, 2127; VORLÄNDER, *B.* 27, 2056). Beim Versetzen von Malonsäureesterbenzylidenacetessigester mit (6 Mol.) alkoholischem Kali (KNOEVENAGEL, *B.* 27, 2340). — Glänzende Blättchen (aus Aceton). Schmilzt gegen 184° unter Zersetzung (VORLÄNDER); Schmelzp.: 187–188° (KNOEVENAGEL). Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Kochen mit Salzsäure, in β -Phenyl- α -Acetylbuttersäure über. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Biphenyl. PCl_5 erzeugt in der Kälte Dichlordihydrobiphenyl $C_{12}H_{10}Cl_2$. Mit Natrium und Alkohol entsteht Hexahydrobiphenyldiol $C_{12}H_{16}O_2$.

Dioxim $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_7H_6 \left\langle \begin{array}{l} CH_2.C(N.OH) \\ CH_2.C(N.OH) \end{array} \right\rangle CH_2$. Schmelzp.: 177° (VORLÄNDER, *B.* 27, 2057). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. MICHAEL, FREER erhielten die Oxime $C_{12}H_{13}NO_4$ (amorph; schmilzt, unter Zersetzung, bei 129–131°) und $C_{12}H_{13}NO_2$ (amorph; Schmelzp.: 172°).

4. **1²-Aethanoylbutenylon(1³)phen, Benzylidenacetylaceton** $CH_3.CO.C(CO.CH_2):CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylidenacetylacetonhydrochlorid $C_{12}H_{13}ClO_2$ im Vakuum (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 801). — Oel. Siedep.: 185–188° bei 15 mm.

5. **6-Methyl-2-Aethyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,3)** $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3.C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} CO.CH(C_2H_5) \\ CH_2.C\dot{O} \end{array} \right\rangle$ (?). *B.* Beim allmählichen Eintragen von 100 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 500 g m-Xylol und 80 g Aethylmalonsäurechlorid (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 3, 122). — Schmelzp.: 63°; Siedep.: 182° bei 20 mm. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe. Wandelt sich, durch Erhitzen mit Barytwasser auf 200°, in eine Säure $C_{13}H_{16}O_8$ um. Bei der Oxydation durch CrO_3 entstehen Propionsäure und die Säure $CO_2.H.C_6H_5(CH_2).CH_2.CO_2.H$. Beim Schütteln mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz scheidet sich das Tetraketone $C_{26}H_{26}O_4$ (Schmelzp.: 182°) aus.

Dioxim $C_{13}H_{16}N_2O_2 = C_{13}H_{14}(N.OH)_2$. Nadeln (aus Eisessig). Schwärzt sich von 200° an und schmilzt gegen 235° (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 3, 124).

D. Diketone $C_nH_{2n-14}O_2$ und $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. β -Naphthochinon $C_{10}H_6O_2$ — s. dieses.

2. **p-Phenylendiakrylmethylketon** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_4(CH:CH.CO.CH_3)_2$. *B.* Man vermischt 1 Thl. Terephthalaldehyd mit 10 Thln. chemisch-reinem Aceton, gelöst in dem gleichen Volumen Wasser, und fügt verdünnte Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu. Das gefällte Produkt wird gewaschen, in Aceton gelöst, die Lösung mit dem halben Volumen Aether versetzt und an der Luft verdunstet (W. Löw, *A.* 231, 379). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in $CHCl_3$ und sehr leicht in Aceton. Löst sich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe.

3. **Diphenylbutandion (1,4), Succinophenon** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben dem isomeren Anhydrid $C_{16}H_{16}O_2$ der γ -Diphenyloxybuttersäure, beim allmählichen Eintragen von 40 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 40 g Succinylchlorid und 450 g Benzol bei 25–30° (AUGER, *Bl.* 49, 346). Man zerlegt das Produkt durch Wasser und verdunstet die Benzollösung. Der Rückstand wird, durch Sodalösung, von etwas β -Benzoylpropionsäure befreit und dann in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisiert zunächst das Succinophenon. — Nadeln. Schmelzp.: 134°. Unlöslich in konzentrierter, warmer Kalilauge.

E. Diketone $C_nH_{2n-18}O_2$.

1,3-Diketone entstehen beim Behandeln eines Gemisches von Chloriden der zwei-basischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ und Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} mit Chloraluminium. $CH_3(COCl)_2 + 2C_6H_6 = CH_3(CO.C_6H_5)_2 + 2HCl$ (vgl. BEHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 697). Dieselben krystallisieren, lösen sich in wässrigen Alkalien und werden, in alkoholischer Lösung, von $FeCl_3$ gefärbt. Beim Erhitzen mit konc. Alkalien zerfallen sie in ein Keton und eine Säure. $(CH_3.C_6H_4.CO)_2CH_2 + KHO = CH_3.C_6H_4.CO_2K + CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$.

1. **Acenaphtenchinon** $C_{12}H_6O_2$ s. d.

2. **Diphenyläthandion, Benzil** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Benzoin $C_{14}H_{12}O_2$ mit Chlor (LAURENT, *A.* 17, 91) oder mit Salpetersäure (ZININ, *A.* 34, 188). Beim Erhitzen von Stilbenbromid mit Wasser auf 150° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 338). $3C_{14}H_{12}Br_2 + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + 2C_{14}H_{12}$ (Stilben) + 6HBr. Beim Erhitzen von Tolanbromid mit Wasser auf 200° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 350). $2C_{14}H_{10}Br_2 + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_{10}$ (Tolan) + 4HBr. Beim Erwärmen von Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ mit konzentrierter Schwefelsäure auf 165° oder mit Eisessig auf 230–250° (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* 12, 1975). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid mit Natriumamalgam (KLINGER, *Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem.* 3, 419). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. Benzoin mit 2 Thln. starker Salpetersäure, wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisiert es aus Alkohol um (ZININ). — Sechsstellige Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 95°. Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 346–348° (kor.) (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 501); 188° bei 12 mm; 104–105° bei 0 mm (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1326). Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25, [2] 140. Ist nur im krystallisierten Zustande optisch-aktiv, nicht aber im geschmolzenen oder gelösten (DESCLOIZEAUX). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bleibt eine ätherische Benzillösung an der Sonne stehen, so scheidet sich Benzilbenzoïn $C_{22}H_{18}O_6$ (s. d.) aus, während die Lösung viel Aldehyd enthält. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in Benzoin und Benzophenon (JENA, *A.* 155, 87). Wird, beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd, zu Benzophenon oxydiert. Wird beim Behandeln mit Eisenfeile und Essigsäure oder mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zu Benzoin reducirt (ZININ, *A.* 119, 177). Dies geschieht auch durch Erwärmen mit Zinkäthyl und darauf folgenden Zusatz von Wasser (DELACRE, *Pricatmith.*). Bei kurzem Kochen mit höchst konc. HJ entsteht Desoxybenzoïn. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf 120° entstehen Desoxybenzoïn und Benzoin. Schwefelammonium erzeugt Desoxybenzoïn. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser wird nur Hydrobenzoïn $C_{14}H_{14}O_2$ gebildet (ZINCKE, FORST, *B.* 8, 797). Bleibt, bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salzsäure, unverändert (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 164). Verbindet sich direkt mit (2 Mol.) Blausäure. Mit NH_3 entstehen Ina-benzil, Benzilimid und Benzilam (vgl. S. 283); bei längerer Einwirkung von NH_3 wird viel

Lophin gebildet (ZINCKE, *B.* 16, 892). Auch beim Erhitzen mit ameisen-saurem Ammonium auf 220° entsteht Benzilam. Verbindet sich mit *o*-Aminodiphenylamin zu der Base $C_{26}H_{14}N_2$ (C_6H_5)₂OH. Beim Erhitzen mit Aethylamin (+ $ZnCl_2$ und Alkohol) entsteht *n*-Aethylmethyl-diphenylglyoxalin $C_{18}H_{18}N_2$. Beim Erhitzen mit Anilin auf 220° entsteht Benzanilid. Beim Erhitzen mit Benzylamin (+ $ZnCl_2$) auf 100° entstehen Tetraphenyl-lazin $C_{28}H_{20}N_2$ und Benzyllophin. Beim Schütteln mit salzsaurem Semicarbazid entsteht 1,2-Diphenyloxy-triazin $C_{15}H_{11}N_3O$. Liefert, mit Harnstoff bei 220° , Diphenylacetylendiurein $C_{16}H_{14}N_4O_2$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Benziloxim $C_{14}H_{11}NO_2$. Beim Erhitzen von Benzil mit *p*-Oxybenzaldehyd und konzentriertem Ammoniak entsteht Oxylophin (S. 27). Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzil und Bittermandelöl mit NH_3 wird Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ (S. 26) gebildet. Mit Salicylaldehyd und NH_3 entsteht das Dibenzoylderivat des Dioxy-stilbendiamins $(OH)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_6H_5O_2)_2$ (siehe Basen $C_nH_{2n-12}N_2$). Mit Furfurol und NH_3 wird, in gleicher Weise, das Derivat $C_{10}H_8O_2(NH.C_6H_5O_2)_2$ gebildet. Löst sich in alkoholischem Kali mit intensiv violetter Farbe; beim Kochen verschwindet die Färbung, indem Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$ entsteht. [Um diese charakteristische Färbung zu beobachten, löse man 4 Thle. Benzil in überschüssigem, absolutem Alkohol, setze 1 Thl. festes Aetz-kali hinzu und koche ein (LIEBERMANN, HOMER.)] Mit sehr verdünntem, alkoholischem Kali entsteht, in der Kälte, Aethyl-dibenzil $C_{30}H_{24}O_4$ (s. u.). PCl_5 bildet Chlorbenzil. In Gegenwart von etwas Cyankalium wird das Benzil, durch Alkohole, in Benzoïn, Bitter-mandelöl und Benzoësäureester zerlegt. Mit Aethylalkohol entsteht Aethylbenzoat, mit Holzgeist, Methylbenzoat u. s. w. Ebenso tritt mit konzentrierter Sodälösung und etwas KCN Zerlegung; aber langsamer, in Bittermandelöl und Benzoësäure ein (JOURDAN, *B.* 16, 658). Aethylalkohol wirkt bei 200° nicht auf Benzil ein, aber in Gegenwart von wenig Blausäure erfolgt Spaltung in Benzaldehyd und Aethylbenzoat (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 191). Beim Erhitzen mit Thiophenol und $ZnCl_2$ auf 100° entstehen Desoxybenzoïn und Phenyl-disulfid (TRÖGER, EGGERT, *J. pr.* [2] 53, 479). Liefert mit Malonsäureester, in Gegenwart von Natriumäthylat, Benzoïnylmalonsäureester $C_{17}H_{13}O_6.C_2H_5$ und Desylen-malonsäureester $C_{17}H_{11}O_6.C_2H_5$. Beim Erwärmen eines Gemenges von Benzil und Aceton-dicarbon-säure mit verd. alkoholischem Kali entsteht Anhydroacetonbenzilcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_4$. Ebenso entsteht aus Benzil, Acetessigsäureester und C_2H_5ONa das Natriumsalz des Anhydridbenzilacetessigsäureesters $C_{32}H_{28}O_6.C_2H_5$. Verbindet sich, in Gegenwart von KOH, mit Ketonen, unter Wasseraustritt. So entsteht, beim Versetzen eines Gemenges aus Benzil und überschüssigem Aceton mit wenig konzentrierter Kalilauge, Acetonbenzil $C_{17}H_{16}O_3$; nimmt man überschüssige Kalilauge, so resultirt hierbei Diphenylcyclopentanon $C_{17}H_{14}O_2$. Bei Anwendung von überschüssigem Benzil resultirt Dehydracetondibenzil. Benzil und Nitrile s. S. 297.

Benzilbenzoïn $C_{24}H_{32}O_8 = 2C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. *B.* Stellt man die Lösung von 16 g Benzil in 200 ccm wasserhaltigem Aether an die Sonne, so wird nach 3–4 Tagen fast die Hälfte desselben in Benzilbenzoïn umgewandelt. Gleich-zeitig entsteht viel Aldehyd, sowie etwas Benzoësäure und Benzilsäure (KLINGER, *B.* 19, 1866). — Krystallpulver. Schmilzt bei 134 – 135° , dabei in Benzil und Benzoïn zerfallend. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol oder Benzol, in Benzil und Benzoïn. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, im Wasserstoffstrome, entstehen glatt Benzoïn und Benzilsäure.

m-Dichlorbenzil $C_{14}H_8Cl_2O_2 = C_6H_4Cl.CO.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von *m*-Dichlorbenzoïn mit konc. HNO_3 (KLIMONT, *Dissert.*). — Nadeln. Schmelzp.: 121 – 122° .

Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)_2$. a. *o*-Nitrobenzil. *B.* Beim Eintröpfeln von CrO_3 (entsprechend 2 At. Sauerstoff), gelöst in Eisessig, in eine siedende Lösung von (1 Mol.) *o*-Nitrodesoxybenzoïn in Eisessig (LIST, *B.* 26, 2453). — Gelbe Nadeln mit schwach grünem Reflex (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° . Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Benzol.

Oxime $C_{14}H_{10}N_2O_4$. a. α -Oxim $NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).CO.C_6H_5$. *B.* Bei 2 stündigem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) *o*-Nitrobenzil mit (3 Mol.) $NH_3O.HCl$ und einem Tropfen HCl (LIST). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 185° . Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Benzoësäure, Salicylsäure und $NaNO_2$.

b. β -Oxim $NO_2.C_6H_4.CO.C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Wurde einmal beim Behandeln einer stark alkalischen Lösung von *o*-Nitrobenzil mit $NH_3O.HCl$ erhalten (LIST). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 265° . Beim Kochen mit Natron entsteht kein $NaNO_2$.

Dioxim $C_{14}H_{11}N_2O_4 = NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Bei 2 tägigen Erhitzen von 1 Mol. des Monoxims mit 3 Mol. $NH_3O.HCl$ und etwas Alkohol auf 120 – 130° (LIST). — Große Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 244° , unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Natron mit rother Farbe.

b. *p*-Nitrobenzil. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Desoxybenzoïn mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) oder beim Eintragen von 1 Thl. Benzoïn in (3 Thle.) auf 0° abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Die Lösungen werden mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Aether umkrystallisirt (ZININ, *A. Spl.* 3, 153). — Gelbe Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 141—142° (HAUSMANN, *B.* 23, 532). Destillirt nicht unzersetzt. Löslich in 30 Thln. kochendem Alkohol (von 85°), leichter löslich in Aether und CHCl₃. Zerfällt, durch heisse, alkoholische Kalilösung, in Azobenzoësäure und Oxybenzoësäure: C₁₄H₉(NO₂)₂O₂ + 2KHO = C₇H₄NO₂.K + C₇H₅KO₃ + H₂O. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Aminodesoxybenzoïn C₁₄H₁₁(NH₂)₂O über.

Dinitrobenzil C₁₄H₆(NO₂)₂O₂. *B.* Beim Kochen von Benzil mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Dinitrobenzile, die sich nicht durch fraktionirte Krystallisation trennen lassen. Man fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich moosartige Krystalle aus, die, nach mehrwöchentlichem Stehen unter Benzol + Alkohol, in ein Gemenge blätteriger und oktaëdrischer Krystalle übergehen. Die Krystalle werden durch Auslesen getrennt (ZAGUMENNY, *Ж.* 4, 278).

Die oktaëdrischen Krystalle schmelzen bei 131°. Sie lösen sich in 41 Thln. kochendem und in 137 Thln. kaltem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt wieder das moosartige Gemenge.

Die blätterigen Krystalle schmelzen bei 147°. Sie lösen sich in 52,5 Thln. kochendem und in 290 Thln. kaltem Alkohol. Aus der Lösung scheiden sich die Blätter völlig unverändert aus.

Isodinitrobenzil. *B.* Bei der Oxydation von α - oder γ -Dinitrodesoxybenzoïn mit CrO₃ und Essigsäure (GOLUBEV, *Ж.* 13, 29). — Grobe, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 205°. Löslich in 2389,8 Thln. kaltem und in 119,4 Thln. kochendem Alkohol (von 95°); unlöslich in Wasser und Aether; ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol oder Eisessig. Färbt sich am Lichte grünlich. Wird durch Sn + HCl in Diiminotolan C₁₅H₁₀N₂ (s. u.) umgewandelt.

Diiminotolan (?) C₁₄H₁₀N₂ = $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Behandeln einer Lösung von (1 Thl.) reinem Isodinitrobenzil in 25 Thln. Alkohol (von 90%) mit Zinn und (10 Thln.) alkoholischer Salzsäure (GOLUBEV, *Ж.* 16, 577). Man unterstützt die Reaktion zuletzt durch Kochen und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag, nach dem Waschen mit kaltem Alkohol, aus heissem Alkohol (von 95%) um. — Dünne, rhombische Tafeln. Sublimirt bei 250°, ohne vorher zu schmelzen. Schmilzt gegen 380°. 1 Thl. löst sich in 1321 Thln. kaltem Alkohol (von 95%) und in 269,5 Thln. siedendem Alkohol; die Lösung fluorescirt violett. 1 Thl. löst sich in 821 Thln. siedendem Eisessig; fast gar nicht in kaltem. Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Aether, CHCl₃ und Benzol. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali. Wird von concentrirter Salzsäure nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dibenzoylderivat C₂₈H₁₈N₂O₂ = C₁₄H₆(N.C₇H₅O)₂ (?). *B.* Beim Erwärmen von Diiminotolan C₁₄H₁₀N₂ mit Benzoylchlorid (GOLUBEV, *Ж.* 16, 581). Man wäscht das Produkt erst mit Sodalösung, dann, nach dem Trocknen, mit Alkohol und krystallisirt es aus Toluol um. — Blassgelbliche Nadeln (aus 1 Vol. Toluol + 3 Vol. Alkohol von 90%). Schmelzp.: 239,5—240,5°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol, sehr schwer in Alkohol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift.

Verbindung mit Benzol C₂₆H₁₆N₂O₂ + C₆H₆. *D.* Man löst 1 Thl. des Dibenzoylderivates in 100 Thln. kochendem Benzol und fügt 2 Vol. heissen Alkohol (von 90%), unter Rühren, hinzu (G.). — Nadeln. Verliert an der Luft alles Benzol.

Verbindung C₁₆H₁₂N₂O. *B.* Man löst Benzil in genügend Alkohol, fügt überschüssige, wasserfreie Blausäure hinzu und sättigt, bei 0°, mit Salzsäuregas. Das Gemisch bleibt einige Wochen stehen, wird dann mit Wasser vermischt und in Schalen an die Luft gestellt. Die ausgeschiedene, zähe Masse kocht man mit Sodalösung aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 30). — Glänzende, blassgelbe Tafeln oder flache Nadeln. Schmelzp.: 196—197°. Schwer löslich in kochendem Wasser und Benzol, leicht in kochendem Alkohol. Löst sich in warmer, concentrirter Salzsäure; wird durch diese Säure bei 170° nicht verändert. Auch Kalilauge ist ohne Wirkung.

Säure C₁₆H₁₃NO₄ = C₆H₅.C(OH,CN).C(C₆H₅,OH).CO₂H (?). *B.* Man versetzt eine Lösung von Benzil in Alkohol mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure, sättigt das Gemisch mit Salzsäuregas und lässt sehr lange stehen (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 31). — Prismen (aus Wasser), Schmelzp.: 196°. Löslich in Soda.

Benzildihydrocyanid C₁₄H₁₀O₂.(CNH₂)₂ — s. Diphenylweinsäure C₁₆H₁₄O₆ Bd. II, S. 2022.

Aethylidibenzil $C_{30}H_{24}O_4$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Benzil (JENA, *A.* 155, 79), Benzoin (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 336) oder Acetylbenzoin (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92) mit alkoholischer Kalilauge. $2C_{14}H_{10}O_2$ (Benzil) + $C_2H_5.OH = C_{30}H_{24}O_4 + H_2O$. — *D.* Man trägt 200 g feingepulvertes Benzil in eine Lösung von 10 g KHO in $2\frac{1}{2}$ l Alkohol ein, schüttelt gut um und lässt 14 Tage lang bei Luftabschluss stehen. Das ausgeschiedene Pulver wird mit Aether gewaschen und dann aus Benzol und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert (OWENS, JAPP, *B.* 18, 175). — Krystallisiert, aus Alkohol, in kleinen, glänzenden, alkoholhaltigen Krystallen $C_{30}H_{24}O_4 \cdot C_2H_5O$, die erst bei 120° allmählich allen Alkohol verlieren. Krystallisiert, aus Benzol, mit 1 Mol. Benzol in mikroskopischen Platten, die an der Luft verwittern. Schmelzp.: 200° . Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert mit Salpetersäure kein Benzil.

Acetyläthylidibenzil $C_{32}H_{28}O_5 = C_{30}H_{25}(C_2H_5O)_4$. *B.* Aus Aethylidibenzil und Acetylchlorid (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 337). — Krystalle. Schmelzp.: 145° . Ist nach OWENS und JAPP (*B.* 18, 177) eine Essigsäureverbindung des Aethylidibenzoins.

Verbindung $C_{31}H_{28}O_4$. *B.* Man trägt 10 g Benzil in die Lösung von 2 g KOH in 100 ccm Isopropylalkohol ein und lässt, bei Luftabschluss, einige Monate stehen (JAPP, RASCHEN, *Soc.* 49, 832). Man wäscht die ausgeschiedenen Krystalle erst mit Aether, dann mit Wasser und krystallisiert sie aus Alkohol um. — Glänzende, rhomboëdrische Krystalle. Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei $147-148^\circ$. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Ammoniakderivate des Benzils (LAURENT, *J. pr.* 35, 461). Beim Einleiten von NH_3 in eine warme, alkoholische Benzillösung entstehen Imabenzil, Benzilam und Benzilimid (LAURENT). Beim Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100° entstehen Benzilam und Benzilimid. Erhitzt man auf 130° , so wird zunächst Benzilimid gebildet, hierauf Benzilam und, bei längerem Erhitzen, Lophin. Mit Ammoniak von 30%, entsteht, in der Kälte, wesentlich Imabenzil (HENIUS, *A.* 228, 342).

a. **Imabenzil** $C_{35}H_{28}N_2O_3$. *B.* S. oben (LAURENT). Entsteht, neben wenig Benzilimid und Benzilam, beim Stehen von überschüssigem, 30 procentigem Ammoniak mit einer alkoholischen Benzillösung (HENIUS, *A.* 228, 343). $3C_{14}H_{10}N_2 + 2NH_3 = C_{35}H_{28}N_2O_3 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) + H_2O (JAPP, WYNN, *Soc.* 49, 477). Man krystallisiert das Imabenzil aus Holzgeist um. — Glänzende, orthorhombische (FLETCHER, *Soc.* 49, 476) Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 194° , dabei in Bittermandelöl, Benzilimid und Benzilam zerfallend. Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol. Leicht löslich, unter Zersetzung, in heißer Essigsäure. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Bittermandelöl, Benzoësäure und Benzilimid. Beim Erhitzen für sich werden Bittermandelöl, Benzilimid, Benzilam und Lophin (?) gebildet. Beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid entstehen Benzilimid, Benzilam und Benzil. Ähnlich wirken alkoholisches Kali und alkoholisches Ammoniak; bei längerer Einwirkung von Letzterem entsteht aber Lophin. Zerfällt, beim Kochen von verdünnter H_2SO_4 , in NH_3 , Benzil und Benzilimid. $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_{14}H_{10}O_2 + C_{21}H_{17}NO_2$. Vitriolöl bewirkt Spaltung in NH_3 , Benzoësäure, Bittermandelöl und Benzilam. $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_7H_6O_2 + C_7H_6O + C_{21}H_{15}NO$. Beim Lösen in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) entstehen zwei Nitroörper, von denen der eine bei $275-280^\circ$ schmilzt (H.).

b. **Benzilimid** $C_{21}H_{17}NO_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot O \\ C_6H_5 \cdot \dot{C} \cdot NH \end{matrix} > C(OH) \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus Benzil und NH_3 ; bei vorsichtigem Behandeln von Imabenzil mit alkoholischem Kali (LAURENT). — *D.* Man erhitzt Benzil mit alkoholischem Ammoniak 3 Stunden lang auf 100° (HENIUS, *A.* 228, 348). — Asbestartige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: $137-139^\circ$. Wird von Chromsäure zu Benzoësäure oxydiert. Unzersetzt löslich in heißem Eisessig. Wird, beim Erwärmen von Vitriolöl oder bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Benzilam übergeführt.

5,6-Dihydro-2,3-Diphenylpiazin, Diphenyldihydropyrazin $C_{16}H_{14}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot \\ C_6H_5 \cdot \end{matrix}$. *C:* $N \cdot CH_2$. *Ċ:* $N \cdot \dot{C}H_2$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von Benzil mit Aethylendiamin und Alkohol (MASON, *B.* 20, 268). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $160-161^\circ$. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Unlöslich in konzentrierten Mineralsäuren, zerfällt aber, beim Erwärmen mit ihnen, in Benzil und Aethylendiamin. Zerfällt, bei der Destillation, in Wasserstoff und Diphenylpiazin $C_{16}H_{12}N_2$. Nimmt direkt 2 Mol. HCN auf. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen 2,3-Diphenylpiazin und Tetraphenylpiazin $C_{32}H_{26}N_4$. Beim Kochen mit alkoholischem KCN entsteht das Amid der 2,3-Diphenylpiazincarbonsäure.

Dihydrocyanid $C_{18}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot CH \cdot N(CN) \cdot CH_2$. *B.* 10 g 5,6-Dihydro-2,3-Diphenylpiazin, 6 g HCN und 100 ccm Alkohol werden zum Kochen erhitzt und dann 6 g Eisessig zugeköpft (MASON, DRYFOOS, *Soc.* 63, 1296). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 203—204°. Schwer löslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Diphenylpiazin.

1,4-Dihydro-2,3-Diphenylpiazin $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot CH$
 $C_6H_5 \cdot \ddot{C} \cdot NH \cdot \ddot{C}H$. *B.* Durch Aufkochen von 5,6-Dihydro-2,3-Diphenylpiazin (s. S. 283) bei 25 mm (MASON, DRYFOOS, *Soc.* 63, 1293). — Oxydirt sich rasch zu Diphenylpiazin. — $(C_{16}H_{14}N_2)_3 + (PtCl_4)_2 + H_2O$ (?). Tafeln.

Diacetylderivat $C_{20}H_{18}N_2O_2 = C_{16}H_{12}N_2(C_2H_3O)_2$. Prismen. Schmelzpz.: 132—133° (M., DR.). Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Wird von verd. HCl bei 120° zerlegt in Benzil, Essigsäure und Aethylendiamin.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{22}N_2O_2 = C_{16}H_{12}N_2(C_7H_5O)_2$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 188—189° (M., DR.). Unlöslich in Aether.

Methyldihydrodiphenylpiazin $C_{17}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Propylendiamin in eine kochende alkoholische Lösung von Benzil (STRACHE, *B.* 21, 2663). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 111—112°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Aether, ziemlich schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Löst sich mit rother Farbe in Vitriolöl; auf Zusatz von Wasser fällt Benzil heraus.

Benzilmonoguanyl $C_{15}H_{13}N_3O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \cdot N \cdot C(NH) \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen der Lösungen von (1 Mol.) Benzil und (1 Mol.) Guanidin(carbonat) (WENSE, *B.* 19, 762). $C_{14}H_{10}O_2 + CH_5N_3 = C_{15}H_{13}N_3O + H_2O$. — Oblonge Blätter (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 43). Ziemlich löslich in heißem Alkohol. Unlöslich in Wasser.

Benzildiguanyl $C_{16}H_6N_6$. *B.* Aus Benzil und 2 Mol. Guanidin (WENSE, *B.* 19, 763). — Krystallkörner. Reagirt alkalisch. Zieht CO_2 an. — $C_{16}H_{16}N_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Kleine Würfel oder Blätter.

Anilbenzil $C_{20}H_{15}NO = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil mit überschüssigem Anilin, im Rohr, (VOIGT *J. pr.* [2] 34, 24) auf 130° (BANDROWSKI, *M.* 9, 687). — Gelbe, trikline Prismen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 105°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, Aceton und Benzol. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 tritt theilweise Zerlegung, unter Abspaltung von Anilin, ein. Wird durch Vitriolöl blutroth gefärbt und allmählich gelöst.

Benzildianil $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 200° von Benzil mit Anilin und P_2O_5 (SIEGFELD, *B.* 25, 2601). — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzpz.: 141—142°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, leicht in $CHCl_3$. Wird durch Säuren leicht in seine Komponenten zerlegt (LACHOWICZ, *M.* 14, 284).

Tollilbenzil $C_{21}H_{17}NO = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N \cdot [C_6H_4 \cdot CH_3]) \cdot C_6H_5$. a. o-Derivat. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle o-Toluidin und Benzil auf 160° (BANDROWSKI, *M.* 9, 688). Nach KULISCH (*M.* 16, 352) gelingt die Darstellung dieses Körpers nur durch Kochen von Benzil mit o-Toluidin, Alkohol und einigen Tropfen Kalilauge (von 10%). — Grofse goldgelbe, trimetrische (PELIKAN, *M.* 16, 353) Tafeln (aus Aether). Schmelzpz.: 104°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Oxim $C_{21}H_{18}N_2O = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C(N \cdot C_7H_7) \cdot C_6H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 178—180° (KULISCH, *M.* 16, 354).

b. p-Derivat. *B.* Entsteht, neben p-Ditolilbenzil, bei einstäudigem Erhitzen gleicher Moleküle Benzil und p-Toluidin auf 130° (BANDROWSKI, *M.* 9, 690). — Lange, gelbe Säulen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 116—117°.

Benzilanil-p-Tolil $C_{27}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot C(N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Anilbenzoïn mit p-Toluidin oder von p-Tolilbenzoïn mit Anilin, an der Luft, auf 180° (LACHOWICZ, *M.* 14, 287). — Gelbe, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 135°. Leicht löslich in Benzol. Beim Kochen mit $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ (+ Alkohol) entsteht das Derivat $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C(N \cdot C_7H_7) \cdot C_6H_5$.

p-Ditolilbenzil $C_{28}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* S. p-Tolilbenzil (BANDROWSKI, *M.* 9, 691). Findet sich in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des p-Tolilbenzils. Entsteht auch beim Erhitzen von p-Tolilbenzoïn mit

p-Toluidin auf 180° , an der Luft (LACHOWICZ, *M.* 14, 289). — Hellgelbe, trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161° . Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Stehen, in alkoholischer Lösung, mit $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ entsteht p-Tolilbenzoxim.

α -Naphthylbenzil $C_{24}H_{17}NO = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N \cdot C_{10}H_7) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Di- α -Naphthylbenzil, bei 4stündigem Erhitzen auf 160° von (1 Mol) Benzil mit (2 Mol.) α -Naphthylamin (BANDROWSKI, *M.* 9, 691). Man fällt mit Aether und behandelt den Niederschlag mit siedendem Alkohol, wobei Dinaphthylbenzil ungelöst bleibt. — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol) oder groÙe Rhomben (aus Aether). Schmelzp.: $138-139^\circ$. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leichter in Aether, sehr leicht in Benzol.

Di- α -Naphthylbenzil $C_{34}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot C_{10}H_7) \cdot C(N \cdot C_{10}H_7) \cdot C_6H_5$. *B.* S. α -Naphthylbenzil (BANDROWSKI, *M.* 9, 692). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: $218-219^\circ$. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und Ligroin, sehr leicht in Benzol.

Tolanharnstoff, Diphenylacetylendiurein $C_{16}H_{14}N_4O_2 = C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \cdot CO \cdot NH \\ \diagdown NH \cdot CO \cdot NH \end{matrix} \cdot C_6H_5$. *B.* Bei $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf 220° von 1 Thl. Benzil mit 3 Thln. Harnstoff (ANGELI, *G.* 19, 563). Bei 3stündigem Erhitzen auf $170-175^\circ$ von 5 g Benzil mit 2.9 g Harnstoff und Alkohol (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* 261, 133). — Seideglänzende Nadelchen. Zersetzt sich oberhalb 310° , ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in kaltem Eisessig. Mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht bei 140° ein Diacetylderivat, bei 240° aber die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$.

Diacetylderivat $C_{20}H_{18}N_4O_4 = C_{16}H_{12}N_4O_2 \cdot (C_2H_3O)_2$. *B.* Aus 1 Thl. der Verbindung $C_{16}H_{14}N_4O_2$, 2 Thln. Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid bei 140° (ANGELI). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt bei 266° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Essigäther mit violetter Fluorescenz.

Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O = CO \begin{matrix} \diagup NH \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim 8stündigem Erhitzen auf 240° von 1 g Diphenylacetylendiurein mit 2 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid (ANGELI, *G.* 19, 566). — Nadeln (aus Essigäther + Eisessig). Schmilzt nicht bei 310° . Unlöslich in Benzol, wenig löslich in Essigäther, die Lösung fluorescirt violett.

Tolanthioharnstoff $C_{16}H_{14}N_4S_2$. *B.* Aus Benzil und Thioharnstoff bei 145° (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* 261, 134). — Zersetzt sich bei 300° . Sehr schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{35}H_{24}N_4O = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot (N_2 \cdot C_{14}H_{10})_2$. *B.* Aus Benzil und 2,6-Dinitro-1,3-Diamino-4-Anisol (NIETZKI, KURTENACKER, *B.* 25, 283). — Orange gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 242° . Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Eisessig.

Verbindungen $C_{29}H_{26}N_2O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} C \cdot C_6H_5 \\ C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ a. m-Tolyl-derivat ($C_2H_5 \cdot O \cdot N \cdot C_7H_7 \cdot OH : N = 1:3:4$). *B.* Beim Kochen des entsprechenden Phenoläthers $NH(C_7H_7) \cdot C_6H_5 \cdot (NH_2) \cdot OC_2H_5$ mit Benzil und Alkohol (JACOBSON, *A.* 287, 171). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176° . Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin.

b. p-Tolylderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $144-146^\circ$ (J., *A.* 287, 178). Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin.

Verbindung $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3) \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} C \cdot C_6H_5 \\ C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ($CH_3 : OC_2H_5 : N \cdot C_6H_5 : N = 1:2:4:5$). *B.* Durch Kochen des entsprechenden Kresoläthers $NH(C_6H_5) \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3, NH_2) \cdot OC_2H_5$ mit Benzil und Alkohol (JACOBSEN, *A.* 287, 150). — Glänzende, citronengelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 136° . Sehr leicht löslich in Aether.

Verbindungen $C_{30}H_{28}N_2O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3) \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} C \cdot C_6H_5 \\ C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ a. o-Tolylderivat ($CH_3 : OC_2H_5 : N \cdot C_7H_7 : N = 1:2:4:5$). Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153° (JACOBSON, *A.* 287, 191).

b. m-Tolylderivat. Kanariengelbe Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $137,5$ bis 140° (JACOBSON, *A.* 287, 197). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c. p-Tolyl-p-Kresolderivat. Kanariengelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: $178-179^\circ$ (J., *A.* 287, 210). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

Diäthoxyldiphenylchinoxalin $C_{24}H_{22}N_2O_2 = (C_2H_5 \cdot O)_2 \cdot C_6H_2 \begin{matrix} \diagup N \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown N \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen einer heißen alkoholischen Lösung von Benzil in eine Lösung von 2,3-Diaminohydrochinondiäthylätherhydrochlorid und etwas Natriumacetat in Alkohol (NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1212). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163° .

Derivat des Diaminoapions $C_{22}H_{16}N_2O_4 = C_9H_8O_4 \left\langle \begin{array}{l} N.C.C_6H_5 \\ N.C.C_6H_5 \end{array} \right.$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Diaminoapion in Eisessig mit einer Lösung von (1 Mol.) Benzil in Eisessig (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2291). — Nadeln aus Alkohol). Schmelzpz.: 222°. Die Lösung in Vitriolöl ist intensiv rothviolett.

Diphenylehinoxalin-*m*-Carbonsäure $C_{21}H_{14}N_2O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N \\ C_6H_5.C:N \end{array} \rangle C_6H_3.CO_2H$. *B.*

Aus 3,4-Diaminobenzoësäure und Benzil, beide gelöst in heissem Eisessig (ZEHRRA, *B.* 23, 3627). — Gelbliche Plättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 288°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und Benzol. — $Ba(C_{21}H_{16}N_2O_2)_2 + 3H_2O$. Nadelchen. Sehr schwer löslich in heissem Wasser.

Aethylester $C_{23}H_{18}N_2O_2 = C_{21}H_{16}N_2O_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 151°. (ZEHRRA, *B.* 23, 3628). Ziemlich leicht löslich in Aether und Benzol, leicht in heissem Alkohol.

Verbindungen von Benzil, Aldehyden und Ammoniak. Tetraphenylglykosin $C_{30}H_{22}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.C.N \end{array} \rangle C.C \left\langle \begin{array}{l} NH.C.C_6H_5 \\ N.C.C_6H_5 \end{array} \right.$ (?). *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine 40° warme, alkoholische Lösung von Benzil und Glyoxal (JAPP, CLEMINSHAW, *Soc.* 51, 553). Man filtrirt nach 12 Stunden ab und wäscht den Niederschlag mit warmer, verdünnter Salzsäure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig; die Lösungen fluoresciren blau.

Benzil, Zimmtaldehyd und NH_3 . a. Dibenzoyldiennylendiamin $C_{32}H_{26}N_2O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Man sättigt eine 40° warme, alkoholische Lösung von 100 g Benzil und 33 g Zimmtaldehyd mit Ammoniakgas (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 468). Hierbei fällt Dibenzoyldiennylendiamin aus, das man noch warm abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich, beim Stehen, Cinnimabenzil ab. — Mikroskopische Prismen. Schmelzpunkt: 264°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Phenol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, Benzoësäure und Benzenyldiennylendiamin.

Benzenyldiennylendiamin $C_{26}H_{22}N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.CH:CH.CH.NH \\ C_6H_5.CH:CH.CH.N \end{array} \rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 150° von Dibenzoyldiennylendiamin mit einer 10procentigen Lösung von KOH in Holzgeist (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 469). Man verdunstet das Produkt, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus Benzol um. $C_{32}H_{26}N_2O_2 = C_{25}H_{22}N_2 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzpz.: 207°. — $(C_{25}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, seidglänzende Nadeln.

b. Cinnimabenzil $C_{37}H_{30}N_2O_3$. *B.* Siehe Dibenzoyldiennylendiamin (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 470). $2C_{14}H_{10}O_2 + C_9H_8O + 2NH_3 = C_{37}H_{30}N_2O_3 + 2H_2O$. — Nadeln und kurze Prismen. Schmelzpz.: 188°. Löslich in kochendem Alkohol und in kochendem Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und Cinnidimabenzil. Wird, durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 , in Benzylimid $C_{21}H_{17}NO_2$, Benzoësäure, Zimmtaldehyd und NH_3 gespalten.

Cinnidimabenzil $C_{30}H_{26}N_2O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Cinnimabenzil mit einer 10procentigen Lösung von KOH in Holzgeist auf 100° (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 471). $C_{37}H_{30}N_2O_3 + H_2O = C_{30}H_{26}N_2O_3 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Krystallpulver. Schmelzpz.: 283°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heissem Phenol.

Dihydroxystilbendiamin $C_{14}H_{16}N_2O_2 = \begin{array}{l} OH.C_6H_4.CH.NH_2 \\ OH.C_6H_4.CH.NH_2 \end{array}$. *B.* Bei fünfständigem Erhitzen von Dibenzoyldihydroxystilbendiamin (s. u.) mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. rauchender Salzsäure, 2 Vol. Wasser) auf 210° (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 675). Man füllt die filtrirte Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Benzol um. Lässt sich leichter darstellen durch Erhitzen von Diacetyldiacetoxystilbendiamin (s. u.) mit concentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 120° (J., H., *Soc.* 45, 682). — Kleine, glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzpz.: 180,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Benzol. Liefert mit Essigsäureanhydrid, in der Kälte, Diacetyldihydroxystilbendiamin und bei 150° das Tetracetylderivat $C_{22}H_{24}N_2O_6$. — $C_{14}H_{16}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Grofse, orangefarbene, durchsichtige Tafel. — Das Pikrat ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Diacetyldihydroxystilbendiamin $C_{18}H_{20}N_2O_4 = \begin{array}{l} OH.C_6H_4.CH.NH.C_2H_5O \\ OH.C_6H_4.CH.NH.C_2H_5O \end{array}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 8 g Diacetyldiacetoxystilbendiamin (s. u.) mit 15 g KOH und 75 g

Wasser (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 680). Man fällt die Lösung mit HCl, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus, löst ihn in kochendem Phenol und fällt mit Alkohol. — Krystall-schmelz. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in kochendem Alkohol.

Diacetyldiacetoxystilbendiamin $C_{22}H_{24}N_2O_6 = \begin{matrix} C_2H_3O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH.NH.C_2H_3O \\ C_2H_3O_2 \cdot C_6H_4 \cdot \dot{C}H.NH.C_2H_3O \end{matrix}$. B. Bei anhaltendem Kochen von Dibenzoyldihydroxystilbendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 679). — Krystallisiert aus Alkohol, mit 1 Mol. Alkohol, in dünnen Prismen. Schmelztp.: 216—219°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, erst Diacetyldihydroxystilbendiamin und dann Dihydroxystilbendiamin.

Dibenzoyldihydroxystilbendiamin $C_{28}H_{24}N_2O_4 = \begin{matrix} OH \cdot C_6H_4 \cdot CH.NH \cdot C_7H_5O \\ OH \cdot C_6H_4 \cdot \dot{C}H.NH \cdot C_7H_5O \end{matrix}$. Scheidet sich aus beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung gleicher Gewichtstheile Benzil und Salicylaldehyd in warmem Alkohol (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 673). $2C_7H_6O_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 3NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O_4 + 2H_2O$. Man kocht den gebildeten Niederschlag mit Alkohol aus. — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Bräunt sich gegen 260° und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w.; ziemlich löslich in kochendem Phenol. Wird durch Kochen mit Natronlauge schwer verseift, leichter durch Erhitzen mit verdünnter HCl auf 210°.

Dibenzoyldiacetoxystilbendiamin $C_{42}H_{32}N_2O_6 = \begin{matrix} C_2H_3O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH.NH.C_7H_5O \\ C_2H_3O_2 \cdot C_6H_4 \cdot \dot{C}H.NH.C_7H_5O \end{matrix}$. B. Bei sechsständigem Kochen von 1 Thl. Dibenzoyldihydroxystilbendiamin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 678). — Tafeln (aus Eisessig). Schmelztp.: 225—227°. Wenig löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Kalilauge, in Essigsäure und Dibenzoyldihydroxystilbendiamin.

Dibenzoyldibenzoxystilbendiamin $C_{42}H_{32}N_2O_6 = \begin{matrix} C_7H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH.NH \cdot C_7H_5O \\ C_7H_5O_2 \cdot C_6H_4 \cdot \dot{C}H.NH \cdot C_7H_5O \end{matrix}$. B. Beim Erhitzen von Dibenzoyldihydroxystilbendiamin mit Benzoësäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 682). — Mikroskopische Tafeln (aus Eisessig). Schmelztp.: 246—248°. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, Dibenzoyldihydroxystilbendiamin.

Hydrazinderivate des Benzils. Phenylbenzoylhydrazimethylen $C_{14}H_{12}N_2O = C_6H_5 \cdot C(CO \cdot C_6H_5) \begin{matrix} \langle NH \\ \dot{N}H \end{matrix}$. B. Beim Aufkochen von 20 g Benzil, gelöst in ganz wenig heißem Alkohol, mit 6 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 176). — Schuppen. Schmilzt bei 151° unter Stickstoffentwicklung. Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Destilliren, glatt in Stickstoff und Phenylbenzylketon. Liefert ein Diacetylderivat. Verbindet sich mit Benzaldehyd. Wird von HgO zu Phenylbenzoylazomethylen $C_{14}H_{10}N_2O$ oxydirt. Liefert ein Silbersalz.

Phenylbenzoylazomethylen, Ketazodiphenylketon $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \begin{matrix} \langle N \\ \dot{N} \end{matrix}$. B. Beim Schütteln einer kalten Benzollösung von Phenylbenzoylhydrazimethylen mit HgO (CURTIUS, *B.* 22, 2162; CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 182). — Große, ziegelrothe, glänzende, durchsichtige Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 63° unter Gasentwicklung und verpufft bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Brom erzeugt Dibromdesoxybenzoïn $C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Mit HCl-Gas entsteht Chlordesoxybenzoïn. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Desoxybenzoïn reducirt.

Benzoylisobenzalazin $C_{21}H_{16}N_2O = C_6H_5 \cdot C(C_7H_5O) \begin{matrix} \langle N \\ \dot{N} \end{matrix} \rangle CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Benzaldehyd mit 2 Thln. Phenylbenzoylhydrazimethylen (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 178). — Krystalle (aus Benzol). Schmelztp.: 150°; Siedep.: 300° bei 80 mm. Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in heißem Alkohol. Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat, im Rohr, entstehen Benzalazin und Diphenylbishydrazimethylen.

2-Diphenylbishydrazimethylen $C_{14}H_{14}N_4 = \begin{matrix} NH \\ \dot{N}H \end{matrix} \rangle C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \begin{matrix} \langle NH \\ \dot{N}H \end{matrix}$. B. Bei 10stündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von 5 g Benzil mit 3 g Hydrazinhydrat und einigen Tropfen Alkohol (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 183). Beim Erhitzen von Bisbenzoylphenylazimethylen mit Hydrazinhydrat auf 130° (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] 52 135). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 147°. Zerfällt bei 200° in NH_3 , Stickstoff und α -Dibenzylazin $C_{28}H_{24}N_2$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird von Säuren, schon in der Kälte, in N_2H_4 und Benzil zerlegt. Wird von HgO glatt zu Tolan (und Stickstoff) oxydirt.

α -Dibenzilazin, Bisphenylbenzylazimethylen $C_{25}H_{24}N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : N]_2$. B. Bei 12stündigem Erhitzen auf 200° von Diphenylbishydrazimethylen (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 184). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161—162°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol. Wird durch Kochen mit (Benzol und) HgO nicht verändert. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H₂SO₄, in N₂H₄ und Phenylbenzylketon.

Benzilphenylhydrazoncarbonsäure $C_{21}H_{16}N_2O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot C_6H_5$. a. o-Derivat. B. Wie bei der entsprechenden p-Carbonsäure (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1139). — Schmelzp.: 212°.

b. p-Derivat. B. Bei 2—3stündigem Erwärmen eines mit Alkohol verriebenen Gemenges aus 1 Mol. Benzil und 1 Mol. p-Hydrazinbenzoesäure (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1133). Man fällt die klare Lösung mit Wasser, löst die gefällte Säure in Natron und füllt die filtrirte Lösung durch verd. Essigsäure. — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 212°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Benzilbisphenylhydrazoncarbonsäure $C_{25}H_{20}N_4O_4 = C_6H_5 \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot C_6H_5$. a. o-Derivat. B. Wie bei dem isomeren p-Derivat (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1139). — Schmilzt oberhalb 320°.

b. p-Derivat. B. Bei 6stündigem Erhitzen von 1 Mol. Benzil mit 2 Mol. p-Hydrazinbenzoesäure und Alkohol (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1133). — Mikroskopische Prismen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 320°. Sehr schwer löslich.

Diäthylester $C_{22}H_{30}N_4O_4 = C_{28}H_{20}N_4O_4(C_2H_5)_2$. B. Entsteht neben Triphenylosotriazon-p-Carbonsäureäthylester $C_{23}H_{19}N_3O_2$, beim Erhitzen auf 100—140° von Benziloximphenylhydrazon-p-Carbonsäure mit Alkohol und HCl (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1136). Aus Benzilphenylhydrazoncarbonsäure, NH₃O.HCl und Alkohol (A., Cl.). Durch Erhitzen von Benzilphenylhydrazoncarbonsäure mit absol. Alkohol und etwas HCl auf 100° (A., Cl.). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 229°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Triphenylosotriazon-p-Carbonsäure $C_{21}H_{15}N_3O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : N \\ C_6H_5 \cdot \dot{C} : N \end{matrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Der Aethylester entsteht, neben Benzilbisphenylhydrazon-p-Carbonsäureester $C_{32}H_{30}N_4O_4$, beim Erhitzen von 1 g Benziloximphenylhydrazon-p-Carbonsäure mit 2 ccm Alkohol und 3 Tropfen konc. HCl auf 100—140° (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1136). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 258°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Aethylester $C_{23}H_{19}N_3O_2 = C_{21}H_{14}N_3O_2 \cdot C_2H_5$. B. Siehe die Säure (AUWERS, CLOS). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Leicht löslich.

Benzilbenzoylhydrazin $C_{25}H_{22}N_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot \dot{C} : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Bei 12stündigem Erhitzen auf 120° von Benzil und Benzhydrazid (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 308). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 206°. Leicht löslich in CHCl₃, unlöslich in Wasser und Aether.

Hydroxylaminderivate des Benzils. Benziloxim $C_{14}H_{11}NO_2$. Benzil liefert mit Hydroxylamin zwei isomere Monoxime, und zwar entstehen durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin, bei 0°, gleiche Quantitäten des α - und γ -Derivats, während bei Zimmertemperatur oder durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin vorwiegend das γ -Derivat gebildet wird (V. MEYER, AUWERS, *B.* 22, 540). Beim Erhitzen mit (2 Mol.) Phenylhydrazin auf 120° zerfallen beide Oxime in Benzildiphenylhydrazon und NH₃O (MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* 22 [2] 183).

a. α -Derivat $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : N \\ C_6H_5 \cdot \dot{C} : N \end{matrix} > O = \begin{matrix} N \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. D. Man fügt zu (10 Thln.) Benzil, gelöst in (300 Thln.) Alkohol, eine Lösung, in wenig Wasser, von (3 1/3 Thln.) NH₃O.HCl und (4 Thln.) Natron und lässt einige Stunden stehen, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser versetzt, kein Oel mehr abscheidet. Dann gießt man in viel Wasser, filtrirt und lässt das angesäuerte Filtrat in der Kälte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle behandelt man, nach dem Trocknen, wiederholt mit kleinen Mengen Benzol, wobei nur das γ -Derivat in Lösung geht (MEYER, AUWERS). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heißem Alkohol von 30 9/10). Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, CHCl₃ und Eisessig, weniger in CS₂ und Benzol, sehr wenig in Ligroin. Leicht löslich in verdünnten, unlöslich in konzentrirten Alkalien. Inaktiv. Geht, bei zweistündigem Erhitzen auf 135° oder bei 8stündigem Erhitzen mit absol. Alkohol auf 100°, in das γ -Derivat über. Zerfällt oberhalb 200° in Benzoesäure und Benzonitril (BECKMANN, KÖSTER, *A.* 274, 6). Wird, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100°, in Benzil und Hydroxylamin gespalten. Liefert, mit Hydroxylamin, α -Benzildioxim. Isoamylnitrit erzeugt Benzil. Mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht Aminodesoxybenzoïn $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$.

(BRAUN, *B.* 22, 557). Beim Behandeln mit PCl_5 entstehen Benzonitril und Benzoylchlorid. Verbindet sich, in Gegenwart von Essigsäure, mit Anilin. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Natriumamalgam erzeugt Diphenyloxäthylamin.

Methyläther $C_{15}H_{13}NO_2 = C_{14}H_{10}NO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α -Benzilmonoxim mit Natrium-methylat, CH_3J und Holzgeist (DITTRICH, *B.* 23, 3591). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 62–63°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Ligroin und Benzol. Verbindet sich mit Salzsäure. Geht, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100°, im Rohr, in γ -Benzilmonoxim-methyläther über.

Benzyläther $C_{21}H_{17}NO_2 = C_{14}H_{10}NO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) α -Benzilmonoxim und (1 Atom) Natrium, gelöst in absol. Alkohol, mit (1 Mol.) Benzylchlorid (AUWERS, DITTRICH, *B.* 22, 2000). Entsteht, neben wenig β -Benzilmonoximbenzylätheranhydrid, beim Eintröpfeln von (2 Mol.) Natriumäthylat in eine siedende alkoholische Lösung von (1 Mol.) α -Benzilmonoxim und (2 Mol.) Benzylchlorid (A., D.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Wird, in ätherischer Lösung, durch Salzsäuregas in γ -Benzilmonoximbenzyläther übergeführt. Bei gelindem Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Benzyljodid.

γ -Benzilmonoximbenzylätheranhydrid $C_{21}H_{15}NO$. *B.* Beim Erwärmen auf 130° einer alkoholischen Lösung oder beim Stehen einer stark alkalischen Lösung von (1 Mol.) Benzil und (1 Mol.) salzsaurem γ -Benzylhydroxylamin (AUWERS, DITTRICH, *B.* 22, 2007). Entsteht in sehr geringer Menge beim Eintröpfeln von Natriumäthylat in eine siedende, alkoholische Lösung von α - oder γ -Benzilmonoxim und Benzylchlorid (A., D.). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Verbindet sich mit konc. Salzsäure. Liefert, mit Jodwasserstoffsäure, kein Benzyljodid.

Acetylderivat $C_{16}H_{13}NO_3 = C_{14}H_{10}NO_2 \cdot C_2H_3O$. Breite, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61–62° (V. MEYER, AUWERS). Leicht löslich in Alkohol. Liefert, mit Natron, α -Benzilmonoxim.

Kohlensäureester $C_{29}H_{20}N_2O_5 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O]_2CO$. *B.* Aus Natrium- α -Benziloxim, vertheilt in Benzol, und $COCl_2$, gelöst in Benzol, bei 0° (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 26, 796). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

α -Carbanilidobenziloxim $C_{21}H_{16}N_2O_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot \dot{C} : N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α -Benzilmonoxim, gelöst in Benzol und $C_6H_5 \cdot N : CO$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3111). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 144°.

Bernsteinsäureester $C_{32}H_{24}N_2O_8 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 -]_2$. *B.* Aus dem trockenen Natriumsalz des α -Benziloxims, vertheilt in Benzol, und Succinylchlorid bei 0° (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 26, 797). — Kleine Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroin). Schmelzp.: 164°.

b. $\gamma(\beta)$ -Derivat $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 & = & C_6H_5 \cdot C \cdot NO & = & C_6H_5 \cdot \dot{C} : N \cdot OH \\ HO \cdot \ddot{N} & & C_6H_5 \cdot \ddot{C} \cdot OH & = & C_6H_5 \cdot \dot{C}O \end{matrix}$. *B.* S. das α -Derivat. Entsteht auch bei 8stündigem Erhitzen des α -Derivats mit absol. Alkohol, im Rohr, auf 100° (M., A.). — *D.* Man digerirt eine Lösung von (1 Mol.) Benzil (in verd. Alkohol) mit (etwas weniger als 1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade, bis eine Probe, auf Zusatz von Wasser, ein in Alkalien nahezu unlösliches Oel abscheidet, gießt dann in Wasser, übersättigt mit Alkali, filtrirt und säuert das Filtrat an. Man läßt das ausgeschiedene Oel erstarren und krystallisirt es aus Benzol um (V. MEYER, AUWERS). — Krystallisirt aus Benzol, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol, in glänzenden Prismen oder Nadeln und schmilzt bei 70°. Die Krystalle verlieren an der Luft rasch das Benzol und schmelzen dann bei 113–114°. Inaktiv. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Wird von konc. Salzsäure bei 100° in Benzil und Hydroxylamin gespalten. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin β -Benzildioxim und γ -Benzildioxim. PCl_5 erzeugt Benzoylameisensäureanilid, neben Benzoylchlorid, Anilin u. s. w. Liefert, mit Natriumamalgam, dasselbe Diphenyloxäthoxylamin wie das α -Derivat. Isoamylnitrit erzeugt Benzil. Mit Vitriolöl entsteht Sulfanilsäure. Verbindet sich, bei 30–40°, nicht mit Phenylhydrazin, bei 100° entsteht Benzildiphenylhydrazon. Verbindet sich mit Anilin, in Gegenwart von Essigsäure.

Methyläther $C_{15}H_{13}NO_2 = C_{14}H_{10}NO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus γ -Benzilmonoxim mit Natrium-methylat, CH_3J und Holzgeist (DITTRICH, *B.* 23, 3593). Beim Erhitzen von α -Benzilmonoxim-methyläther mit konc. Salzsäure, im Rohr, auf 100° (D.). — Flache Prismen (aus

Alkohol). Schmelzp.: 64—65°; Siedep.: 219—220° bei 40 mm. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120—130° entstehen Benzil und Benzoëssäure.

Benzyläther $C_{21}H_{17}NO_2 = C_{14}H_{10}NO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) γ -Benzilmonoxim und (1 Atom) Natrium, gelöst in absol. Alkohol, mit (1 Mol.) Benzylchlorid (AUWERS, DITTRICH, *B.* 22, 2000). Entsteht, neben wenig γ -Benzilmonoximbenzylätheranhydrid, beim Eintropfen von (2 Mol.) Natriumäthylat in eine siedende alkoholische Lösung von (1 Mol.) γ -Benzilmonoxim und (2 Mol.) Benzylchlorid (A., D.). Aus α -Benzylhydroxylamin und Benzil (A., D.). Bei mehrstündigem Erhitzen von α -Benzilmonoximbenzyläther mit Salzsäure auf 100° oder beim Einleiten von HCl-Gas in eine ätherische Lösung von α -Benzilmonoximbenzyläther (A., D.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, bei 8tägigem Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, in Benzoëssäure, Benzil, Benzylchlorid, salzsaures Hydroxylamin und NH_4Cl . Mit Jodwasserstoffsäure entsteht kein Benzyljodid. Beim Erhitzen mit α -Benzylhydroxylaminhydrochlorid entsteht α -Benzildioxim- α -Dibenzyläther.

i-Benzilmonoximbenzyläther $C_{21}H_{17}NO_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben γ -Benzilmonoximbenzylätheranhydrid, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Benzil und (1 Mol.) salzsaurem β -Benzylhydroxylamin mit (etwas mehr als 1 Mol.) Soda (AUWERS, DITTRICH, *B.* 22, 2008). Man trennt die beiden Körper durch Aether. — Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Mäsig löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Liefert, mit Jodwasserstoffsäure bei 200°, kein Benzyljodid. Verbindet sich nicht mit HCl.

Acetylderivat $C_{16}H_{13}NO_3 = C_{14}H_{10}NO_2 \cdot C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 78—79° (MEYER, AUWERS). Liefert mit Natrium γ -Benzilmonoxim.

Kohlensäureester des γ -Benzildioxims $C_{22}H_{20}N_2O_5 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O]_2 \cdot CO$. *B.* Wie das entsprechende Derivat des α -Benziloxims (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 26, 796). — Glänzende Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 163°. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Derivat des α -Benziloxims.

Bernsteinsäureester $C_{32}H_{24}N_2O_6 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 -]_2$. Kleine Prismen (aus $CHCl_3 + Ligroin$). Schmelzp.: 195° (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 26, 797). Schwer löslich in Benzol.

γ -Carbanilidobenziloxim $C_{21}H_{16}N_2O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ -Benzilmonoxim und $C_6H_5 \cdot N : CO$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3110). — Krystallisiert, aus Benzol, mit $1\frac{1}{2}$ Mol. C_6H_6 , in glänzenden Nadeln. Schmelzp.: 143°.

Benziloximanil $C_{20}H_{16}N_2O = C_6H_5 \cdot C - C_6H_5$. *B.* Aus α - oder γ -Benziloxim. $\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ gelöst in Alkohol, und Anilin, gelöst in Eisessig (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 25, 2597; 26, 794). Beim Stehen von Benzildianil mit $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ und Alkohol (A., S.). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in heissem $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Acetylderivat $C_{22}H_{18}N_2O_2 = C_{20}H_{16}N(N \cdot O \cdot C_2H_3O)$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 135 bis 136° (AUWERS, SIEGFELD).

Benziloxim-p-Tolil $C_{21}H_{18}N_2O = C_6H_5 \cdot C - C \cdot C_6H_5$. *B.* Wie Benziloximanil $\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ oder aus Benzil-p-Ditolil $C_6H_5 \cdot C - C \cdot C_6H_5$ und $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ in der Kälte (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 25, 2598). — Nadeln. Schmelzp.: 199—200°.

Acetylderivat $C_{23}H_{20}N_2O_2 = C_{21}H_{17}N(N \cdot O \cdot C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 120—121° (AUWERS, SIEGFELD).

Benziloximphenylhydrazoncarbonsäure $C_{21}H_{17}N_3O_3 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot C_6H_5$. *a.* o-Derivat. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 100° von 5 Thln. α -Benziloxim mit 3 Thln. o-Hydrazinobenzoëssäure und 20 Thln. absol. Alkohol (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1139). — Kleine Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 226°. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Körper $C_9H_5N_2O_2$ (s. u.).

Körper $C_9H_8N_2O_2 = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} \text{N}(C_2H_5O) \\ \text{CO} \end{matrix} > NH (?)$. *B.* Bei mäsigem Erwärmen von Benziloximphenylhydrazon o-Carbonsäure mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1140). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Löst sich in Kali mit intensiv gelber Farbe.

b. *p*-Derivat. *B*. Bei 24stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von 1 Mol. Benzil- α -Oxim mit 1 Mol. *p*-Hydrazinbenzoesäure und absol. Alkohol (AUWERS, CLOS, *B*. 27, 1134). — Prismen oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelztp.: 249—250°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Beim Erhitzen mit Alkohol und etwas HCl auf 100—140° entstehen Benzilbisphenylhydrazon-*p*-Carbonsäureäthylester und Triphenylosotriazon-*p*-Carbonsäureester $C_{21}H_{15}N_3O_5$.

Aethylester $C_{23}H_{21}N_3O_3 = C_{21}H_{19}N_3O_3 \cdot C_2H_5$. *B*. Wurde einmal erhalten bei fünfständigem Erhitzen auf 140° von 1 g Benziloximphenylhydrazon-*p*-Carbonsäure mit 2 cem absol. Alkohol und 3 Tropfen HCl (AUWERS, CLOS). — Prismen (aus Alkohol). Schmelztp.: 226°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

Acetat $C_{23}H_{19}N_3O_4 = C_6H_5 \cdot C : (N \cdot O \cdot C_2H_5O) \cdot C(N_2 \cdot H \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus verd. Essigsäure). Schmelztp.: 176° (AUWERS, CLOS).

Diphenylglyoxim, Diphenylacetoximsäure, Benzildioxim $C_{14}H_{12}N_2O_2$. a. α -Verbindung $\begin{matrix} OH \cdot N & OH \cdot N \\ | & | \\ C_6H_5 \cdot \ddot{O} & - & \ddot{O} \cdot C_6H_5 \\ & & \diagdown \\ & & C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot OH \end{matrix} = \begin{matrix} & & & & C_6H_5 \cdot C : N \cdot O \\ & & & & / \\ & & & & C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot OH \end{matrix}$. *B*. Beim Versetzen einer Lösung von

α - oder γ -Benziloxim in wenig Holzgeist mit trockenem, salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure und Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIDT, V. MEYER, *B*. 16, 1616). Alle 2 Stunden filtrirt man das gefällte α -Diphenylglyoxim ab und erhitzt das Filtrat von neuem mit etwas $NH_3 \cdot O \cdot HCl$. Im Filtrat befindet sich β -Diphenylglyoxim, das man vom beigemengtem Monoxim, durch Alkohol, trennt. Man digerirt es dann mit Alkohol und überschüssigem $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ und krystallisirt das Produkt aus wenig heißem, starkem Alkohol um. Jetzt bleibt α -Diphenylglyoxim ungelöst, und das β -Derivat ist im Filtrate enthalten (AUWERS, MEYER, *B*. 21, 793). — Pulver, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237°. Geht bei 200° in das Anhydrid $C_{14}H_{10}N_2O$ über. Unlöslich in Wasser. 100 The. Alkohol lösen bei 17° 0.05 The. Fast unlöslich in kaltem Holzgeist, Aether und Eisessig. Löslich in starker Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar. Schwer löslich in NH_3 ; die Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen gelben Niederschlag. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° oder mit Wasser auf 200°, in die β -Verbindung um. Im letzteren Falle entsteht auch Diphenylfuran $C_{14}H_{10}N_2O$. Wird durch mehrständiges Erhitzen mit Acetylchlorid in β -Diphenylglyoxindiäacetat umgewandelt. Beim Erhitzen mit einer Lösung von HCl in Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht β -Diphenylglyoxindiäacetat; bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid entstehen hierbei β -Benzildioxim und Dibenzenzylazoxim $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown NO \end{matrix} \cdot C_6H_5$ (s. Bd. II, S. 1207). Ebenso entsteht Dibenzenzylazoxim beim Erhitzen mit Vitriolöl oder P_2O_5 oder durch Einwirkung von PCl_5 , PBr_5 oder $POCl_3$ in der Kälte. Mit PCl_5 entstehen, in höherer Temperatur, das Dichlorid $C_{14}H_{20}Cl_2N_2$ (s. u.), Dibenzamid und Dibenzenzylazoxim. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Oxanilidisulfonsäure $C_2O_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)_2$. Isoamlnitrit bewirkt, schon in der Kälte, Umwandlung in β -Benzildioxim. Mit rothem Blutlaugensalz und Kali entsteht der Körper $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (s. S. 294). Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge entstehen Benzil, Tetraphenylpyrazin $C_{28}H_{20}N_2$ u. a. Körper (V. MEYER, AUWERS, *B*. 21, 3525).

Dimethyläther $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{14}H_{10}(N \cdot OCH_3)_2$. *D*. 10 g α -Benzildioxim werden mit 50 g CH_3J und Methylalkohol zum gelinden Sieden erwärmt und allmählich eine Lösung von 7,5 g Natrium in Methylalkohol hinzugetropft. Man gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, macht alkalisch und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Beim ersten Ausschütteln bleibt oft eine geringe Menge des isomeren Körpers $C_{16}H_{16}N_2O_2$ ungelöst. Der ätherische Auszug hinterlässt, beim Verdunsten, einen Syrup, den man mit Alkohol behandelt; hierbei bleibt der Rest des isomeren Körpers ungelöst. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat und versetzt den zurückbleibenden Syrup, unter Umrühren, mit höchst konc. Salzsäure, bis sich keine Krystalle mehr ausscheiden, und saugt diese ab. (Filtrat F.) Man wäscht die Krystalle mit konc. Salzsäure und digerirt sie mit warmem Aether, wodurch beigemengtes Benzil entfernt wird. Dann zerlegt man sie durch konc. Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag aus Aether um (V. MEYER, AUWERS, *B*. 21, 3515). — Trikline Prismen (aus Aether). Schmelztp.: 109—110°. Unlöslich in kaltem Wasser. Schwer löslich in Ligroin, mäßig in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 , Eisessig und Benzol. Wird von Jodwasserstoffsäure (und Phosphor) bei 190—230° zu Bibenzyl reducirt. Wird beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° zersetzt. Beim Erhitzen mit CH_3J auf 100° entsteht α -Benzilmonoximethyläther (DITTRICH, *B*. 23, 3604). Bei 10ständigem Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 100° entstehen Benzil und Hydroxylamin. — $C_{16}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$. Glänzende Prismen. Schmilzt bei 157—158° unter Zersetzung. Wird durch Wasser zersetzt.

Isomerer Körper $C_{16}H_{16}N_2O_3$. *D.* S. α -Benzildioximidmethyläther (V. MEYER, AUWERS, *B.* 21, 3515). — Kleine, glänzende Prismen. Schmelzp.: 165–166°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird von Jodwasserstoffsäure bei 200° zu Bibenzyl reducirt. Wird von Alkohol, selbst bei 240–250°, nicht angegriffen. Wird von CH_3J bei 100° nicht verändert. Geht, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 100°, quantitativ in den isomeren β -Körper (S. 293) über.

Dibenzyläther $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_{14}H_{10}N_2O_2(CH_2.C_6H_5)_2$. *a.* α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Erwärmen von (1 Mol.) α -Benzildioxim mit (2 Mol.) Benzylchlorid und Natriumäthylat (AUWERS, *B.* 23, 3600). Man lässt erkalten und filtrirt; auf dem Filter bleibt das α -Derivat. Beim Erhitzen von α - oder γ -Benzilmonoximbenzyläther, gelöst in Alkohol, mit (etwas mehr als 2 Mol.) α -Benzylhydroxylaminhydrochlorid auf 130–150° (DITTRICH, *B.* 23, 3602). — Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153 bis 154°. Schwer löslich in heissem Alkohol und Ligroin, leichter in Aether und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Wandelt sich, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100°, in β -Benzildioximidbenzyläther um.

b. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (AUWERS, *B.* 23, 3601). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 104–105°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verbindet sich mit Salzsäure; konc. HCl spaltet bei 100° Benzil ab.

Base $C_{16}H_{14}N_2$. *B.* Aus α -, β - oder γ -Benzildioxim, CH_3J und Natriumäthylat (V. MEYER, AUWERS, *B.* 21, 3515; DITTRICH, *B.* 23, 3590). — *D.* Siehe α -Benzildioximidmethyläther. Das Filtrat F wird mit viel Wasser verdünnt, die entstandene Trübung durch Aether beseitigt und dann mit Alkali übersättigt. Der entstandene Niederschlag wird durch Lösen in Aether, Verwandeln in das Hydrochlorid, nochmaliges Fällen durch Alkali und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. — Glänzende, lange Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158–159°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. — $(C_6H_4H_4N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen.

Dichlorid $C_{14}H_{10}Cl_2N_2 = C_6H_5.CCl:N.N:CCl.C_6H_5$ (?). Entsteht, neben Dibenzamid und Dibenzenylazoxim, beim Eintragen von α -Benzildioxim in eine siedende Lösung von PCl_5 in $POCl_3$ (GÜNTHER, *A.* 252, 60). Man schüttelt mit Ligroin aus, verdunstet die Ligroinlösung und verjagt das beigemengte $POCl_3$ durch Erhitzen im Vakuum. — Grünliche Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 122°. Mälsig löslich in Alkohol und Ligroin. Mit salpetersaurem Silber entsteht das Silbersalz eines Anhydrides $C_{14}H_{10}N_2O$ (s. u.). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen Benzoesäure und Ammoniak.

Anhydrid $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_5.C:N.N:C_6H_5$. *B.* Das Silbersalz entsteht beim Zusammenbringen der heißen Lösung des Dichlorides $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ (s. o.) in Alkohol mit einer heißen, wässrigen Lösung von $AgNO_3$ (GÜNTHER, *A.* 252, 61). Man zersetzt das Silbersalz durch H_2S . — Dünne Nadeln oder Blätter (aus Ligroin). Schmelzp.: 135 bis 136°. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Benzoesäure und Ammoniak. — $AgNO_3.C_{14}H_{10}N_2O$. Krystalle (aus Alkohol).

Diphenylfurazan $C_{14}H_{10}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ C_6H_5.C:N \end{matrix} > O$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 200–210° von 1 Thl. α - (oder β -) Diphenylglyoxim mit 3 Thln. H_2O (AUWERS, MEYER, *B.* 21, 810; DODGE, *A.* 264, 180). Entsteht auch beim Erhitzen von α -Diphenylglyoximdiacetat mit Alkohol auf 170–190° (A., M.). Beim Verseifen der Ester des γ -Diphenylglyoxims durch Alkalien (A., M., *B.* 22, 715). Beim Erhitzen von α - oder β -Benzildioxim mit entwässertem Kupfervitriol (GÜNTHER, *A.* 252, 52). — Flache, federförmige, trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Mälsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Wird durch Kochen mit Alkalien oder Salzsäure nicht verändert. Zerfällt, bei längerem Kochen, in Benzonitril, Phenylcarbonimid und Dibenzenylazoxim. Wird von HJ bei 220° nicht angegriffen, aber bei 230° entsteht langsam Bibenzyl.

Dinitrodiphenylfurazan $C_{14}H_8N_4O_5 = (C_6H_4.NO_2)_2.C_2N_2O$. — *B.* Bei dreistündigem Stehen von 3 g Diphenylfurazan mit 10 ccm Vitriolöl und 10 ccm rauch. HNO_3 (DODGE, *A.* 264, 182). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 218–220°.

b. β -Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5.C - C_6H_5 & C_6H_5.C.N.OH \\ | & | \\ OH.N & N.OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.OH \\ C_6H_5.C.N.OH \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin, Weingeist und etwas Salzsäure auf 170° oder beim Erhitzen der α -Verbindung mit 3 Thln. absolutem Alkohol auf 180° (GOLDSCHMIDT, *B.* 16, 2176). Das Diacetat entsteht beim Erwärmen von α -Diphenylglyoxim mit einer Lösung von

HCl in Eisessig und Essigsäureanhydrid (GÜNTNER, *B.* 21, 517). Das γ -Derivat geht sehr leicht, in der Wärme, beim Schmelzen u. s. w. in das β -Derivat über (V. MEYER, AUWERS, *B.* 22, 710). — Scheidet sich, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_5O , in feinen, glänzenden Nadeln aus. Schmilzt bei 206—207° unter Zersetzung. 100 Thle. Alkohol lösen bei 17° 15,26 Thle. Leicht löslich in Eisessig und Aether, etwas in heissem Wasser. Löslich in NH_3 und in starker Natronlauge. Kann nicht in α -Diphenylglyoxim umgewandelt werden. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr auf 100°, schwerer in NH_3O und Benzil gespalten, als α -Diphenylglyoxim. Liefert, beim Kochen mit rothem Blutlaugensalz und Kali, die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Liefert, mit einer Lösung von HCl in Eisessig (aber nicht mit Vitriolöl), sehr wenig Dibenzoylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$. Liefert, beim Erwärmen mit CH_3J und Natriummethylat, β -Benzildioximdimethyläther, einen isomeren Körper $C_{16}H_{16}N_2O_2$ und dieselbe Base $C_{16}H_{14}N_2$ wie α -Benzildioxim. PCl_5 oder $POCl_3$ erzeugen Oxanilid. Isoamylnitrit erzeugt α -Benzildioximsuperoxyd $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Verbindet sich direkt mit Phenylhydrazin. Verhält sich, beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge, wie α -Benzildioxim. Beim Schmelzen mit Zinkstaub und Natron entstehen Benzaldehyd, Benzylamin und Benzamid. Bei der Reduktion mit Natrium (und Alkohol) entstehen 1,2-Diaminophenyläthan und daneben Diphenyloxyäthylamin, Tetraphenylpyrazin und Pr-2-Phenylindol (?) (FEIST, ARNSTEIN, *B.* 28, 3167). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig entstehen Tetraphenylpyrazin und Diphenyloxyäthylamin.

β -Benzildioximdimethyläther $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{14}H_{10}(N.OCH_3)_2$. *D.* Wie bei dem isomeren α -Derivat (V. MEYER, AUWERS, *B.* 21, 3517). Man gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, setzt Alkali hinzu, schüttelt mit Aether und schüttelt das ätherische Extrakt mehrmals mit so verdünnter Salzsäure, daß die salzsaure Lösung nur ganz schwach gelblich gefärbt erscheint. Die ätherische Schicht (A) wird abgehoben. Die salzsaure Lösung verdünnt man mit Wasser (falls Trübung eintritt, muss nochmals mit Aether geschüttelt werden), übersättigt mit Alkali und schüttelt mit Aether die Base $C_{16}H_{14}N_2$ (s. o.) aus. A wird mit $CaCl_2$ entwässert und dann sehr langsam trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die sich dabei zuerst ausscheidenden Schmierer werden entfernt, und mit dem Einleiten von HCl-Gas wird fortgefahren, so lange noch Krystalle von β -Benzildioximdimethylätherhydrochlorid ausfallen. Man filtrirt (Filtrat F), zerlegt den Rückstand durch Ammoniak, nimmt den Niederschlag in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure. Die Lösung wird dann entwässert, nochmals mit Salzsäuregas gefällt u. s. w. Entsteht auch aus γ -Benzildioxim mit CH_3J , Natriummethylat und Holzgeist (DITTRICH, *B.* 23, 3591). — Feine Nadelchen oder kurze Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 , Eisessig und Benzol. Wird von Jodwasserstoff bei 200° zu Bibenzyl reducirt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 100° entstehen Benzil und Hydroxylamin. — $C_{16}H_{16}N_2O_2.HCl$. Glänzende Prismen. Schmilzt bei 140 bis 143° unter Zersetzung (DITTRICH).

Isomerer Körper $C_{16}H_{16}N_2O_2$. *B.* Siehe β -Benzildioximdimethyläther (MEYER, AUWERS, *B.* 21, 3517). Das Filtrat F von der Darstellung des β -Benzildioximdimethyläthers wird verdunstet und der Rückstand, zur Entfernung von Benzil, mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Entsteht auch beim Erhitzen des isomeren α -Körpers (Schmelzp.: 165°; S. 292) mit konc. Salzsäure auf 100° (M., A.). — Flache, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Ligroin, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird durch Jodwasserstoffsäure bei 200° zu Bibenzyl reducirt. Wird von konc. Salzsäure erst bei 170°, unter Bildung von Benzoesäure und NH_3 , zerlegt.

Dibenzyläther $C_{18}H_{18}N_2O_2 = C_{14}H_{10}N_2O_2(CH_2.C_6H_5)_2$. Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 59—60° (AUWERS, *B.* 23, 3601). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verbindet sich nicht mit Salzsäure.

c. γ -Verbindung $C_6H_5.C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{N.OH} \end{array} \text{OH.N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{N} \end{array} = C_6H_5.C:N-O \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{N} \end{array} \cdot B.$ Eine Lösung von 1 Thl. γ -Benziloxim und 20 Thln. Natronlauge (von 15%) wird mit 2 Thln. $NH_3O.HCl$ versetzt und 1—2 Tage stehen gelassen (V. MEYER, AUWERS, *B.* 22, 710). Man wäscht den abgesogenen Niederschlag mit Natronlauge (von 20%) und zerlegt ihn durch verd. HCl (BECKMANN, KÖSTER, *A.* 274, 19). Entsteht auch bei der Reduktion von α -Benzildioximsuperoxyd mit Zinkstaub und Eisessig (ANGELI, *B.* 25, 1960). — Krystallisirt (aus Alkohol) in alkoholhaltigen, feinen, seideglänzenden Nadelchen. Schmilzt bei 100°, verliert dabei den Krystallalkohol, wird dann fest und schmilzt zum zweiten Male bei 164—166°, dabei in das β -Derivat übergehend. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. In Alkohol löslicher als das β -Dioxim. Die Lösung in Alkalien ist farblos. Wandelt sich, bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol, mit konc. HCl oder mit

Alkalien, in das β -Derivat um. Liefert, mit rothem Blutlaugensalz und Natron, denselben Körper $C_{14}H_{10}N_2O_2$, wie das α - oder β -Dioxim. Beim Behandeln der Ester des γ -Dioxims mit Natronlauge entsteht das Anhydrid $C_{14}H_{10}N_2O$; beim Kochen des Essigesters mit Alkohol wird ebenfalls dieses Anhydrid gebildet neben Aethylacetat. PCl_5 erzeugt, in Gegenwart von Aether, Dibenzylazoxim und ab-Phenylbenzoylharnstoff. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen die Acetate des α - und γ -Dioxims.

Diacetylderivate der Diphenylglyoxime $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$.

a. α -Derivat. *B.* Beim Aufkochen von α -Diphenylglyoxim mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, MEYER, *B.* 21, 798). — Kurze, dicke, glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 147 bis 148°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. 100 Thle. Eisessig lösen bei 15° 1,7 Thle.

b. β -Derivat. *B.* Aus β -Diphenylglyoxim und Essigsäureanhydrid (AUWERS, MEYER). Beim Erhitzen von α -Benzildioxim mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid, das mit HCl-Gas gesättigt ist (GÜNTHER, *A.* 522, 46). — Feine Nadelchen. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

c. γ -Derivat. *B.* Aus γ -Benzildioxim und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (V. MEYER, AUWERS, *B.* 22, 714). — Feine Nadelchen (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 114—115°. Schwer löslich in Ligroin, mäßig in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 .

Dipropionylderivate $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_3H_5O)_2$. a. α -Derivat. Glänzende, dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104° (AUWERS, MEYER). Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig.

b. β -Derivat. Schiefwinkelige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (A., M.). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

c. γ -Derivat. Schmelzp.: 86—87° (M., A., *B.* 22, 714).

Diisobutyrylderivate $C_{22}H_{24}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2[CO.CH(CH_3)_2]_2$. a. α -Derivat. Glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—122° (AUWERS, MEYER). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

b. β -Derivat. Kleine, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (A., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

c. γ -Derivat. Glänzende, mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89 bis 92° (M., A., *B.* 22, 715). Mäßig löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

Dicarbanilidobenzildioxim $C_{28}H_{22}N_4O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.O.CO.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.C:N.O.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. a. α -Derivat. *B.* Bei einstündigem Kochen von (1 Mol.) α -Benzildioxim mit (2 Mol.) Phenylcarbonimid und Benzol (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3111). — Schuppen. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

b. β -Derivat. Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 187° (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3111).

c. γ -Derivat. Nadeln. Schmilzt gegen 175°. Krystallisirt, aus Benzol, mit C_6H_6 (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3111).

Nitrobenzildioxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = C_6H_5.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_4(NO_2)$. a. α -Derivat. *B.* Bei mehrstündigem Digeriren von (1 Mol.) Nitrobenzil (Schmelzp.: 141°) mit (2½ Mol.) $NH_3.OHCl$ und etwas absol. Alkohol (HAUSMANN, *B.* 23, 533). — Krystallinisch. Schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Alkohol auf 170°, in das β -Derivat um.

b. β -Derivat. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des α -Derivates mit absol. Alkohol auf 160—170° (HAUSMANN, *B.* 23, 534). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpunkt: 185°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit conc. HCl entstehen Nitrobenzil (Schmelzp.: 141°) und Hydroxylamin.

α -Benzildioximsuperoxyd $C_{14}H_{10}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.O \\ C_6H_5.C:N.O \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von β -Diphenylglyoxim mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (KOREFF, *B.* 19, 184). Beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes von Nitrobenzalphtalid mit einer wässrigen Lösung von Jod in HJ (GABRIEL, KOPPE, *B.* 19, 1146).

$C_6H_4 \begin{cases} C(O.Na).C(NO_2)Na.C_6H_5 \\ CO > O \end{cases} = C_7H_5NO + Na_2C_6H_4O_4$. Aus Benzhydroximsäurechlorid und Soda (WERNER, BUSS, *B.* 27, 2199). Entsteht auch beim Eintröpfeln einer, mit wenig NaOH alkalisch gemachten, Lösung von rothem Blutlaugensalz in eine kalte, sehr verdünnte Lösung von α -Diphenylglyoxim in Natronlauge (AUWERS, MEYER, *B.* 21, 804) oder von γ -Diphenylglyoxim (M., A., *B.* 22, 716). Bei der Oxydation von α - oder β -Benzaldioxim oder von Azobenzylperoxyd $C_{14}H_{12}N_2O_2$ mit N_2O_4 (BECKMANN, *B.* 22,

1593). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114° . Wandelt sich beim Vergasen in Phenylcarbonimid um. Wird von HCl bei 200° nicht verändert. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt. Unlöslich in Alkalien. Wird von Sn + HCl zu Diphenylfurazon reducirt. Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig entsteht γ -Benzildioxim. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° erfolgt Reduktion zu Bibenzyl.

Dinitrobenzildioximsuperoxyd $C_{14}H_8N_4O_6 = C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C : N \cdot O$
 $= C_6H_4(NO_2)_2 \cdot \dot{C} : N \cdot \dot{O}$ a. m-Derivat.

B. Beim Erwärmen von m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid mit Kalilauge (1 Thl. konc. Kalilauge + 1 Thl. Wasser) (WERNER, B. 27, 2848). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: $183-185^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, unlöslich in $CHCl_3$.

b. p-Derivat. B. Analog dem m-Derivat (WERNER, B. 27, 2848). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: $197-198^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Ligroin.

Benzil und Nitrile. a. Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2 \cdot C_4H_{10}O$. B. Beim allmählichen Eintragen von (2 Mol.) Propionitril in ein Gemisch aus (1 Mol.) Benzil und (4 Thln.) H_2SO_4 (JAPP, TRESIDDER, B. 16, 2652; Soc. 57, 708). Man fällt, nach mehrstündigem Stehen, mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus Alkohol um. $2C_2H_5 \cdot CN + C_{14}H_{10}O_2 + H_2O = C_{20}H_{22}N_2O_3$. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 207° . Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in NH_3 , Propionsäure und Benzil.

b. Verbindung $C_{28}H_{22}N_2O_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2 \cdot C_{14}H_{10}O$. B. Aus Benzil, Benzonitril und H_2SO_4 , wie bei der Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O_3$ (JAPP, TRESIDDER, B. 16, 2653). Behandelt man das Produkt mit kochendem Wasser, so löst sich die Verbindung $C_{28}H_{22}N_2O_3$, während die Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O_3$ ungelöst bleibt. — Krystallisirt aus Alkohol, mit 2 Mol. Alkohol, in schiefen Prismen, die an der Luft den Alkohol verlieren und bei 176° schmelzen.

c. Verbindung $C_{28}H_{21}NO_3$. B. Entsteht, neben der Verbindung $C_{28}H_{22}N_2O_3$ (s. d.), aus Benzonitril, Benzil und H_2SO_4 (JAPP, TRESIDDER). — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 237° . Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in kochendem Benzol. Wird von Essigsäureanhydrid bei 150° nicht angegriffen. Zerfällt, durch concentrirte HCl bei 150° , in Benzil, Benzoësäure und NH_3 .

m-Benzilsulfonsäure $C_{14}H_{10}S_2O_6 = [SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2$. B. Man erhitzt (30 Thle.) m-benzaldehydsulfonsaures Baryum, gelöst in (150 Thln.) Alkohol (von $50-55\%$), mit (5 Thln.) KCN (von $96-98\%$) 4 Stunden lang vorsichtig am Kühler, filtrirt und extrahirt das zur Trockne gedampfte Filtrat mit Alkohol von 85% . Den Rückstand löst man in wenig Wasser, fällt die Lösung durch Alkohol und oxydirt den Niederschlag durch starke Salpetersäure (KAFKA, B. 24, 794). — $Ba \cdot C_{14}H_{10}S_2O_6$. Krystallpulver. Außerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

p-Dioxybenzildimethyläther, Anisil $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. B. Durch Versetzen einer heißen Lösung von 1 Thl. Anisoïn $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ in 5 Thln. Alkohol (von 70%) mit einer alkalischen, möglichst concentrirten Kupferlösung (BOESLER, B. 14, 327). Man giebt schließlich das doppelte Vol. Wasser hinzu und löst das CuO durch Zusatz von konc. HCl (MASON, DRYFOOS, Soc. 63, 1301). Aus Anissäureamid mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung (HUTCHINSON, B. 24, 177). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133° . Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Anisilsäure $C_6H_4O_5$ über.

5,6-Dihydro-2,3-Dimethoxyphenylpiazin $C_{18}H_{18}N_2O_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C : N \cdot CH_2$
 $= CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \dot{C} : N \cdot \dot{C}H_2$

B. Bei 4–5tägigem Stehen von Anisil mit Acetylendiamin und Alkohol bei $45-50^\circ$ (MASON, DRYFOOS, Soc. 63, 1301). — Helle, monokline (?) Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: $126-127^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin. Geht, oberhalb 130° , in das isomere 1,4-Dihydro-2,3-Dimethoxyphenylpiazin über. Wird von verd. Mineralsäuren in Anisil und Acetylendiamin zerlegt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Dimethoxyphenylpiazin $C_{18}H_{16}N_2O_2$ und Tetramethoxyphenyldipiazin $C_{36}H_{28}N_4O_4$. Beim Kochen mit alkoholischem KCN entsteht das Amid der 2,3-Dimethoxyphenylpiazincarbonsäure.

1,4-Dihydro-2,3-Dimethoxyphenyldibenzoylpiazin $C_{32}H_{26}N_2O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot$
 $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot$

$C \cdot N(C_6H_5O) \cdot CH$
 $\dot{C} \cdot N(C_6H_5O) \cdot \dot{C}H$ B. Durch Erhitzen von 5,6-Dihydro-2,3-Dimethoxyphenylpiazin mit

Benzoësäureanhydrid auf 160° (MASON, DRYFOOS). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Anisilmonoxim $C_{16}H_{15}NO_4 = CH_3O.C_6H_4C(N.OH).CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei 10 Min. langem Kochen einer Lösung von 2 Thln. Anisil in (10 Thln.) Holzgeist mit (1,2 Thln.) salzsaurem Hydroxylamin (STIERLIN, *B.* 22, 379). Lässt sich auch aus Desoxyanisoïn $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$ darstellen (WIECHELL, *A.* 279, 340). — Krystalle. Schmelzpunkt: 130° (ST.); 133° (W.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Anisildioxim $C_{16}H_{16}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_4C(N.OH).C(N.OH).C_6H_4.OCH_3$. *a.* α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, bei 2—2½-stündigem Erwärmen, auf dem Wasserbade, einer konzentrierten Lösung von Anisil in Holzgeist mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und 2 Tropfen konc. Salzsäure (STIERLIN, *B.* 22, 377). Es scheidet sich zunächst nur das α -Dioxim aus. — Krystallpulver. Schmelzp.: 217°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in heißem Eisessig. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol auf 160—170°, in das β -Derivat über.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_6 = C_{16}H_{14}N_2O_4(C_2H_3O)_2$. Prismen. Schmelzp.: 139° (STIERLIN).

b. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (STIERLIN). — *D.* Man erhitzt α -Anisildioxim mit (2—3 Thln.) absol. Alkohol oder (2 Thln.) Anisil mit (6 Thln.) absol. Alkohol, (1,2 Thln.) salzsaurem Hydroxylamin und 2 Tropfen konc. Salzsäure 3 Stunden lang auf 170° (STIERLIN). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_6 = C_{16}H_{14}N_2O_4(C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 130° (STIERLIN). Leichter löslich in Alkohol und Eisessig als die entsprechende α -Verbindung.

Phenethylmonoxim $C_{18}H_{19}NO_4 = C_2H_5O.C_6H_4C(N.OH).CO.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Wie bei Anisilmonoxim (s. u.) (WIECHELL, *A.* 279, 343). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 136°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Hexamethoxybenzil $C_{20}H_{22}O_8 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO.CO.C_6H_2(OCH_3)_3$. *B.* Man trägt in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von (5 g) Trimethyläthergallussäureamid $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.NH_2$ in (500 cem) Wasser und (150 cem) Alkohol allmählich (200 g) Natriumamalgam (mit 2½% Na) ein (MARX, *A.* 263, 253). Man filtrirt von Zeit zu Zeit das ausgeschiedene Hexamethoxybenzil ab. — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Hexamethoxybenzilsäure. Zinkstaub (+ Eisessig) reduziert zu Hexamethoxydesoxybenzoïn.

Oxytoliden $C_{14}H_{10}O_2 = (C_6H_5)_2.C \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ CO \end{matrix}$ (?). *B.* Versetzt man eine ätherische Lösung von Stilben $C_{14}H_{10}$ mit überschüssigem Brom, so entsteht neben Stilbenbromid ein Oel, das aus Bromstilben und Bromoxytoliden besteht. Bei weiterem Zusatz von Brom resultirt noch Dibromoxytoliden. Durch Behandeln von Brom- oder Dibromoxytoliden, in alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam erhält man Oxytoliden (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 153, 121). — Flache Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, leicht in heißem und in Aether. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Reducirende Stoffe (HJ, Zink und Salzsäure, Natriumamalgam) sind ohne Einwirkung. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure. Mit PCl_5 entstehen Chlorsubstitutionsprodukte.

Chloroxytoliden $C_{14}H_9ClO_2$. *D.* Durch Erwärmen von 5 Thln. Oxytoliden mit 6 Thln. PCl_5 (L., Schw.). — Glimmerartige, rhombische Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Eisessig und heißem Weingeist.

Trichloroxytoliden $C_{14}H_7Cl_3O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Chloroxytoliden mit (2 Thln.) PCl_5 und etwas $POCl_3$, im Rohr, auf 170° (L., S.). — Nadeln. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Benzol, Aether, heißem Eisessig und heißem Alkohol.

Pentachloroxytoliden $C_{14}H_5Cl_5O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Trichloroxytoliden mit überschüssigem PCl_5 auf 180° (L., S.). — Haarfeine, lange Nadeln. Schmelzp.: 187—190°. Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, schwer in Aether und noch schwerer in heißem Weingeist. Wird von PCl_5 bei 190° nicht verändert.

Bromoxytoliden $C_{14}H_9BrO_2$. Flüssig (L. Schw.).

Dibromoxytoliden $C_{14}H_8Br_2O_2$. *B.* Entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Stilben, Oxytoliden oder Bromoxytoliden mit Brom (L., S.). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 121°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in CS_2 , Aether und heißem Weingeist, schwer in kaltem. Silberacetat wirkt bei 150° nicht ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° tritt alles Brom als KBr aus. Mit Natrium-

amalgam entsteht Oxytoliden. Brom wirkt substituierend und erzeugt Tetrabromoxytoliden $C_{14}H_8Br_4O_2$ (Schmelzp.: 150°) und Pentabromoxytoliden $C_{14}H_5Br_5O_2$ (Schmelzpunkt: 206°).

Isobenzil $C_{14}H_{10}O_2$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von reinem Bittermandelöl mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom (ALEXEJEW, *A.* 129, 347; vgl. CHURCH, *A.* 128, 296). Das Produkt wird mit Aether behandelt und die ätherische Lösung verdunstet. — Flüssig. Siedep.: 314° . Spec. Gew. = 1,104 bei 40° . Verbindet sich nicht mit Natrium-sulfid. Wird von Salpetersäure nur schwer oxydirt.

3. Ketone $C_{15}H_{12}O_2$.

1. *Diphenylpropandion (1, 3), Dibenzoylmethan, Benzoylaceto-phenon* $CH_3(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Dibenzoylessigsäure mit Wasser (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2134; PERKIN, *Soe.* 47, 250). $(C_6H_5.CO)_2.CH.CO_2H = CO_2 + C_{15}H_{12}O_2$. Beim Behandeln eines Gemisches aus Acetophenon und Aethylbenzolat mit alkoholfreiem Natrium-äthylat (CLAISEN, *B.* 20, 655). Man vermischt Malonylchlorid, gelöst in CS_2 , mit stark überschüssigem $AlCl_3$, verdunstet den meisten Schwefelkohlenstoff und fügt zum Rückstand Benzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 349). Beim Erhitzen von α - oder β -Acetyl-dibenzoylmethan für sich auf 260° oder mit Essigsäure (von 80%) (CLAISEN, *A.* 291, 83). — *D.* Man trägt, innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde. 30 g Acetophenon in, mit 6 g Natriumdraht versetztes, Aethylbenzolat (100 g); schüttelt das Produkt, nach 2 Tagen, mit 200 cem Eiswasser und 300 cem Ligroin und fällt die filtrirte und mit Essigsäure versetzte, wässrige Lösung durch CO_2 . Die Ligroinlösung wird noch 3–4 Mal mit je 200 cem Wasser und 50 cem Kalilauge (von 5%) und schliesslich mit 200 cem Kalilauge (von 5%) ausgeschüttelt. Alle diese Auszüge werden rasch durch (Essigsäure und) CO_2 gefällt (CLAISEN, *A.* 291, 52). — Grofse, trimetrische (HAUSHOFER, *J.* 1883, 984) Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 81° . Destillirt oberhalb 200° . Unlöslich in Soda, sehr leicht löslich in Natron-lauge. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv röthlichviolett gefärbt. Liefert, mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid, Tribenzoylmethan.

Dibenzoylbrommethan $C_{15}H_{11}BrO_2 = (C_6H_5.CO)_2.CHBr$. *B.* Aus (224 g) Dibenzoylmethan und (180 g) Brom bei 0° , beide gelöst in je 3 Thlu. $CHCl_3$ (NEUFVILLE, PECHMANN, *B.* 23, 3377). — Seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3 +$ Ligroin). Schmelzp.: 93° . Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether und Ligroin. Beim Erhitzen mit Eisessig und Kaliumacetat entsteht Dibenzoylcarbinolacetat.

Dibenzoyldibrommethan $C_{15}H_{10}Br_2O_2 = (C_6H_5.CO)_2.CBr_2$. *B.* Aus (20 g) Dibenzoylmethan und (14,5 g) Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (NEUFVILLE, PECHMANN). — Schmelzp.: 95° . Schwer löslich. Beim Kochen mit Essigsäure und Kaliumacetat entsteht Diphenyl-triketon.

Nitrosodibenzoylmethan $C_{15}H_{11}NO_3 = (C_6H_5.CO)_2.C(N.OH)$. *B.* Aus (20) Dibenzoylmethan, gelöst in (40 g) $CHCl_3$, und (11–12 g) Isoamylnitrit bei 0° (NEUFVILLE, PECHMANN, *B.* 23, 3378). Man fällt die Lösung mit Ligroin. — Pulver. Schmelzp.: 146° .

Dibenzoyldicarbinolacetat $C_{17}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.CH.OC_2H_5O$. *B.* Bei $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen von (100 g) Dibenzoylbrommethan mit (500 g) Eisessig und (50 g) entwässertem Kaliumacetat (NEUFVILLE, PECHMANN, *B.* 23, 3377). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 94° . Unlöslich in Ligroin.

Dibenzoylbromcarbinolacetat $C_{17}H_{13}BrO_4 = (C_6H_5.CO)_2.CBr.OC_2H_5O$. *B.* Aus (100 g) Dibenzoylcarbinolacetat und (57 g) Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (NEUFVILLE, PECHMANN, *B.* 23, 3378). — Krystalldrüsen (aus $CHCl_3 +$ Ligroin). Schmelzp.: $101–102^\circ$. Zerfällt, beim Kochen seiner Lösungen oder beim Erhitzen für sich, in Acetylbromid und Diphenyltriketon.

2. *Aethanophenylmethanonphenyl* $CH_3.CO.C_6H_4.CO.C_6H_5$. Gallacetobenzophenon $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3.CO.C_6H(OH)_3.CO.C_6H_5$. *B.* Das Monoacetat entsteht beim Eintropfen von 10 g $POCl_3$ in ein heißes Gemisch aus 10 g Gallobenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_2(OH)_3$, 40 g Eisessig und 15 g $ZnCl_2$ (NENCKI, *Z.* 25, 115). Man zerlegt das Acetat (1 Thl.) durch Erwärmen mit 20 Thln. Schwefelsäure (von 70%) auf 100° .

Monoacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_{11}O_4.C_2H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (N.).

4. Ketone $C_{16}H_{14}O_2$.

1. *Diphenylbutandion (1, 4), Diphenacyl, Dibenzoyläthan, Diphenyl-äthylendiketon* $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Succinylchlorid, überschüssigem Benzol, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1375). Beim Behandeln von Diphenyldinitrosacyl

$C_{16}H_{10}N_2O_4$ (s. S. 289) mit Zinkstaub und Essigsäure (HOLLEMAN, *B.* 20, 3361). Durch 8–10tägiges Stehen von Phenacylbenzoylessigester mit ($1/3$ Mol.) alkoholischem Kali, in der Kälte (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3056). $C_6H_5.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.C_6H_5 + 2KHO = C_{16}H_{11}O_2 + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$. Aus Dibenzoylbernsteinsäurediäthylester, beim Erwärmen mit $3/10$ Natronlauge oder beim Erhitzen mit Wasser auf $150-170^\circ$ (KNORR, SCHEIDT, *B.* 27, 1168). Bei 2–3stündigem Kochen von 1 Thl. Bromdiphenacyl, gelöst in 50 Thln. Alkohol, mit 2–3 Thln. Magnesiumpulver und dampft die filtrirte Lösung auf $1/3$ des Volumens ein (FRITZ, *B.* 28, 3033; 29, 1751). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $144-145^\circ$. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol, Aether und Ligroin. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140° entsteht $\alpha\alpha_1$ -Diphenylfuran $C_{16}H_{12}O$. Mit P_2S_5 entsteht Diphenylthiophen $C_{16}H_{12}S$. Die Lösung von Diphenacyl in Vitriolöl ist grün und färbt sich, beim Erhitzen, rothbraun mit blaugrüner Fluorescenz.

Diphenacyldioxim $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_2H_4.C(N.OH).C_6H_5$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von Diphenacyl mit NH_3O und wässrigem Alkohol (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3057). — Glänzende Nadeln oder lange Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $203-204^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

1^2 -Bromdiphenacyl $C_{16}H_{13}BrO_2 = C_6H_5.CO.CHBr.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, im Kältegemisch, einer Lösung von 0,6 g Natrium in 12 g absol. Alkohol, in die Lösung von 10 g 1^2 -Bromacetophenon in 50 g absol. Alkohol (FRITZ, *B.* 28, 3032). Man filtrirt, nach 1 Stunde, ab. — Feine, glänzende Nadeln (aus warmem Aether). Schmelzp.: $161-162^\circ$. Löslich in ca. 50 Thln. absol. Alkohol von 20° , in ca. 25 Thln. siedendem absol. Alkohol und in ca. 75 Thln. Aether. Beim Kochen mit Zinkstaub (und Alkohol) entstehen Acetophenon und Diphenacyl. Mit Natriumamalgam (und Alkohol) entsteht Diphenyltetramethylenglykol.

p-Dianisoyläthan $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Dianisoyldinitrosacyl $CH_3O.C_6H_4.C:N.O$ (s. S. 134) mit Zinkstaub und Essigsäure (HOLLEMAN, *R.* 10, 216). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 154° . Beim Kochen mit Ammoniumacetat entsteht 2,5-Dianisylpyrrol $C_{16}H_{11}N(OCH_2)_2$.

p-Diäthoxyldiphenylenäthylendiketon $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Analog dem Dianisoyläthan (HOLLEMAN, *R.* 10, 220). — Schmelzp.: 132° .

Diphenyldinitrosacyl, Dibenzoylgyoximsuperoxyd $C_{16}H_{10}N_2O_4 = C_6H_5.CO.C(NO):C(NO).CO.C_6H_5 = C_6H_5.CO.C \begin{array}{c} \diagup C.CO.C_6H_5 \\ \diagdown N.O.O.N \end{array}$. *B.* Entsteht, neben Iso-diphenyldinitrosacyl (s. u.), bei ein- oder mehrtägigem Stehen von 10 g Acetophenon mit 100 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (HOLLEMAN, *B.* 20, 3360; 21, 2838; *R.* 11, 259). Man filtrirt die gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit Wasser und kocht sie mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet. Beim Eintragen einer Lösung von (1 Thl.) Nitrosoacetophenon in Natronlauge in (20 Thle.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (HOLLEMAN, *B.* 21, 2837). Aus Methyl-m-Xylylketon mit Salpetersäure, in der Wärme (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 492). Beim Eintragen von Dibenzoylgyoxim $C_{16}H_{12}N_2O_4$ in HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (ANGELI, *G.* 23, [1] 421). — Monokline (CALKER, *R.* 11, 260) Tafelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 87° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge, sowie Vitriolöl, spalten 2 Mol. Benzoësäure ab. Bei längerem Kochen mit konc. Salzsäure entstehen Benzoësäure, Oxalsäure und Hydroxylamin. Phenylhydrazin erzeugt Benzoylphenylhydrazid (KLINGEMANN, *A.* 269, 130). Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Diphenyläthylendiketon reducirt. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entsteht ein bei 135° schmelzender Körper $C_6H_7N_3O_2$ (H., *R.* 11, 265). Mit wässrigem NH_3 entsteht bei 130° etwas Guanidin. Beim Kochen einer ätherischen Lösung von Diphenyldinitrosacyl mit Anilin entstehen Benzanilid, Diphenylharnstoff und ein Körper $C_{15}H_{11}N_3O_2$. Ebenso erhält man mit p-Toluidin, Benzotoluid und den Körper $C_{16}H_{13}N_3O_2$ [Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210° . Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) zu Dibenzoylgyoxim $C_{16}H_{12}N_2O_4$ reducirt].

Acetat $C_{16}H_{10}N_2O_4 + (C_2H_3O)_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf $110-120^\circ$ von (1 Thl.) Diphenyldinitrosacyl mit (6 Thln.) Essigsäureanhydrid (HOLLEMAN, *B.* 21, 2839). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° .

Verbindung $C_{16}H_{11}N_3O_2$. *B.* Entsteht, neben Benzanilid, bei längerem Kochen von 5 g Diphenyldinitrosacyl, gelöst in 50–75 cem Aether mit 5 g Anilin (HOLLEMAN, *R.* 11, 261). Die filtrirte ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt und die erhaltenen braunen Nadeln, zu je 0,5 g auf 100° und schliesslich auf

120—130° erhitzt. Man wäscht das Produkt mit Aceton und krystallisirt es aus Eisessig um. — Schmelzp.: 205°. Schwer löslich. Beständig. Bei mehrstündigem Kochen mit Anilin entsteht Benzanilid.

Isodiphenyldinitrosacyl $C_8H_5NO_2$. *B.* S. Diphenyldinitrosacyl (HOLLEMAN, *B.* 21, 2840). — Glänzende Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 179°. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge oder mit Schwefelsäure, Benzoësäure.

2. **Bis-p-Methophenyläthandion, p-Tolil** $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$ —2stündigem Erhitzen von 1 Thl. p-Toluol in $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ mit 2 Thln. conc. Salpetersäure (STIERLIN, *B.* 22, 381). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Die Lösung in absol. Alkohol wird, beim Kochen mit Kali, violett.

Tolildioxim $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_7H_7 \cdot C(NO) \cdot C(NO) \cdot C_7H_7$. *B.* Beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von p-Tolil mit salzsaurem Hydroxylamin entstehen 2 Tolildioxime, von denen sich zunächst das schwer lösliche α -Derivat ausscheidet (STIERLIN, *B.* 22, 382).

a. α -Derivat. Feine Blättchen oder Nadelchen. Schmelzp.: 217°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{16}H_{14}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Prismen. Schmelzp.: 133 bis 134° (STIERLIN, *B.* 22, 382).

b. β -Derivat. Feine Nadeln. Schmelzp.: 225° (STIERLIN). Leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{16}H_{14}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 144° (STIERLIN).

5. Diketone $C_{17}H_{16}O_2$.

1. **Diphenylpentandion (1, 5), $\alpha\gamma$ -Dibenzoylpropan** $CH_2(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Glutarylchlorid $CH_2(CH_2 \cdot COCl)_2$, Benzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 358). — Fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether und Benzol.

Dioxim $C_{17}H_{16}N_2O_2 = CH_2[CH_2 \cdot C(N.OH) \cdot C_6H_5]_2$. Kurze Nadeln. Schmelzp.: 149 bis 151° (AUGER). Wenig löslich in Alkohol.

2. **Diphenylmethylbutandion (1, 4)** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. **Pyrotartrylfluorescein** $C_{17}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CH[CO \cdot C_6H_5(OH)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5 Thln. Brenzweinsäure mit 9 Thln. Resorcin und 18 Thln. Vitriolöl auf 150° (HJELT, *B.* 17, 1280). $2C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5O_4 = C_{17}H_{16}O_6 + 2H_2O$. Man nimmt die Schmelze in verdünnter Salzsäure auf und neutralisirt die filtrirte Lösung genau mit NH_3 . — Braunrothes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die concentrirten alkalischen Lösungen sind roth, die verdünnten alkalischen Lösungen fluoresciren gelbgrün.

Tetrabrompyrotartrylfluorescein, Pyrotartryleosin $C_{17}H_{12}Br_4O_6$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Pyrotartrylfluorescein mit Bromwasser (HJELT, *B.* 17, 1281). — Rother, flockiger Niederschlag.

3. **2-Propylondiphenyläthanon (1)** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Acetonbenzil $C_{17}H_{16}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot \dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen von

55 g Benzil mit 30 g völlig reinem Aceton und $\frac{1}{4}$ ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 18, 179; *Soc.* 57, 673). $C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{16}O_3$. Man lässt mehrere Tage stehen, bis sich Krystalle gebildet haben, kühlt dann ab, filtrirt, wäscht die Krystalle mit wenig alkoholfreiem Aether und krystallisirt sie aus kaltem Aether um. — Große Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Aether und in heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Zerfällt bei 200° glatt in Benzil und Aceton. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure und Essigsäure. Verbindet sich mit NH_3 zu Acetonbenzilimid $C_{17}H_{17}NO_2$. Mit Hydroxylamin entsteht die Verbindung $C_{17}H_{17}NO_3$. Geht, durch Aceton und überschüssige, concentrirte Kalilauge, in Anhydroacetonbenzil über. Mit alkoholischem Kali entsteht Anhydroacetonbenzil $C_{21}H_{24}O_4$.

Acetonbenzilimid $C_{17}H_{17}NO_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Acetonbenzil (JAPP, MILLER, *B.* 18, 180). $C_{17}H_{16}O_3 + NH_3 = C_{17}H_{17}NO_2 + H_2O$. Man lässt einige Zeit stehen, wäscht dann die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Kleine Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 176°.

Acetonbenziloximid $C_{17}H_{17}NO_3$. *B.* Bei zweitägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Acetonbenzil mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Hydroxylamin (JAPP, MILLER, *B.* 18, 181). Man fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine Krystalle. Schmelzpt.: 146°. Mäßig löslich in heißem Benzol, schwer in Aether.

Anhydroacetondibenzil $C_{31}H_{24}O_4$. *B.* Beim Schütteln von 50 g Benzil mit 20 g völlig reinem Aceton und $\frac{1}{2}$ ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 18, 186). Nach eintägigem Stehen wäscht man das Produkt mit Aether (der Acetonbenzil aufnimmt, und krystallisiert es wiederholt aus Benzol um. $2C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_6O = C_{31}H_{24}O_4 + H_2O$. — Krystalle (aus Benzol). Krystallisiert, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_6H_6O ; diese Krystalle verlieren den Alkohol nicht bei 100°, wohl aber bei 120°, und schmelzen bei 158—160°. Die aus Benzol sich ausscheidenden Krystalle schmelzen bei 194—195°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Benzol, wenig löslich in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit rauch. HJ entsteht das Keton $C_{28}H_{22}O$ in zwei Modifikationen.

4. **Diphenyl-2-Aethylpropandion, Aethyldibenzoylmethan** $C_2H_5 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 75 g $AlCl_3$ in die Lösung von 50 g Aethylmalonsäurechlorid in 500 g Benzol (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 351). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 87°; Siedep.: 230° bei 25 mm.

5. **Bis-Methophenyl(4)-Propandion(1,3), p-Ditoluylmethan** $CH_2(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Toluol, Malonsäurechlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 699). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 126°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Wird durch Kochen mit konc. Natronlauge in p-Toluylsäure und p-Acetyltoluol zerlegt.

6. Diketone $C_{18}H_{18}O_2$.

1. **Bis-p-Methophenylbutandion(1,4), (s)-p-Ditoluyläthan, Di-p-Tolylythyliendiketon** $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 100 g Toluol und 30 g Succinylchlorid auf 100 g $AlCl_3$, das mit CS_2 übergossen ist (HOLLEMAN, *R.* 6, 76; CLAUS, *B.* 20, 1377). Man gießt das Produkt in Wasser, entfernt CS_2 und Toluol durch Destillation im Dampfstrom und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. — Nadeln. Schmelzpt.: 159°. Nicht flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol. Liefert, beim Kochen mit Acetylchlorid, die Verbindung $C_{18}H_{16}O$ (s. u.). Beim Kochen mit Ammoniumacetat und Eisessig entsteht p-Ditolylpyrrol $C_{18}H_{17}N$. P_2S_5 erzeugt p-Ditolylthiophen $C_{18}H_{16}S$. Wird von verdünnter NHO_3 zu p-Toluylsäure oxydiert.

Verbindung $C_{18}H_{16}O$. *B.* Beim Kochen von p-Ditoluyläthan mit Acetylchlorid (HOLLEMAN, *R.* 6, 72). — Dünne, stark glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 164°.

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(N \cdot O) : C(N \cdot O) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Thl. Cymol und 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (LANDOLPH, *B.* 6, 937; FITTICA, *A.* 172, 314; HOLLEMAN, *R.* 6, 63; *B.* 20, 3361). Man mengt die beiden Flüssigkeiten, durch Einleiten von Luft und sorgt, dass die Temperatur nicht über 50° steigt. Man gießt das Gemisch in kaltes Wasser, saugt den gebildeten halbflüssigen Niederschlag, nach mehrsindigem Stehen ab und krystallisiert ihn erst aus Alkohol und dann aus CS_2 um. Entsteht auch beim Schütteln von p-Methyltoluylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (HOLLEMAN). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 125°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol, Aceton und Eisessig. Beim Kochen mit Alkohol und (2 Mol.) KOH entstehen p-Toluylsäure, p-Toluylsäureester und NH_3 . Auch mit Natriumamalgam und beim Kochen mit Alkohol und Zinnchlorürlösung entsteht p-Toluylsäure. Beim Kochen mit konc. HCl entstehen p-Toluylsäure, NH_3O und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140° werden CO , CO_2 , NH_4Cl und (2 Mol.) p-Toluylsäure gebildet. Geht, durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in Ditolylläthan über. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Konzentriertes, alkoholisches NH_3 erzeugt p-Toluylamid und einen bei 162° schmelzenden Körper $C_{10}H_8N_2O_2$ (?) (HOLLEMAN).

2. **Methyl-Bis-Methophenylpropandion(1,3), Methylditoluylmethan** $CH_3 \cdot CH(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Aethylmalonsäurechlorid, Toluol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 352). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 192°; Siedep.; 240—250° bei 20 mm.

3. **Keton** $C_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Dibromderivat $C_{18}H_{16}Br_2O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ siehe Diphenylhexantetron $C_{18}H_{14}O_4$.

7. Ketone $C_{19}H_{20}O_2$.

1. **Diphenylheptandion (1, 7), $\alpha\omega$ -Dibenzoylpentan** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von $\alpha\omega$ -Dibenzoylcapronsäureester mit alkoholischem Kali (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 347). $C_6H_5.CO.C_4H_9.CH(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_{19}H_{20}O_2 + K_2CO_3 + C_2H_6O$. — Lange Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzpt.: 67 bis 68°. Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300°. Mäfsig löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton. Liefert mit P_2O_5 bei 110—111° schmelzende Krystalle $C_{19}H_{18}O$ (K., P., *Soc.* 57, 28).

Dioxim $C_{19}H_{22}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_5H_{10}.C(N.OH).C_6H_5$. Kleine, glänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 175—176° (KIPPING, PERKIN). Sehr schwer löslich in heifsem Benzol.

2. **Bis-*p*-Aethoxyphenylpropandion (1, 3)** $CH_2(CO.C_6H_4.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylbenzol, Malonsäurechlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 700). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 42°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ purpurviolett gefärbt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Natron, in *p*-Aethylbenzoesäure und das Keton $CH_3.CO.C_6H_4.C_2H_5$.

3. **Bis-1,2-Dimethoxyphenyl(4)-Propandion (1, 3)** $CH_2[CO.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus *o*-Xylol, Malonsäurechlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 700). — Schmelzpt.: 138°.

4. **Bis-1,3-Dimethoxyphenyl(4)-Propandion (1, 3)** $CH_2[CO.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Wie bei dem 1,2-Derivat (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 701). — Prismen. Schmelzpt.: 82°.

5. **Bis-1,4-Dimethoxyphenyl(2)-Propandion (1, 3)** $CH_2[CO.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Schmelzpunkt: 101—102° (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 702). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht leicht in Ligroïn.

8. Ketone $C_{20}H_{22}O_2$.

1. **4,5-Diphenyloktandion (2, 7)** $C_6H_5.CH.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Benzylaceton, bei allmählichem Eintragen von 160 g Aluminiumamalgam in die Lösung von 100 g Benzylidenaceton in 500 ccm absol. Aether (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* 29, 383). Man kocht das abfiltrirte Aluminium wiederholt mit Alkohol aus. — Triklone (KLAUTZSCH, *B.* 29, 384) Säulen (aus Eisessig). Schmelzpt.: 161°; Siedep.: 335—340°; 221—222° bei 10 mm. 1 g löst sich in 17,5 ccm heifsem Alkohol und in 400 ccm Alkohol von 15°. Schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Mit Natriumäthylat entsteht das Keton $C_{20}H_{20}O$.

Dioxim $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_{20}H_{22}(N.OH)_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 235 bis 237° (HARRIES, ESCHENBACH).

2. **Bis-Methyläthoxyphenyläthandion, Cuminil** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 6—8 Minuten langem Ueberleiten von trockenem Chlor über 2 g Cuminoln $C_9H_{11}.CH(OH).CO.C_9H_{11}$ (BOESLER, *B.* 14, 325). Man behandelt Cuminoln mit der theoretischen Menge CrO_3 , gelöst in Eisessig (WIDMAN, *B.* 14, 610). — Schwefelgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 84°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, etwas schwerer in Ligroïn. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Cuminilsäure $C_{20}H_{24}O_3$.

Cuminildioxim $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_9H_{11}.C(N.OH).C(N.OH).C_9H_{11}$. a. α -Derivat. *B.* Bei 6—8stündigem Kochen von Cuminil (gelöst in Holzgeist) mit (2—3 Mol.) $NH_3.O.HCl$ und 2—3 Tropfen HCl (HOFFMANN, *B.* 23, 2065). — Blätter. Schmelzpt.: 249°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht, durch Erhitzen mit absol. Alkohol, auf 140°, in das β -Derivat über.

Diacetylderivat $C_{24}H_{28}N_2O_4 = C_{20}H_{22}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Schmelzpt.: 127° (HOFFMANN). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

b. β -Derivat. *B.* Bei 10—12stündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. α -Cuminildioxim mit 2 Thln. absol. Alkohol (HOFFMANN, *B.* 23, 2066). — Nadeln. Schmelzpt.: 227°. Leicht löslich in Alkohol. — Das Diacetylderivat ist syrupförmig.

3. **Bis-2,4-Dimethoxyphenyläthandion, Di-*m*-Xylylenäthylenketon** $C_2H_4[CO.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus *m*-Xylol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1375). — Nadeln. Schmelzpt.: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert, bei der Oxydation, 2,4-Dimethylbenzoesäure.

Diisonitrosoderivat $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4[C(N.OH).C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Dixylylenäthylketon und NH_3O (CLAUS). — Schmelzpt.: 140°.

4. *Bis-1², 1⁵-Dimethoxyphenylbutandion (1, 4)*, *Di-p-Xylylenäthylenketon* $C_8H_4[CO.C_6H_4(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus p-Xylol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Nadeln. Schmelzp.: 123°.

9. Ketone $C_{21}H_{24}O_2$.

1. *Bis-p-Aethoxyphenyl-2-Aethylpropandion, p-Diäthylbenzoyläthylmethan* $C_8H_5.CH(CO.C_6H_4.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthylmalonsäurechlorid, Äthylbenzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 353). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58–89°. Wird von Alkalien zerlegt in p-Äthylbenzoesäure und Propyläthylphenylketon.

2. *Bis-1², 1⁴, 1⁶-Trimethoxyphenylpropandion (1, 3)* $CH_2[CO.C_6H_3(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Mesitylen, Malonsäurechlorid und $AlCl_3$ (BEHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 702). — Schmelzp.: 96–97°.

10. Ketone $C_{22}H_{26}O_2$.

1. *Diphenyldekandion (1, 10)*, *Dibenzoyloktan* $C_6H_5(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Sebacylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 363). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 88–89°.

2. *Bis-1², 1⁴, 1⁵-Trimethoxyphenylbutandion (1, 4)*, *Dipseudocumyläthylenketon* $C_8H_4[CO.C_6H_2(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Pseudocumol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Krystalle. Schmelzp.: 120°. Liefert, bei der Oxydation, 2,4,5-Trimethylbenzoesäure.

3. *Bis-1², 1⁴, 1⁶-Trimethoxyphenylbutandion (1, 4)* $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.ClH_2.CH_2.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. Dimesityldinitrosacyl $C_{22}H_{22}N_2O_4 = \begin{matrix} (CH_3)_3.C_6H_2.CO.C:NO \\ (CH_3)_3.C_6H_2.CO.C:NO \end{matrix}$. *B.* Bei 20 Minuten langem Stehen von Acetylmesitylen mit konc. HNO_3 (BAUM, *B.* 28, 3211). — Grofse Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 141°. Beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge entsteht Mesitylencarbonsäure.

II. *Dicumyläthylenketon* $C_{24}H_{30}O_2 = C_2H_4[CO.C_6H_3(CH_3, C_2H_7)]_2$. *B.* Aus Cymol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Dickflüssig. Siedet gegen 320°.

F. Diketone $C_nH_{2n-20}O_2$.

I. *6-Phenylindandion, β -Phenyl- α -Diketohydrinden* $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO \\ CO \rangle \end{matrix} CH.C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer w. rnen Lösung von 22 g Benzylidenphthalid in 200 ccm Holzgeist mit einer Lösung von 3 g Natrium in Holzgeist (NATHANSON, *B.* 26, 2576). Entsteht, in geringer Menge, beim Kochen von o-Desoxybenzoin-carbonsäuremethylester mit alkoholischem Kali (N.). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., in Soda und NH_3 . Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. N_2O_5 erzeugt Bisphenyldiketohydrinden $C_{30}H_{18}O_4$. Beim Kochen mit Benzoylchlorid wird Phenylbenzoyldiketohydrinden gebildet. — $Na.C_{15}H_9O_2$. Rothe Nadeln.

Dioxim $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \langle C:N.OH \\ C:N.OH \rangle \end{matrix} CH.C_6H_5$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 193–196° (NATHANSON).

6-Phenyl-6-Chlordiketohydrinden $C_{16}H_9ClO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO \\ CO \rangle \end{matrix} CCl.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyldiketohydrinden mit PCl_5 auf 100° (NATHANSON, *B.* 26, 2580). Man fällt mit Wasser. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114–116°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch alkoholisches NH_3 bei 100° kaum angegriffen. Anilin erzeugt Anilinophenyldiketohydrinden.

6-Phenyl-6-Bromdiketohydrinden $C_{16}H_9BrO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO \\ CO \rangle \end{matrix} CBr.C_6H_5$. *B.* Aus Phenyldiketohydrinden und Brom, beides gelöst in $CHCl_3$ (NATHANSON, *B.* 26, 2579). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 105°.

Dinitrophenyldiketohydrinden $C_{16}H_8N_2O_6 = C_{15}H_8O_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 g Phenyldiketohydrinden in 5 ccm gekühlte rauch. HNO_3 (NATHANSON, *B.* 26, 2581). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 128–131°.

6-Anilino-6-Phenyldiketohydrinden $C_{21}H_{16}NO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO \\ CO \rangle \end{matrix} C(C_6H_5).NH.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade von 2,5 g 6-Phenyl-6-Chlordiketohydrinden

mit 1 g Anilin (NATHANSON, B. 26, 2580). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzpt.: 210—211°.

Thiocarbonyldesoxybenzoïn $C_{16}H_{10}SO$ s. S. 221.

2. Ketone $C_{16}H_{12}O_2$.

1. **6,6-Methylphenylindandion, β -Methylphenyldiketohydrinden**
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C(CH_3).C_6H_5$. B. Beim Kochen von Natriumphenyldiketohydrinden mit CH_3J und Holzgeist (NATHANSON, B. 26, 2579). — Würfel. Schmelzpt.: 154—155°.

2. **6³-Methophenylindandion, m-Tolyldiketohydrinden** $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} CH.C_6H_4$.
 CH_3 . B. Das Natriumsalz entsteht bei einstündigem Erwärmen von 23 g m-Xylalptalid $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown CO.O \end{array} CH.C_6H_4.CH_3$, suspendirt in Holzgeist, mit der Lösung von 3 g Natrium in Holzgeist (BRAUN, B. 28, 1388). — Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 134—135°. Löslich in Alkalien. HNO_2 erzeugt Bistolyldiketohydrinden $C_{32}H_{22}O_4$.

Dioxim $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(N.OH) \\ \diagdown C(N.OH) \end{array} C_6H_5$. Krystalle. Schmilzt bei 222° unter Zersetzung (BRAUN). — Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol.

Tolyl-6-Chlordiketohydrinden $C_{16}H_{11}ClO_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} CCl.C_7H_7$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von m-Tolyldiketohydrinden in $CHCl_3$ (BRAUN, B. 28, 1389). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 92—93°.

Tolyl-6-Bromdiketohydrinden $C_{16}H_{11}BrO_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} CBr.C_7H_7$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 88° (BRAUN).

Tolyl-6-Anilinodiketohydrinden $C_{22}H_{17}NO_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} N(NH.C_6H_5).C_7H_7$. B. Bei kurzem Kochen von Tolychlor- oder -bromdiketohydrinden mit Anilin (BRAUN, B. 28, 1390). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 171°.

3. Ketone $C_{17}H_{14}O_2$.

1. **6,6-Aethylphenylindandion, β -Aethylphenyldiketohydrinden**
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C(C_2H_5).C_6H_5$. B. Beim Kochen von Natriumphenyldiketohydrinden mit C_2H_5J und Alkohol (NATHANSON, B. 26, 2579). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 103—103,5°.

2. **6-Methyl-6³-Methophenylindandion, Methyl-m-Tolyldiketohydrinden**
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C(CH_3).C_6H_4.CH_3$. B. Aus dem Natriumsalz des m-Tolyldiketohydrindens und CH_3J (BRAUN, B. 28, 1391). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 97°.

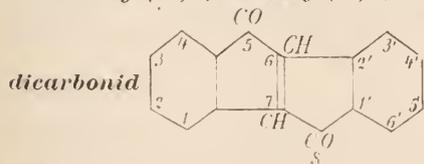
4. **6-Aethyl-6³-Methophenylindandion, Aethyl-m-Tolyldiketohydrinden** $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C(C_2H_5).C_6H_4.CH_3$. B. Aus dem Natriumsalze des m-Tolyldiketohydrindens und C_2H_5J (BRAUN, B. 28, 1391). — Schmelzpt.: 63—65°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Diphenylhexenoldion $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.CO.CH:CH.C_6H_5$ siehe Tetraketon $C_{18}H_{14}O_4$.

G. Diketone $C_nH_{2n-22}O_2$.

I. Diketone $C_{16}H_{10}O_2$.

1. **Phenyl(2¹,6)-Methoyl(1⁷)-Indanon(5), Diphenylsuccindon, Dibenzyl-**



. B. Beim Erwärmen auf 130° von 1 Thl. α - oder

besser β -Diphenylbernsteinsäure mit 8 Thln. Vitriolöl (REIMER, *B.* 14, 1806; ROSER, *A.* 247,

153). $C_6H_5.CH.CO_2H = C_{16}H_{10}O_2 + 2H_2O$. Man fällt die Lösung durch Wasser. —

Glänzende, zugespitzte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Beim Erwärmen mit konc. Natronlauge löst sich das meiste Diphensuccindon, und ein kleiner Theil wandelt sich in unlösliches Isodiphensuccindon um. Geht, durch Erhitzen mit HJ (und Phosphor) auf 180°, in Diphensuccindon $C_{14}H_{14}$ über.

Isodiphensuccindon $(C_{16}H_{10}O_2)_x$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Erwärmen von Diphensuccindon mit konc. Natronlauge (ROSER, *A.* 247, 154). — Glänzendes Pulver. Schmelzp.: 280—290°. Fast unlöslich in Natronlauge und in kochendem Alkohol, löslich in $CHCl_3$.

Dioxim $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_{16}H_{10}(N.OH)_2$. *B.* Aus Diphensuccindon und $NH_3.O.HCl$ (ROSER, *A.* 247, 155). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 254°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heißem Alkohol.

2. 6-Phenomethenylindandion, Benzylidendiketohydrinden $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C$:

$CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Diketohydrinden (s. S. 274) mit Benzaldehyd auf 120° (W. WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 75). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin. Wird durch verd. Alkalien in Benzaldehyd und Diketohydrinden zerlegt. Daher entstehen auch mit Phenylhydrazin nur die Phenylhydrazone des Benzaldehyds und des Diketohydrindens.

2. 2,6-Diphenylpyron $C_{17}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C(C_6H_5).O.C.C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH-CO-CH \end{matrix}$. *B.* Beim Schmelzen von Di-

phenylpyroncarbonsäure $C_{18}H_{12}O_4$ oder bei 15stündigem Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure $C_{16}H_{12}O_4$ mit konc. Salzsäure auf 230—260° (FEIST, *B.* 23, 3735). Entsteht, neben Diphenylpyroncarbonsäure, beim Erhitzen von Chlordehydrobenzoylessigsäure mit Schwefelsäure (von 80 %) auf 130—150° (FEIST). — Asbestartige, feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138,5—139,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und warmem Benzol. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt intensiv violett.

α -Diphenylpyrindon $C_{17}H_{12}NO = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH.C.C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH.CO.CH \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure $C_{16}H_{12}O_4$ mit einem großen Ueberschuss von alkoholischem NH_3 auf 160° (FEIST, *B.* 23, 3736). — Schmelzp.: 267°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien.

H. Diketone $C_{11}H_{2n-26}O_2$.

I. Diketone $C_{20}H_{14}O_2$.

1. *Bis-m-Phenomethoxyphen, Isophtalophenon, m-Phenylendiphenylketon* $C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben *m*-Benzoylbenzoesäurechlorid $C_{13}H_9O_2.Cl$, beim Behandeln von Isophtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ mit Benzol und Chloraluminium (ADOR, *B.* 13, 320). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5—100°. Destillirbar. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, nur Benzoesäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° wird ein flüssiger Kohlenwasserstoff gebildet, der oberhalb 360° destillirt.

Oxim $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_5$. Kleine Warzen. Schmelzp.: 201° (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 146). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dioxim $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4[C(C_6H_5).N.OH]_2$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 70—75° (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1849).

Dinitroisophtalophenon $C_{20}H_{12}N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(CO.C_6H_5)_2$ (?). *B.* Beim Auflösen von Isophtalophenon in rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Dinitroderivate. Die α -Modifikation entsteht vorzugsweise bei stärkerem Erwärmen, die β -Modifikation besonders bei kurzem Erwärmen im Wasserbade (ADOR).

a. α -Modifikation. Krystallinisch. Schmilzt gegen 200°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in Eisessig.

b. β -Modifikation. Amorph. Schmelzp.: 100° (?). Löslicher in Alkohol und Essigsäure als die α -Form.

Diaminoisophtalophenon $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(CO.C_6H_5)_2$ (?). a. α -Modifikation. *B.* Aus α -Dinitroisophtalophenon mit Zinn und Essigsäure (ADOR).

b. β -Modifikation. *B.* Aus β -Dinitroisophtalophenon (ADOR). — Amorph. Fängt bei 70° an sich zu zersetzen. Löslich in Alkohol und Essigsäure.

2. *Bis-p-Phenomethoxyphen, Dibenzoylbenzol, Terephtalophenon, p-Phenylendiphenylketon* $C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Dibenzylbenzol $C_6H_5(CH_2.C_6H_5)_2$ mit Chromsäure und Essigsäure (ZINCKE, *B.* 9, 31). [Man oxydirt α -Dibenzylbenzol mit mälsig verdünnter Salpetersäure (WEHNEN, *B.* 9, 309)]. Aus Terephtalylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 147); MÜNCHMEYER (*B.* 19, 1847) verwendet 5 g Terephtalylchlorid, 20 g Benzol und 7 g $AlCl_3$, gelöst in 21 g Ligroin. — Flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: $159-160^\circ$. Nicht unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$ und Eisessig. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in den zweisäurigen Alkohol $C_{20}H_{18}O_2$ über.

Oxim $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_5$. Kleine Warzen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: $212-213^\circ$ (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 147).

Dioxim $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4[C(C_6H_5).N.OH]_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 235° (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1847).

Chlorid $C_{20}H_{14}Cl_4 = C_6H_4(CCl_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus *p*-Dibenzoylbenzol und PCl_5 (WEHNEN). — Monokline (?) Tafeln (aus Aether). Schmelzpt.: $91-92^\circ$. Sehr unbeständig. Zerfällt, beim Behandeln mit Wasser, Alkohol oder Eisessig, in HCl und *p*-Dibenzoylbenzol.

3. β -Dibenzoylbenzol. *B.* Bei der Oxydation von β -Dibenzylbenzol mit $CrO_3 +$ Essigsäure (ZINCKE, *B.* 9, 32). — Grofse, gelbliche, rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol, Aether oder $CHCl_3$). Schmelzpt.: $145-146^\circ$. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dimethylaminodibenzoylbenzol $C_{22}H_{19}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_5(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzoylchlorid und (2 Mol.) Dimethylanilin bei $150-180^\circ$ (MICHLER, DUPERTUIS, *B.* 19, 1901). — Krystalle. Schmelzpt.: 55° . Siedet oberhalb 360° . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexamethyltriaminodibenzoylbenzol $C_{26}H_{29}N_3O_2 = N(CH_3)_3.C_6H_5[CO.C_6H_5.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in siedendes Dimethylanilin (MICHLER, *B.* 9, 717, 1898). — Citronengelbe, monokline Tafeln. Schmelzpt.: 122° . Leicht löslich in Alkohol. Indifferent.

Hexaäthyltriaminobenzoylbenzol $C_{32}H_{41}N_3O_2 = N(C_2H_5)_3.C_6H_5[CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in, fast zum Kochen erhitztes, Diäthylanilin (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1913). — Triklone Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 70° .

Bis-Phenomethoxyphenendiol, Dioxydibenzoylbenzol $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. a. Dibenzoresorcin. *B.* Der Dibenzylester entsteht bei mehrförmigem Erhitzen eines Gemenges von Resorcindibenzoat und Benzoylchlorid mit festem Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 259). — Das freie Dibenzoresorcin erhält man durch Verseifen des Dibenzylesters mit alkoholischem Kali. Es krystallisiert (aus Alkohol) in großen Blättern. Schmelzpt.: 149° . Unlöslich selbst in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether, CS_2 , Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (charakteristisch).

Diacetat $C_{24}H_{18}O_6 = (C_7H_5O)_2.C_6H_2(C_2H_3O_2)_2$. Derbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: 150° (DOEBNER). Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und heifsem Alkohol.

Dibenzoat $C_{24}H_{22}O_6 = (C_7H_5O)_2.C_6H_2(C_7H_5O_2)_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). Schmelzpt.: 151° (D.). Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien.

b. Dibenzohydrochinon. *B.* Der Dibenzylester entsteht beim Eintragen von Chloraluminium in ein, auf $190-200^\circ$ erhitztes, Gemenge von Hydrochinondibenzoat und Benzoylchlorid (DOEBNER, *A.* 210, 264). — Gelbe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 207° . Schwer löslich in kaltem Alkohol. Die Lösung in Alkalien ist blutroth gefärbt. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Eisenchlorid, schwarzgrün. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme, mit Spiegelbildung.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_6 = (C_7H_5O_2)_2.C_2H_12O_2$. Farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 146° (DOEBNER). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Trioxydibenzoylbenzol $C_{20}H_{14}O_6 = (OH)_3.C_6H(CO.C_6H_5)_2$. Dibenzoylphloroglucintrimethyläther $C_{23}H_{20}O_5 = C_{20}H_{11}O_5(CH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3 g Phloroglucintrimethyläther mit 9 g Benzoylchlorid, 5 g $ZnCl_2$ und 50 ccm Benzol (CIAMICIAN,

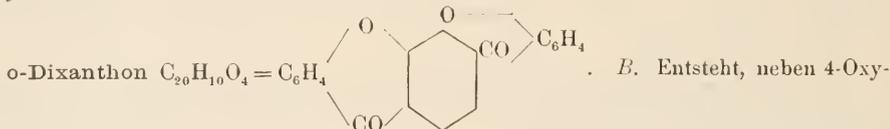
SILBER, *B.* 27, 1499). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

m-Dixanthon $C_{20}H_{10}O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben α - und β -Oxydixanthon, bei der Destillation von (2 Mol.) Salicylsäure mit (1 Mol.) Resorcin und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, SEIDMANN, *B.* 25, 1655). Entsteht, auch bei der Destillation von α - oder β -Oxydixanthon mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (K., S.). Man kocht das Destillat mit Alkohol, wobei das Dixanthon zum größten Theil ungelöst bleibt. — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 256°. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt grün.

Oxydixanthon $C_{20}H_{10}O_5 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H(OH) \left\langle \begin{array}{c} O \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$ (?). *a.* α -Derivat. Entsteht, neben 1,3-Isoeuxanthon $C_{18}H_8O_4$, bei der Destillation eines Gemisches aus (1 Mol.) Phloroglucin oder Resorcin (KOSTANECKI, SEIDMANN, *B.* 25, 1655) und (1 Mol.) Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 3981). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 258°. Sehr löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{22}H_{12}O_6 = C_{20}H_9O_4(O.C_2H_3O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° (KOSTANECKI, SEIDMANN, *B.* 25, 1656). Leicht löslich in Eisessig.

b. β -Derivat. *B.* Entsteht, in geringer Menge, bei der Darstellung von α -Oxydixanthon aus Salicylsäure und Phloroglucin (KOSTANECKI, SEIDMANN, *B.* 25, 1656). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 326°. Schwer löslich in Eisessig. Liefert kein Acetylderivat.



xanthon (CO:O:OH = 1:2:3), bei der Destillation von (1 Mol) Brenzkatechin mit (2 Mol.) Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 75). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 317°.

2. Diketone $C_{21}H_{16}O_2$.

1. *B.* Bei der Oxydation von rohem Dibenzyltoluol $C_{21}H_{20}$ entstehen zwei *Ketone* $C_{21}H_{16}O_2$, die eine zähe, honiggelbe Masse bilden, bei 30–40 mm unzersetzt bei 300 bis 305° sieden und sich leicht in Alkohol, Aether u. s. w. lösen. Bei der Destillation, unter gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Anthracen, Isoanthracen und in wenig H_2O , Toluol, Bittermandelöl, Anthrachinon (ZINCKE, WEBER, *B.* 7, 1156).

2. **Phenylphenylen-p-Tolyldiketon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$. Nitrophenylphenylen-p-Tolyldiketon $C_{21}H_{15}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.CO.C_7H_7$. *a.* m-Nitroderivat. *B.* Aus dem Chlorid der m-Nitrobenzoyl-p-Benzoesäure $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.COCl$ mit Toluol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 320). — Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

b. p-Nitroderivat. *B.* Analog dem m-Nitroderivat (SAMETZ, *A.* 286, 332). — Schüppchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 236°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Alkohol.

3. **Phenyl dibenzoylmethan** $(C_6H_5.CO)_2.CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl dibenzoylessigsäure im Vakuum auf 200° (JAPP, SANDER, *Soc.* 69, 742). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119–120°; Siedep.: 300–305° bei 15 mm. Unlöslich in Alkalien.

3. Diketon $C_{22}H_{18}O_2$.

1. **1,2,4-Triphenylbutandion (1,4), Desylacetophenon** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 1 $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen von 31 g Benzoin mit 18 g Acetophenon, 4 g KCN, 75 g H_2O und 75 g Alkohol (SMITH, *Soc.* 57, 644; *B.* 26, 61). $C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5 + CH_3.CO.C_6H_5 = C_{22}H_{18}O_2 + H_2O$. Man gießt die flüssige Schicht ab; das rückständige Oel erstarrt bald. Man presst es ab und kocht es mit Alkohol, wobei etwas des Körpers $C_{20}H_{14}O_2$ ungelöst bleibt. — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Wird von verdünnten Alkalien und Säuren nicht angegriffen. Wird von kaltem Vitriolöl in Triphenylfuran $C_{22}H_{16}O$ umgewandelt. Mit NH_3 entsteht bei 150° Triphenylpyrrolin $C_{22}H_{17}N$. P_2S_5 erzeugt Triphenylthiophen. Beim Kochen mit Hydrazin und Eisessig entstehen 3,4,6-Triphenyldihydropyridazin, Desylacetophenonhydrazid und 3,4,6-Triphenylhydrazin (SMITH, *A.* 289, 318). Mit (1 Thl.) Phenylhydrazin entsteht 1,3,4,6-Tetra-

phenyldihydropyridazin. Mit überschüssigem Phenylhydrazin erfolgt Zerlegung in Tetraphenylpyrrolin $C_{22}H_{18}N_2C_6H_5$, NH_3 und Anilin.

Desylacetophenonhydrazid $C_{22}H_{20}N_2O = C_{22}H_{17}O.N_2H_3$. *B.* Entsteht, neben 3,4,6-Triphenylhydrazin und 3,4,6-Triphenyldihydropyridazin (s. d.), beim Kochen von (1 Mol.) Desylacetophenon mit (1 Mol.) Hydrazin (und Eisessig) (SMITH, *A.* 289, 319). Man fällt die nach, dem Abfiltriren des Triphenyldihydropyridazins erhaltenen, Mutterlauge durch Wasser, wobei sich zuerst das Desylacetophenonhydrazid abscheidet. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° . Mäsig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Oxim $C_{22}H_{19}NO_3 = C_{22}H_{18}O.N.OH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Mol. Desylacetophenon mit 3 Mol. $NH_3.HCl$, 3 Mol. Natriumacetat und Eisessig (SMITH, *Soc.* 57, 650). — Krystalle. Schmelzp.: 151° . Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in heißem Eisessig.

Dioxim $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_{22}H_{18}(N.OH)_2$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 1 Mol. Desylacetophenon (gelöst in Alkohol) mit $2\frac{1}{2}$ Mol. $NH_3O.HCl$ und 6 Mol. $NaOH$ beide in wenig Wasser gelöst (SMITH, *Soc.* 57, 651). Man verjagt den Alkohol theilweise, versetzt den Rückstand mit Wasser (wodurch Monoxim gefällt wird) und fällt aus dem Filtrate, durch HCl , das Dioxim. — Krystallinisch. Schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkalien.

2. Acetophenonbenzil $C_{22}H_{18}O_3 = \frac{C_6H_5.C(OH).CH_2.CO.C_6H_5}{C_6H_5.CO}$. *B.* Beim Schütteln eines äquivalenten Gemisches aus Acetophenon und Benzil mit überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 18, 187). Man hebt, nach einigen Tagen, die gebildete, feste Masse ab, wäscht sie mit Wasser ab und übergießt sie mit Aether, wodurch Acetophenonbenzil gelöst wird, während Anhydroacetophenon ungelöst bleibt. — Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° . Leicht löslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol. Entwickelt, in der Wärme, Acetophenon.

4. Ketone $C_{23}H_{20}O_2$.

1. Dibenzoylmesitylen $(C_6H_5.CO)_2.C_6H(CH_2)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von je 3—4 g $AlCl_3$ in ein auf 150° erhitztes Gemisch aus 30 g Benzoylmesitylen $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_2)_3$ und 80 g Benzoylchlorid (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 234). — Schiefe Prismen (aus Aceton + $CHCl_3$). Schmelzp.: 117° . Siedet gegen 300° .

2. 1,3,5-Triphenylpentandion (1,5), Benzaldiacetophenon $C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen von 10 g Acetaldehyd mit 30 g Acetophenon, 100 g Alkohol und 25 g Natronlauge (von 40%) (KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* 29, 1493). Aus Diphenylpropenon, Acetophenon und alkoholischer Natronlauge (K., R.). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85° . Zerfällt, bei der Destillation, glatt in Acetophenon und Diphenylpropenon. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge, in Acetophenon und β -Dibenzaltriacetophenon.

2-Oxybenzaldiacetophenon $C_{23}H_{20}O_3 = OH.C_6H_4.CH(CH_2.CO.C_6H_5)$. *B.* Entsteht, neben wenig 2-Oxybenzalacetophenon, bei 24stündigem Stehen von (1 Thln.) Salicylaldehyd und (2 Thln.) Acetophenon, gelöst in (10 Thln.) Alkohol, mit der Lösung von (2 Thln.) $NaOH$ in (2 Thln.) Wasser (CORNELSON, KOSTANECKI, *B.* 29, 242). Man gießt in viel Wasser, wobei nur 2-Oxybenzaldiacetophenon ausfällt. Bei 24stündigem Stehen von 1 Thl. 2-Oxybenzalacetophenon und 1 Thl. Acetophenon, gelöst in Alkohol, mit 2 Thln. $NaOH$, gelöst in wenig Wasser (C., K.). — Dünne Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° . Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, ziemlich schwer in CS_2 . Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, glatt in Acetophenon und Salicylaldehyd.

Aethyläther $C_{25}H_{24}O_3 = C_{23}H_{19}O_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Oxybenzaldiacetophenon, KHO und C_2H_5Br ; aus Aethyläthersalicylaldehyd, Acetophenon und alkoholischem Natron (KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* 29, 1490). — Lange, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° .

Acetylderivat $C_{25}H_{22}O_4 = C_{23}H_{19}O_2.OC_2H_3O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt $83-84^\circ$ (CORNELSON, KOSTANECKI).

5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon $C_{23}H_{19}BrO_3 = OH.C_6H_4Br.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben 5-Brom-2-Oxybenzalacetophenon (s. d.), aus 5-Bromsalicylaldehyd und Acetophenon, gelöst in Alkohol, und Natronlauge (CORNELSON, KOSTANECKI, *B.* 29, 243). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $158-159^\circ$.

Acetylderivat $C_{25}H_{21}BrO_4 = C_{23}H_{18}BrO_2.OC_2H_3O$. Dicke Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 107° (CORNELSON, KOSTANECKI).

5. Duryldibenzoyl $C_{24}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_6(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Durolo oder Benzoylduryl $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ mit Benzoylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 512). — Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzpt.: 269—270°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 380°. Sublimierbar. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, löslich in Benzol. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoesäure und Durolo $C_{10}H_{14}$.

6. Keton $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_4.CH_3)_2$.

2-Oxybenzaldi-Methyl-p-Tolylyketon $C_{25}H_{24}O_3 = OH.C_6H_4.CH(CH.CO.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben 2-Oxybenzal-Aethyl-p-Tolylyketon (s. d.), aus Salicylaldehyd und Methyl-p-Tolylyketon, gelöst in Alkohol, und konc. Natronlauge (CORNELSON, KOSTANECKI *B.* 29, 243). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 131—132°.

Acetylderivat $C_{27}H_{24}O_4 = C_{25}H_{21}O_2.OC_2H_3O$. Prismen. Schmelzpt.: 95° (CORNELSON, KOSTANECKI).

7. Phenacyldesoxycuminoïn $C_{28}H_{30}O_2 = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.CH(CH_2.CO.C_6H_5).C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 3—5 stündigem Kochen von 3 g Cuminoïn, 1,3 g Acetophenon und 0,5 g KCN mit 12 g Alkohol und 6 g Wasser (SMITH, *A.* 289, 321). Man zieht das Produkt mit Alkohol aus. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 145°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Aether und Benzol. Beim Stehen der Lösung in Vitriolöl entsteht $\alpha\beta$ -Dicumyl- α^1 -Phenylfuran $C_{28}H_{28}O$. Wird, beim Erhitzen mit Anilin, im Rohr, nicht verändert. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht Dicumyldiphenyldihydropyridazin $C_{34}H_{34}N_2$.

I. Diketone $C_nH_{2n-2}O_2$.

I. Ketone $C_{22}H_{16}O_2$.

1. 1,2,4-Triphenylbutendion(1,4), $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol, Anhydroacetophenonbenzil $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)_2.CH.CO.C_6H_5$. *B.* Man löst 70 g Acetophenon und 105 g Benzil in möglichst wenig heißem Alkohol, kühlt ab, gießt die Lösung von 20 g KOH in 300 g Alkohol und 30 g H_2O hinzu und erwärmt, bis alles Benzil gelöst ist (JAPP, MILLER, *B.* 18, 188; JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 673). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol); kleine, trimetrische (TUTTON, *Soc.* 57, 715) Prismen (aus $CHCl_3 + CS_2$). Schmelzpt.: 129°. Sehr wenig löslich in Aether und in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol. Wird von HJ zu Triphenylfuran $C_{22}H_{16}O$ reducirt. Wandelt sich bei 310° in das isomere Anhydrid einer Säure $C_{22}H_{18}O_3$ um; bei der Destillation zerfällt dieses Anhydrid weiter in CO und das Keton $C_{21}H_{16}O$. Verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu Dibenzoylstyrolimid $C_{22}H_{17}NO$. Mit Methylamin entsteht Methyltriphenylpyrrolon $C_{23}H_{19}NO$ (in zwei isomeren Formen). Ähnlich wirken andere Basen, nur wird (z. B. mit Propylamin) daneben noch Isodibenzoylstyrol gebildet. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (auf 150°) entstehen Benzoesäure und ein Körper $C_{15}H_{11}NO$, der bei 73—75° schmilzt (J., KL., *Soc.* 57, 710). Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Alkohol entstehen die Derivate $C_{28}H_{22}O_2$, $C_{21}H_{18}N_2$ und $C_{28}H_{22}N_2O$. In eisessigsaurer Lösung erzeugt Phenylhydrazin die Derivate $C_{36}H_{30}N_4O$ und $C_{28}H_{22}N_2$.

Pentabromid (?) $C_{22}H_{16}O_2.Br_5$ (?). Dibenzoylstyrol nimmt, in der Kälte, Brom auf (JAPP, MILLER, *B.* 18, 189; JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 711). Es entstehen, grobe, rötliche Krystalle (aus $CHCl_3$), die, beim Kochen mit Alkohol, Dibenzoylstyrol regenerieren. In Gegenwart von Feuchtigkeit wirkt das Brom substituierend, und man erhält Tribromtriphenylfuran $C_{22}H_{13}Br_3O$, das bei 198° schmilzt, sich nicht in Alkohol und nur schwer in Eisessig löst.

Nitrodibenzoylstyrol $C_{22}H_{15}(NO)_2O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzoylstyrol mit konc. HNO_3 ; beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von Triphenylfuran mit konc. HNO_3 (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 675). — Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 155°.

Phenacyldesoxypiperonoïn $C_{24}H_{18}O_6 = C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5:O_2:CH_2).CO.C_6H_5:O_2:CH_2$. *B.* Bei 2 1/2 stündigem Kochen von 8 g Piperonoïn mit 3,2 g Acetophenon, 1 g KCN, 40 g Alkohol und 25 g Wasser (SMITH, *A.* 289, 324). Man zieht das Produkt mit Alkohol aus. — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 156°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Beim Aufkochen mit Phenylhydrazin (und Eisessig) entsteht Dipiperilyldiphenyldihydropyridazin.

Dibenzoylstyrolimid $C_{22}H_{17}NO$. *B.* Beim Vermischen einer heißen, alkoholischen Lösung von $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol mit überschüssigem, konc. alkoholischem NH_3 (JAPP,

KLINGEMANN, *Soc.* 57, 691). — Trimetrische (TUTTON, *Soc.* 57, 719) Tafeln. Schmilzt bei 180° , dabei in das isomere Triphenylpyrrholon übergehend. Dieselbe Umwandlung erfolgt durch Erhitzen mit Säuren oder mit Phenylhydrazin.

Bromid $C_{22}H_{17}NO.Br.$ Gelbe Nadelchen (aus $CHCl_3$) (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 693). Schmilzt, unter starker Zersetzung, bei 199° . Beim Kochen mit alkoholischem Kali resultirt Triphenylpyrrholon.

Isodibenzoylstyrol $C_{22}H_{16}O_2$. *B.* Entsteht, neben Propyltriphenylpyrrholon, beim Erhitzen von α -Dibenzoylstyrol mit überschüssigem, alkoholischem Propylamin auf 100° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 706). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $197-198^\circ$. Schwer löslich in heißem Alkohol. Die Lösung von wenig Isodibenzoylstyrol in Vitriolöl ist gelblichgrün und wird später roth.

2. *Phenyl(6)-Phenomethyl(6)-Indandion, 6,6-Benzylphenyldiketohydrinden* $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des Phenyl-diketohydrindens mit Benzylchlorid (und Alkohol) (BRAUN, *B.* 28, 1392). — Krystalle. Schmelzp.: $105-106^\circ$.

K. Diketone $C_nH_{2n-80}O_2$ bis $C_nH_{2n-84}O_2$.

I. 2,3,4-Triphenyl-5-Acetyl-1-Cyclohexanon (6) $C_{26}H_{22}O_2 = CH_3.CO.CH$

$\begin{matrix} \diagup CO.CH:C(C_6H_5) \\ \diagdown CH(C_6H_5).CH(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Zu 5,3 g Desoxybenzoïn, gelöst in wenig Alkohol, gießt man die Lösung von 0,7 g Natrium in 7 g Alkohol, fügt, unter Kühlung, 5 g Benzylidenacetyl-aceton hinzu und lässt einige Tage stehen (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 90). Man fällt mit verd. HCl. — Schmelzp.: 221° . Fast unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

2. *Dibenzoylbiphenyl* $C_{26}H_{18}O_2 = C_{12}H_6(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Benzoyl-biphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Biphenyl und Benzoylchlorid mit Chlor-aluminium (WOLF, *B.* 14, 2031). Das gleichzeitig gebildete Benzoylbiphenyl wird durch wenig heißen Alkohol entfernt und der Rückstand aus viel Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 218° . Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, reichlich bei Siedehitze; leichter löslich in Aether. Wird von HJ und Phosphor in einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$ übergeführt. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350° , eine bei 212° schmelzende Säure.

3. Diketone $C_{28}H_{22}O_2$.

1. *Bidesyl, 1,2,3,4-Tetraphenylbutandion, Hydrooxylepiden* $C_6H_5.CH.CH.C_6H_5.CO.CO$. *B.* Entsteht, neben Lepiden, beim Kochen von oktaëdrischem Oxylepiden mit Essigsäure und Zink. Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Aether, der nur das Lepiden aufnimmt. Dieselben Produkte werden gebildet bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Dibenzoylsilben (ZININ, *Ж.* 7, 188; *J.* 1875, 409). Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Brommalonsäureester oder aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Bromdesoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5$ (KNOEVENAGEL, *B.* 21, 1356). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: $254-255^\circ$. Wird bei 2stündigem Kochen mit viel Alkohol löslich und schmilzt dann bei $260-261^\circ$ (FERRLIN, *B.* 22, 553; MAGNANINI, ANGELI, *B.* 22, 855). Löslich in 112 Thln. kochender Essigsäure. Unlöslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Liefert, mit alkoholischem NH_3 bei 150° , Tetraphenylpyrrhol $C_{28}H_{21}N$. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl auf $130-140^\circ$ in Lepiden $C_{28}H_{20}O$ übergeführt (MAGNANINI, ANGELI, *B.* 22, 855). Wird von Phenylhydrazin nicht verändert (SMITH, *A.* 289, 327).

Hydrodichloroxylepiden $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Dichlorolepiden bei längerem Kochen von „wenig löslichem“ Dichloroxylepiden mit Zink und Essigsäure. Leichter gewinnt man diesem Körper beim Kochen von 1 Thl. nadelförmigem Dichloroxylepiden mit 20 Thln. Alkohol und Natriumamalgam, unter beständigem Zusatz von Essigsäure (ZININ, *Ж.* 7, 195; *J.* 1875, 413). — Flache Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzpunkt: 261° . Vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in 205 Thln. kochender Essigsäure.

Hydrodibromoxylepiden $C_{28}H_{20}Br_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Dibromlepiden, beim Behandeln von nadelförmigem oder wenig löslichem Dibromoxylepiden mit Zink und Essigsäure (ZININ, *Z.* 7, 330; *J.* 1876, 425). — Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether; löslich in 172 Thln. kochender Essigsäure.

Dioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemenges von 25 Thln. Dibenzoylstilben und 20 Thln. Essigsäure mit einer Lösung von 12–15 Thln. CrO_3 in 150 Thln. Eisessig (ZININ, *Z.* 1871, 483). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 157°. 1 Thl. löst sich in 24 Thln. siedenden Alkohols (von 95 %). Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Chromsäure oxydirt zu Benzoësäure und Benzil. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in Desoxybenzoïn und Benzoësäure: $C_{28}H_{20}O_3 + 2KHO = C_{14}H_{12}O + 2C_7H_5O_2.K$.

Isodioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$. *B.* Beim Kochen von oktaëdrischem Oxylepiden mit einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure (ZININ, *Z.* 7, 190; *J.* 1875, 410). — Blättchen. Schmelzp.: 164°. Löslich in 10 Thln. kochendem Alkohol, in 4 Thln. kochender Essigsäure. Löst sich in Aether schwerer als in Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit alkoholischem Kali (Unterschied von der isomeren Verbindung).

Benzoyltriphenylpropionsäure, Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_3.C(CO_2H).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Auflösen von Tetraphenylcrotonolacton in heißer, alkoholischer Kalilauge (ZININ, *Z.* 5, 18). Bei der trockenen Destillation von Oxylepiden. Man zieht das Destillationsprodukt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit alkoholischem Kali. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure durch Essigsäure gefällt (ZININ, *J.* 1877, 397). — Monokline (TUTTON, *Soe.* 57, 747) Tafeln. Schmilzt bei 196°, dabei in harziges Oxylepiden übergehend; aus der Lösung dieses Harzes in Alkohol oder Aether krystallisirt nur Dibenzoylstilben. Löslich in 2 Thln. kochender Essigsäure. Löst sich leicht in Aether, viel weniger in Alkohol (in 3,5 Thln. kochendem Alkohol von 95 %) und krystallisirt daraus in Blättchen. Unlöslich in Wasser.

Dichloroxylepidensäure $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$. *B.* Beim Auflösen von harzigem, leicht löslichem Dichloroxylepiden in kochendem, alkoholischem Kali (ZININ, *Z.* 7, 191; *J.* 1875, 411). — Rhombische Blättchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 182°. 1 Thl. löst sich in 16 Thln. kochender Essigsäure. Verliert bei 200° 1 Mol. H_2O und geht dann in harziges Dichloroxylepiden über.

Dibromoxylepidensäure $C_{28}H_{20}Br_2O_3$. *B.* Beim Auflösen von harzartigem Dibromoxylepiden in alkoholischem Kali (ZININ, *Z.* 7, 330; *J.* 1876, 425). — Hexagonale Blättchen (aus Essigsäure).

2. Isobidesyl. *B.* Man löst (2 Atome) Natrium in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, fügt (1 Mol.) Desoxybenzoïn hinzu, verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen Aether und tröpfelt eine ätherische Jodlösung (1 Atom) hinzu (KNOEVENAGEL, *B.* 21, 1358). Entsteht auch aus Desoxybenzoïn, C_7H_5ONa und Bromdesoxybenzoïn (KN.). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160–161°. Leicht löslich in heißem Alkohol oder Aether, schwer in Ligroïn. Zersetzt sich, bei der Destillation, unter Abspaltung von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn. Liefert, mit alkoholischem NH_3 bei 150°, Tetraphenylpyrrol $C_{28}H_{21}N$.

Verbindung $C_{56}H_{47}N_3O_4$. *B.* Bei 4stündigem Kochen von Isobidesyl mit 3–4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin, 2 Mol. Kalilauge und Alkohol (KNOEVENAGEL, *B.* 21, 1360). — Amorph. Schmelzp.: 110–112°. Außerst löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

4. 1,5-Desoxybenzoïnbenzylidenacetophenon $C_{29}H_{24}O_2 =$

$C_6H_5.CH \begin{matrix} \diagup CH_2.CO.C_6H_5 \\ \diagdown CH(C_6H_5).CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben einer in Wasser löslichen Verbindung vom Schmelzp.: 152–154°, beim Eintragen von 1 g Ketophenylparakophenon in eine, mit 0,6 g Desoxybenzoïn versetzte, Lösung von 0,2 g Natrium in 2,5 g Alkohol (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* 281, 49). Bei allmählichem Eintragen von 10 g Benzylidenacetophenon in eine, mit 10 g Desoxybenzoïn versetzte, Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm Alkohol (K., S.). — Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in Aether u. s. w. Mit Hydroxylamin entsteht bei 140° 2,3,4,6-Tetraphenylpyridin.

Oxim $C_{29}H_{25}NO_2 = C_{29}H_{24}O.N.OH$. Schmelzp.: 212° (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* 281, 51). Unlöslich in Ligroïn. Salzsäuregas erzeugt 2,3,4,6-Tetraphenylpyridin.

Desoxybenzoïn-p-Cinnamylanisol, Desoxybenzoïnbenzyliden-p-methoxyacetophenon $C_{30}H_{26}O_3 = C_6H_5.CH \begin{matrix} \diagup CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3 \\ \diagdown CH(C_6H_5).CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus (1 Mol.) Cinnamylanisol

und (1 Mol.) Desoxybenzoïn, gelöst in Alkohol, und alkoholischem Kali (KNOEVENAGEL, VIETH, A. 281, 59). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 206°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Ligroïn, sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

L. Diketone $C_{10}H_{2n-36}O_2$.

I. Biacenaphtylidendion $C_{24}H_{12}O_2 = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \ CO \diagdown \\ \diagdown C=C \diagup \end{matrix} C_{10}H_6 (?)$. B. Beim Erwärmen von 35 g Acenaphten mit 70 g $K_2Cr_2O_7$ (+ 300 ccm Eisessig) (GRAEBE, GFELLER, A. 276, 17). Man gießt in verd. H_2SO_4 und kocht den gefällten und abfiltrirten Niederschlag längere Zeit mit Natronlauge (von 5%) und dann mit Eisessig. Das Ungelöste wird aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. Entsteht auch bei 4stündigem Erhitzen auf 120° von 3 g Acenaphtenchinon mit 25 ccm HJ (von 17%) und 0,3 g rothem Phosphor (GR., GF.). — Krystallisirt und sublimirt in Nadeln. Schmelzpt.: 295° (kor.). Es lösen je 100 ccm Benzol (bei 19°) 0,157 g, Eisessig (bei 20°) 0,032 g. Wird durch Kochen mit $Na_2Cr_2O_7$ (+ Eisessig) zu Naphtalsäureanhydrid oxydirt. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf.

Bromid $C_{24}H_{12}Br_2O_2$. Blättchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzpt.: 237° (GR., GF.). Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Ligroïn.

Phenylhydrazon $C_{30}H_{18}N_2O = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup C:C \diagdown \\ \diagdown C(N_2H.C_6H_5)CO \end{matrix} C_{10}H_6$. Braunrothes Krystallpulver. Schmelzpt.: 105—110° (GRAEBE, GFELLER, A. 276, 20).

2. Ketone $C_{28}H_{20}O_2$.

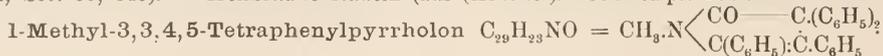
1. Dibenzoylstilben $C_6H_5.C:C.C_6H_5$
 $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ a. **Nadelförmiges Oxylepiden**. B. Bei der Oxydation von Lepiden mit Salpetersäure (ZININ, Z. 1867, 314). Beim Behandeln von Thionessal (BERLIN, A. 153, 131) oder von Tolallylsulfür (DORN, A. 153, 352) mit HCl und $KClO_3$. Beim Digeriren von Benzoïn mit verdünnter Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, B. 4, 337). — D. Man löst 1 Thl. Lepiden in 10 Thln. kochender Essigsäure und fügt dann ein Gemisch von 3 Thln. Essigsäure und 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) hinzu (ZININ). — Gelbe Nadeln. Schmelzpt.: 220°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Löslich in 200 Thln. kochendem Alkohol (von 94%) und in 22 Thln. kochender Essigsäure. Leicht löslich in Benzol. Geht, beim Erhitzen auf 340°, über in oktaëdrisches und tafelförmiges Oxylepiden; letzteres entsteht in überwiegender Menge. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Dioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ oxydirt. Beim Behandeln mit Zink und Essigsäure wird es zu Lepiden reducirt. Ebenso wirken Jodwasserstoff und Zinkstaub, während Natriumamalgam ohne Wirkung ist. In essigsaurer Lösung entsteht aber, durch Natriumamalgam, Hydrooxylepiden $C_{28}H_{22}O_2$. PCl_5 erzeugt Dichlorlepiden. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 200° Tetraphenylpyrrholon (s. u.) und das isomere Dibenzoylstilbenimid. Methylamin erzeugt Methyltetraphenylpyrrholon. Beim Erhitzen von Oxylepiden mit Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ und Wasser auf 150° werden Lepiden und Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT, B. 4, 338). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entstehen, in alkoholischer Lösung, die Verbindungen $C_{34}H_{28}N_2$ und $C_{34}H_{28}N_2N_6$; in eisessigsaurer Lösung entsteht ein Produkt, aus welchem, durch Natron, Dihydrotetraphenylpyrazol $C_{27}H_{22}N_2$, und durch NH_3 ein Körper $C_{34}H_{28}N_2O$ abgeschieden wird.

3,3,4,5-Tetraphenylpyrrholon $C_{28}H_{21}NO = NH \begin{matrix} \diagup CO.C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown C(C_6H_5):C.C_6H_5 \end{matrix}$. B. Entsteht, neben dem isomeren Dibenzoylstilbenimid, bei 8stündigem Erhitzen auf 200° von Dibenzoylstilben mit stark überschüssigem, alkoholischem NH_3 (KLINGEMANN, LAYCOCK, Soc. 59, 142). Aus Tetraphenylrotolakton (s. S. 312) und überschüssigem, alkoholischem NH_3 bei 100° (KL., L.). — Hellgelbe Tafeln. Schmelzpt.: 206—207°. Wird, durch Kochen mit Fuselöl und Natrium, zu Tetraphenylpyrrholon $C_{28}H_{23}NO$ reducirt.

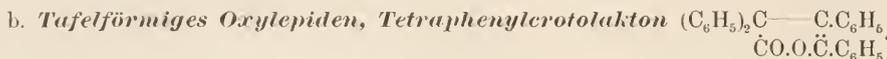
Dibenzoylstilbenimid $C_{28}H_{21}NO$. B. Siehe Tetraphenylpyrrholon (KLINGEMANN, LAYCOCK). Findet sich in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Tetraphenylpyrrholons. — Gelbe Prismen. Schmelzpt.: 180—182°. Wandelt sich bei 310° in Tetraphenylpyrrholon um.

Tetraphenylpyrrholon $C_{28}H_{23}NO = NH \begin{matrix} \diagup CO.C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown CH(C_6H_5).CH.C_6H_5 \end{matrix}$. B. Beim Kochen

von (1 Thl.) Tetraphenylpyrrholon mit Fuselöl und (1 Thl.) Natrium (KLINGEMANN, LAYCOCK, *Soc.* 59, 145). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 237°.



B. Aus Dibenzoylstilben und alkoholischem Methylamin bei 200° (KLINGEMANN, LAYCOCK, *Soc.* 59, 146). Bei 3stündigem Erhitzen auf 165° von 30 g Benzoin mit 12 g $NH_4 \cdot CNS$ und 30 cem Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 12). Beim Kochen von Benzoyltriphenylpropionsäuremethylamid (s. u.) mit alkoholischem Kali (KLINGEMANN, *B.* 24, 517). — Hellgelbe, monokline (BUSZ, *B.* 24, 517) Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 161°. Aeusserst löslich in Benzol.



B. Beim Erhitzen von nadelförmigem Oxylepiden auf 340°. Das Produkt wird zunächst aus Aether und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei krystallisiren erst Tafeln und dann mikroskopische Oktaeder (ZININ, *Ж.* 5, 16). — Tafeln. Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, löslich in 14,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95 %), in 1 Thl. kochender Essigsäure. Leicht löslich in heisser alkoholischer Kalilösung (Unterschied von oktaëdrischem Oxylepiden); das Oxylepiden geht hierbei in Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ über. Zink ist ohne Wirkung auf eine essigsäure Lösung von tafelförmigem Oxylepiden. Mit PCl_5 entsteht, bei 200°, Chloroxylepiden. Liefert, mit alkoholischem NH_3 bei 200°, Tetraphenylpyrrholon und mit Methylamin Benzoyltriphenylpropionsäuremethylamid.

Benzoyltriphenylpropionsäuremethylamid $C_{29}H_{25}NO_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (?). B. Aus Tetraphenylcerotolakton und alkoholischem Methylamin bei 150° (KLINGEMANN, LAYCOCK, *Soc.* 59, 147). — Glänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 267°. Sehr schwer löslich in Eisessig und in kochendem Alkohol. Liefert, bei der Destillation im Vakuum und beim Kochen mit alkoholischem Kali, Methyltetraphenylpyrrholon $C_{29}H_{23}NO$.

c. Oktaëdrisches Oxylepiden. B. Beim Erhitzen von Dibenzoylstilben auf 340° entstehen nur 2 % oktaëdrisches Oxylepiden. In grösserer Menge erhält man es beim Kochen von Dibenzoylstilben mit alkoholischem Kali. Es ist die beständige Form des Oxylepidens (ZININ, *Ж.* 5, 16). — D. Man kocht (12—15 Stunden lang) 20 Thle. Dibenzoylstilben mit 300 Thln. Alkohol (von 95 %) und 15 Thln. Aetznatron am Kühler, wäscht das Produkt mit Alkohol, Wasser und Aether und krystallisirt es aus Essigsäure um (ZININ, *Ж.* 7, 186; *J.* 1875, 409). — Gelbliche mikroskopische Oktaeder. Schmelzp.: 232°. Löslich in 76 Thln. kochender Essigsäure. Fast unlöslich in Alkohol. Geht, beim Erhitzen bis zum beginnenden Sieden, völlig in tafelförmiges Oxylepiden über. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink wird es zu Hydroxylepiden und Lepiden reducirt. Von einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure wird es zu Isodioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ oxydirt. Alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung.

Alle drei isomeren Oxylepidene liefern bei der trockenen Destillation dasselbe Isolepiden und daneben Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ (S. 312).

Oxyisolepiden. B. Bei der Oxydation von (3 Thln.) Isolepiden, gelöst in (40 Thln.) Essigsäure, mit einer Lösung von (3 Thln.) CrO_3 in (30 Thln.) Essigsäure (ZININ, *J.* 1877, 395). — Kurze, feine Nadeln. Schmelzp.: 161°. Löslich in 40 Thln. kochendem und in 600 Thln. kaltem Alkohol, in 4 Thln. kochender Essigsäure. Wird, beim Kochen mit alkoholischem Kali, nicht verändert. Verwandelt sich, mit Zink und Essigsäure, in Dihydroisolepiden. Bei der Oxydation mit Chromsäure, in essigsaurer Lösung, entsteht wesentlich Benzophenon, neben Benzoesäure und Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.

Isomere Oxyisolepidene. Beim Kochen von Oxyisolepiden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Alkohol oder alkoholischem Kali entsteht „keilförmiges Oxyisolepiden“, das bei 162° schmilzt. Erhitzt man dasselbe über seinen Schmelzpunkt, oder destillirt man gewöhnliches Oxyisolepiden, so entsteht ein drittes Oxyisolepiden, das aus Eisessig in rhombischen Tafeln krystallisirt. Es schmilzt bei 152,5°, löst sich in 13,5 Thln. kochender Essigsäure und in 80 Thln. kochendem Alkohol.

Chloroxylepiden $C_{28}H_{16}ClO_2$. B. Beim Erhitzen von Tetraphenylcerotolakton mit (1 Thl.) PCl_5 und ($\frac{1}{2}$ Thl.) PCl_3 auf 180—200° (ZININ, *Ж.* 5, 21). — Krystalle. Schmelzpunkt: 185°. 1 Thl. löst sich in 22,8 Thln. kochender Essigsäure.

Dichloroxylepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$. B. Beim Erhitzen von 1 Thl. Lepiden mit vier Thln. PCl_5 auf 100—120° und Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser (ZININ, *Ж.* 5, 23). Bei der Oxydation von nadelförmigem Dichlorlepiden (Schmelzp.: 169°) (ZININ, *J.* 1876, 426; *Ж.* 7, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 202°. 1 Thl. löst sich in 146 Thln. kalter und in 13,7 Thln. kochender Essigsäure, in 90 Thln. kochendem Aether. Geht, beim

Kochen mit Zink und Essigsäure, in ein Gemenge von Dichlorlepiden und Hydrodichlorlepiden über.

Wird Dichloroxylepiden nahe zum Sieden erhitzt, so geht es in zwei isomere Modifikationen über, die man durch Aether trennt. Die in Aether „leicht lösliche“ Modifikation bildet das Hauptprodukt. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und scheidet sich aus diesen Lösungen als weiches Harz aus. Beim Auflösen in alkoholischer Kalilauge geht sie in Dichloroxylepidensäure $C_{28}H_{22}Cl_2O_3$ über. — Das „wenig lösliche“ Dichloroxylepiden stellt man am besten dar durch (20–24stündiges) Kochen von (20 Thln.) nadelförmigem Dichloroxylepiden mit (15 Thln.) Aetznatron und (200 Thln.) Alkohol. Es bildet ein körniges Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether und löst sich in 36 Thln. kochender Essigsäure. Schmelzp.: 230°. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink geht es in Dichlorlepiden über (ZININ, *Ac.* 7, 191).

Beim Behandeln von Dichlorthionessal $C_{28}H_{18}Cl_2S$ mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhielt DORN (*A.* 153, 353) ein Dichloroxylepiden, das in kleinen Nadeln kristallisierte, bei 178° schmolz und sich ziemlich leicht in Weingeist, Benzol und Eisessig löste. Von alkoholischem Kali wurde es bei 150° nicht angegriffen; auch Natriumamalgam war, auf die alkoholische Lösung, ohne Wirkung. Mit Essigsäure und Zink entstand Dichlorlepiden (Schmelzp.: 156°) und mit Jodwasserstoffsäure bei 100° Dichlorlepiden, Lepiden und Oxylepiden.

Dibromoxylepiden $C_{28}H_{18}Br_2O_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine essigsäure Lösung von Dibromlepiden oder beim Behandeln von Dibenzoylstilben mit Brom (ZININ, *Ac.* 7, 329; *J.* 1876, 425). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Löslich in 40 Thln. kochender Essigsäure. Wird es über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es in zwei isomere Dibromoxylepidene über, von denen das eine harzig ist, sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löst und durch alkoholisches Kali in Dibromoxylepidensäure übergeht. Das andere „wenig lösliche Dibromoxylepiden“ entsteht auch beim Kochen von nadelförmigem Dibromoxylepiden mit einer zur völligen Lösung unzulänglichen Menge alkoholischen Kalis. Es kristallisiert aus Alkohol in citronengelben, rhombischen Tafeln, die bei 239° schmelzen und, darüber erhitzt, in das harzige Isomere übergehen. Das „wenig lösliche“ Dibromoxylepiden ist in Aether fast unlöslich, es löst sich in 66 Thln. Essigsäure und in 1000 Thln. kochenden Alkohols (von 95 %).

Bei der Einwirkung von Zink und Essigsäure auf das nadelförmige oder wenig lösliche Dibromoxylepiden werden Dibromlepiden (Schmelzp.: 190°) und Hydrodibromoxylepiden gebildet.

M. Diketone $C_nH_{2n-42}O_2$.

Ketone $C_{35}H_{28}O_2$.

1. **Benzamaron** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Isobenzamaron und Benzylidendesoxybenzoïn, bei eintägigem Stehen von 5 g Desoxybenzoïn mit 5 g Benzaldehyd und 2 g KOH, gelöst in Alkohol (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* 26, 437; vgl. ZININ, *Z.* 1871, 127; JAPP, KLINGEMANN, *B.* 21, 2935; KNOEVENAGEL, *B.* 21, 1356). Aus 0,45 g Benzylidendesoxybenzoïn $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ mit 0,6 g Desoxybenzoïn und 0,2 g Natrium, gelöst in Alkohol (KN., *W.*, *B.* 26, 444). Man kocht das rohe Benzamaron $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit wenig Alkohol, filtrirt und kocht das Ungelöste 3–4 Stunden lang mit Essigsäure (von 85 %) und filtrirt heiss. Ungelöst bleibt Benzamaron, im Filtrat ist das Isobenzamaron. — Schmelzp.: 217–218°. Zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in Desoxybenzoïn und zwei Körper $C_{21}H_{16}O$. 100 Thle. Benzol lösen bei 12° 1,6 g Benzamaron. Beim Kochen mit alkoholischem Natron entsteht Amarsäure $C_{23}H_{20}O_3$. Alkoholisches NH_3 oder $NH_3.O.HCl$ erzeugt bei 150° Pentaphenylpyridin $C_{35}H_{27}N$.

2. **Isobenzamaron**. *B.* Siehe Benzamaron (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* 26, 437). — Nadeln (aus Amylal). Schmelzp.: 179–180°. 100 g Benzol lösen bei 12° 4,1 g Isobenzamaron. Verbält sich gegen $NH_3.O.HCl$ wie Benzamaron.

m-Nitrobenzamaron $C_{21}H_{16}NO_4$. *B.* Bei eintägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von 20 g m-Nitrobenzaldehyd mit 6 g KOH, gelöst in Alkohol (KLINGEMANN, *A.* 275, 58). — Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 220°.

Verbindungen $C_{21}H_{16}O$. Benzamaron zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in Desoxybenzoïn und zwei Körper $C_{21}H_{16}O$ (KLINGEMANN, *A.* 275, 59). $C_{15}H_{12}O_2 = C_{11}H_{12}O + C_{21}H_{16}O$. Man fraktionirt das Destillat im Vakuum und löst den höher siedenden

Antheil in Aether. Bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich große Krystalle der α -Verbindung aus, die man mechanisch ausliest. Die undeutlichen Krystalle löst man in acetonhaltigem Alkohol und trennt die sich ausscheidenden Krystalle mechanisch.

a. α -Derivat. Monokline (Busz, A. 275, 61) Prismen. Schmelzp.: 101–102°. Liefert mit Desoxybenzoin (+ alkoholischem Kali) Benzamaron. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Amarsäure $C_{23}H_{22}O_8$, beim Eintragen von Natrium in eine siedende, alkoholische Lösung bildet sich aber ein Körper $C_{21}H_{18}O$ (Nadeln; Schmelzp.: 118°; Siedep.: 210–220° bei 15 mm).

Phenylhydrazon $C_{27}H_{22}N_2$. B. Aus α - $C_{21}H_{16}O$ und Phenylhydrazin (+ Alkohol) bei 100°, im Rohr (KLINGEMANN, A. 275, 64). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 164°.

b. β -Derivat. Grobe, glänzende, helleitronengelbe, monokline (Busz, A. 275, 62) Tafeln. Krystallisiert auch in Nadeln. Schmelzp.: 89–90°. Liefert mit Desoxybenzoin (+ alkoholischem Kali) kein Benzamaron. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Amarsäure $C_{23}H_{20}O_8$.

VIII. Triketone.

1. Indantrion $C_9H_4O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CO$.

Oxim(6) $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C:N.OH$ s. S. 271.

Trioxim(5, 6, 7) $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(N.OH) \\ C(N.OH) \end{array} \right\rangle C:N.OH$ s. S. 271.

2. Butyltrionphen $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5.CO.CO.CO.CH_3$.

1²,1³-Dioxim s. S. 230.

3. 1,2,3,4-Tetrahydronaphtentrion (1,3,4) $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO.CO \\ CO.C\dot{H}_2 \end{array} \right\rangle$

2,2-Dichlortetrahydronaphtentrion $C_{10}H_4Cl_2O_3 + H_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO.CO \\ CO.CCl_2 \end{array} \right\rangle + H_2O$.

Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsäure Lösung von 3-Chlor-2-Oxynaphtochinon(1,4) (ZINCKE, GERLAND, B. 20, 3226). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Dicke Nadeln (aus salpetersäurehaltiger Essigsäure). Schmelzp.: 105°. Regeneriert, beim Kochen mit Wasser, Chloroxynaphtochinon. Löst sich in Soda, dabei in Dichlorketoxyindencarbonsäure $C_{10}H_4Cl_2O_4$ übergehend.

2,2-Dibromtetrahydronaphtentrion, Dibromtriketonaphtalinhydrat $C_{10}H_4Br_2O_3 + H_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO.CO \\ CO.CBr_2 \end{array} \right\rangle + H_2O$. B. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eintröpfeln von überschüssigem Brom in eine Lösung von 3-Brom-2-Oxynaphtochinon(1,4) oder Bromaminonaphtochinon in Essigsäure (von 50%) (ZINCKE, GERLAND, B. 20, 3220). Man krystallisiert das Produkt aus einem Gemisch von Essigsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1.2) um. — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 114–115°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, weniger leicht in Ligroin. Löslich in Alkalien. Wandelt sich, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Benzol, mit Alkohol oder mit verdünnter Essigsäure, in Bromoxynaphtochinon um. Beim Kochen mit Wasser entstehen Bromoxynaphtochinon und Dibromdiketohydrinden $C_6H_4Br_2O_2$. Salzsäure erzeugt Chloroxynaphtochinon. Alkalien bewirken Spaltung in CO_2 , HBr und das Oxyketon $OH.C_6H_4.BrO$. Löst sich in Soda unter Bildung der Säure $C_{10}H_6Br_2O_4$.

2,2-Chlorbromtetrahydronaphtentrion $C_{10}H_4ClBrO_3 + H_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO.CO \\ CO.CClBr \end{array} \right\rangle$

B. Beim Eintröpfeln von Brom in eine essigsäure Lösung von 3-Chlor-2-Oxynaphtochinon(1,4) oder beim Einleiten von Chlor in eine essigsäure Lösung von 3,2-Bromoxynaphtochinon (ZINCKE, GERLAND, B. 20, 3227). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 104–105°. Wird von Anilin in Chloroxynaphtochinon zurückverwandelt. Beim Kochen mit Wasser entstehen Chloroxynaphtochinon und das Diketon $C_6H_4ClBrO_2$ (S. 275). Löst sich in Soda unter Bildung von Chlorbromketoxyhydrindensäure $C_{10}H_6ClBrO_4$.

4. 6-Acetyldandion, β -Acetyl- $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden $C_{11}H_8O_8 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} CH.$

$CO.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in die wässrige Lösung des Dinatriumsalzes der Butyldion (1,3)-Phenmethylsäure (1²) $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (SCHWERN, *B.* 27, 105). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 110°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und heißem Alkohol. Löst sich in Natronlauge.

5. 2,4,6-Triäthylcyclohexantrion, Triäthylphloroglucin $C_{12}H_{18}O_8 = C_2H_5.CO.CH.C_2H_5$

$\dot{C}H.CO$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in Butyrylchlorid (COMBES, *CO.CH.C_2H_5* *Bl.* [3] 11, 711) — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzpt.: 107°; Siedep.: 216° bei 15 mm. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Reagirt sauer; löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge (von 15%) auf 160°, in CO_2 , Butyron und Buttersäure.

Pentametyliretol $C_{12}H_{18}O_4$ s. Bd. II, S. 103.

6. Ketone $C_{12}H_{18}O_8$.

1. *Triacetylbenzol* $C_6H_5(CO.CH_3)_3$. *B.* Alkoholfreies Natriumäthylat, mit der zehnfachen Menge trockenem Aethers übergossen, wird, im Kältegemisch, mit 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Allylformiat versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Natriumsalz des Acetessigaldehyds aus, das man in möglichst wenig Eiswasser löst. Die wässrige Lösung wird abgehoben und durch Eisessig neutralisirt (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1145). $3CH_3.CO.CH_2.CHO = C_{12}H_{18}O_8 + 3H_2O$. — Kleine Nadeln. Schmelzpt.: 162–163°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Eisessig. Wird von Salpetersäure zu Trimesinsäure oxydirt.

2. *1²-Aethanoylbutyldionphen, Diacetylbenzoylmethan, C-Benzoylacetylaceton, α -Acetylbenzoyl- β -Oxypropylen* $C_6H_5.CO.CH(CO.CH_3)_2 = C_6H_5.CO.C(CO.CH_3):C(OH).CH_3$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von (1 Mol.) Natriumbenzoylaceton, vertheilt in 5 Thln. absol. Aether, mit (1 Mol.) $CH_3.COCl$ (NEF, *A.* 277, 60). Man zersetzt mit verd. H_2SO_4 , behandelt die ätherische Lösung wiederholt mit kalter verd. Natronlauge und säuert die alkalische Lösung, nachdem sie nochmals mit Aether geschüttelt ist, schnell mit verd. H_2SO_4 an und extrahirt mit Aether. Zur Entfernung von Essigsäure versetzt man die ätherische Lösung mit verd. $NaHCO_3$ und trennt das (in Lösung befindliche) Benzoylacetylaceton durch fraktionirte Behandlung mit Sodalösung, in welcher vorzugsweise Ersteres löslich ist. Entsteht, neben Dibenzoylacetylaceton, aus Natriumacetylaceton mit Benzoylchlorid (NEF, *A.* 277, 68; CLAISEN, *A.* 277, 200). — *D.* Man erwärmt die, mit 159 g pulverisirter, entwässertes Soda versetzte Lösung von 50 g Acetylaceton in 400 cem Aether 20 Minuten lang auf dem Wasserbade, trägt dann, während $\frac{3}{4}$ Stunden, 70 g Benzoylchlorid in die siedende Lösung ein, und erwärmt noch 2 Stunden lang (CLAISEN, *A.* 291, 63). Man schüttelt mit Wasser durch und füllt die von Aether befreite wässrige Lösung bei 0° durch Essigsäure. — Prismatische Tafeln. Schmelzpt.: 35°. Siedep.: 167° bei 22 mm. Spec. Gew. bei verschiedenen Temperaturen: CLAISEN, *A.* 291, 65. Molekularrefraktion: PERKIN, *A.* 291, 64. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Leicht löslich, mit gelber Farbe, in Soda, unlöslich in $NaHCO_3$. Wird, durch verd. Natron, in Benzoylaceton und Essigsäure gespalten. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blutroth gefärbt. Zerfällt, beim Erwärmen mit 1 Mol. Anilin, in Acetanilid und Benzoylaceton (CLAISEN, *A.* 291, 99). — $Cu(C_{12}H_{11}O_8)_2$. Dunkelblaue mikroskopische Täfelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzpt.: 224–225° (CL.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in $CHCl_3$.

C, O-Dibenzoylacetylaceton, β -Acetylbenzoyl- β -Benzoylpropenol, Diacetylbenzoylmethanbenzoat $C_{19}H_{16}O_8 = C_6H_5.CO.C(CO.CH_3):C(CH_3).O.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben C-Benzoylacetylaceton, aus Natriumacetylaceton und Benzoylchlorid (NEF, *A.* 277, 69; CLAISEN, *A.* 277, 202). Aus Kupfer- α -Acetyl- β -Propenol und Benzoylchlorid (NEF).

a. α -Derivat. *B.* Beim Erhitzen des β -Derivats auf 120° (CLAISEN, Hofmann, *A.* 291, 108). — *D.* Man erwärmt 50 g Acetylaceton, gelöst in 800 cem Aether, 20 Minuten lang auf dem Wasserbad mit 210 g gepulverter Pottasche, giebt, während 2 Stunden, bei 0°, 140 g Benzoylchlorid hinzu, lässt dann 6 Stunden in Eis und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt schließlich mit noch 70 g Benzoylchlorid, und kocht einige Stunden (CLAISEN, *A.* 291, 98). Bei mehrstündigem Stehen von 10 g Diacetylbenzoylmethan, gelöst in 200 cem Essigäther, mit 28 g K_2CO_3 und 14 g Benzoylchlorid (CL.). — Nadeln (aus Alkohol von 80%). Schmelzpt.: 102–103°. Schwer löslich in kaltem Alkohol

und Aether. Unlöslich in Kalilauge (Trennung von Benzoylacetylaceton). Mit Anilin entsteht Diacetylbenzoylmethananilid (s. u.).

b. β -Derivat. Entsteht, neben wenig α -Derivat, beim Eintragen, unter Kühlung, von 1 Mol. Benzoylchlorid in die Lösung von (1 Mol.) Benzoyldiacetylmethan in reines Pyridin (CLAISEN, HOFMANN, A. 291, 106). Man versetzt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde, mit Aether und Wasser, und fällt die mit Wasser gewaschene und dann entwässerte ätherische Lösung mit Ligroin, unter Abkühlen. Man behandelt den ausgeschiedenen Niederschlag mit Aether, welcher wesentlich β -Derivat aufnimmt. — Glänzende, flache Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 66–67°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, CHCl_3 , Benzol und warmem Ligroin. Viel löslicher als das α -Derivat. Wird durch FeCl_3 (+ Alkohol) nicht gefärbt. Geht, beim Erhitzen auf dem Wasserbade, allmählich in das α -Derivat über.

Diacetylbenzoylmethananilid $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$. B. Man versetzt (15,4 g) Diacetylbenzoylmethanbenzoat, gelöst in Aether, mit 4,7 g Anilin, verjagt den Aether, und erhitzt den Rückstand 10 Minuten lang auf dem Wasserbade (CLAISEN, A. 291, 98). — Kurze, kanariengelbe Prismen (aus heißem Holzgeist). Schmelzp.: 87–89°.

α -Benzoyl- β -Propenolacetat $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ siehe S. 269.

7. 6-Propionylindandion, β -Propionyl- $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_4$
 $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. B. Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von Phthalsäure mit Methyläthylketon und Natriummethylat (SCHWERIN, B. 27, 109). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Sublimierbar. Leicht löslich in Aether, siedendem Wasser und Alkohol. Löst sich, mit gelber Farbe, in Soda. — $\text{Na}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3$ (bei 120°).

8. Tetraäthylphloroglucin $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ s. Bd. II, S. 1025.

9. Diphenylpropantrion, Diphenyltriketon $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{CO}$. B. Man destillirt Dibenzoylbromcarbinolacetat im Vakuum (NEUFVILLE, PECHMANN, B. 23, 3379). $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\text{CBr}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{Br} + \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$. — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 69–70°. Siedep.: 247–248° bei 60 mm; 289° bei 175 mm. Aeusserst hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Natronlauge bewirkt Spaltung in Benzoesäure, Mandelsäure, Benzoin und CO_2 . Liefert ein Phenylhydrazinderivat. Ueber-schüssiges Phenylhydrazin erzeugt Benzolazotriphenylpyrazol.

Diphenyltriketonhydrat $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\cdot\text{C}(\text{OH})_2$. B. Man versetzt eine eisessigsäure Lösung von Diphenyltriketon mit wenig Wasser (NEUFVILLE, PECHMANN). Man erhitzt eine Lösung von (2 Thln.) Nitrosodibenzoylmethan in (10 Thln.) Eisessig mit einer wässrigen Lösung von (1 Thl.) NaNO_2 und fällt das Produkt mit Wasser (N., P.) — Schmelzp.: 90°. Beim Schütteln der Lösung in Benzol mit Vitriolöl wird letzteres blau gefärbt.

Monoanil $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Entsteht, neben dem Dianil, bei 12stündigem Stehen einer Lösung von (1 Thl.) Diphenyltriketon und (2 Thln.) Anilin in (15 Thln.) Alkohol (NEUFVILLE, PECHMANN, B. 23, 3386). Man löst den Niederschlag in Benzol und fällt die Lösung durch Ligroin. — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 99–100°.

Dianil $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2]\cdot\text{C}(\text{OH})_2$. B. Man kocht eine Lösung von 2 Thln. Diphenyltriketon und 5 Thln. Anilin in 10 Thln. Alkohol einmal auf (NEUFVILLE, PECHMANN). — Gelbe Pyramiden (aus Benzol). Schmelzp.: 148°.

1^2 -Oxim $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3 = (\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO})_2\cdot\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ s. S. 298.

Trioxim, Diphenyltrinitrosopropan $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3 = [\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})_2]\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})$. B. Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Nitrosodibenzoylmethan mit (3 Mol.) Hydroxylaminhydrochlorid und überschüssigem Natriumacetat (NEUFVILLE, PECHMANN). Man fällt die Lösung fraktionirt durch Wasser. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 185–186°.

10. Pentaäthylphloroglucin $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$ s. Bd. II, S. 1026.

11. Diphenylbutanoltrion (1, 3, 4), Phenylglyoxalbenzoin, Benzoylformoin $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Man löst das Hydrochlorid des Benzoylformoxinacetats (s. S. 122) oder des Acetyldioxybenzylformoxims $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (ABENIUS, SÖDERBAUM, B. 24, 3034) in verd. Sodalösung und säuert die Lösung an (SÖDERBAUM, B. 24, 1386). $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4 + 2\text{CH}_3$.

$\text{CO}_2\text{H} + 2\text{NH}_3\text{O} + 2\text{HCl}$. Aus Benzoylformaldehyd oder (10 Thln.) Acetylbenzoylformoxim (A., S., B. 25, 3470) und (1 Thl.) KCN, gelöst in Alkohol (von 50^{0/0}) (A., S.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170⁰. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in heissem Benzol. Conc. Salpetersäure erzeugt das Keton $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. $\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{HCl}$ erzeugt die Anhydride des Monoxims und Dioxims, Benzoylformoin- β -Methyläther $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ und Diphenyltetraketondioxiom. Liefert mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ den Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

β -Methyläther $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{OCH}_3)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus Benzoylformoin, Holzgeist und HCl-Gas (ABENIUS, B. 27, 715). — Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin. HNO_3 oxydirt zu Diphenyltetraketon.

Aethyläther $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$. a. α -Aethyläther $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:C}(\text{OH})\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Eintragen von Benzoylformoin- $\alpha\beta$ -Diäthyläther in Vitriolöl (ABENIUS, B. 27, 717). — Gelbe, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138⁰. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Aether und Natronlauge. HNO_3 erzeugt kein Tetraketon. Beim Schütteln mit (1 Mol.) Bromwasser entsteht das Derivat $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$.

b. β -Aethyläther $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von 1 Thl. Benzoylformoin in 15—20 Thln. Alkohol (SÜDERBAUM, B. 27, 712). — Dicke, rhombische Prismen (aus Alkohol). Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt.

α -Methyl- β -Aethyläther $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OCH}_3)\text{:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Bei 2stündigem Kochen des β -Aethyläthers (s. o.) mit Natriummethylat, CH_3J und Holzgeist (ABENIUS, B. 27, 718). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105⁰. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin.

$\alpha\beta$ -Diäthyläther $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus dem β -Aethyläther mit Natriumäthylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Alkohol (ABENIUS, B. 27, 717). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84⁰. Leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol, schwer in Ligroin.

β -Isoamyläther $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{OC}_5\text{H}_{11})\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus Benzoylformoin, Fuselöl und HCl-Gas (ABENIUS). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin.

β -Benzyläther $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183⁰ (ABENIUS). Sehr leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin.

β -Methyläther- α -Acetat $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{:C}(\text{OCH}_3)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95⁰ (ABENIUS). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

Aethylätheracetat $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$. a. α -Aethylderivat $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:C}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115⁰ (ABENIUS, B. 27, 718). Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol, schwer in Ligroin.

b. β -Aethylderivat $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—122⁰ (ABENIUS, B. 27, 713). Wird, durch Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und Benzoylformoin- β -Aethyläther zerlegt.

$\alpha\beta$ -Diacetat $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{:C}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158⁰ (ABENIUS). Ziemlich löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroin.

Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$. B. Entsteht, neben Benzoylformoindiacetat, beim Kochen von Benzoylformoin mit Essigsäureanhydrid (ABENIUS, B. 27, 719). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125⁰.

β -Aethyläther- α -Phenylcarbamidsäureester $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Bei 3stündigem Erhitzen auf 140—150⁰ von 1 Mol. Benzoylformoin mit 1 Mol. Phenylcarbonimid und etwas Benzol (ABENIUS, B. 27, 715). — Perlmutterglänzende Blättchen oder Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 159 bis 160⁰. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroin.

β -Aethyläther- α -Benzoat $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 147⁰ (ABENIUS). Schwer löslich in Aether und Ligroin.

β -Aethyläther- α -p-Toluylsäurederivat $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O})\text{:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—126⁰ (ABENIUS). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

β -Methyläther- α -Cuminat $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O})\text{:C}(\text{OCH}_3)\text{:CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112⁰ (ABENIUS). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

β -Aethyläther- α -Cuminat $C_{28}H_{26}O_5 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_{10}H_{11}O) : C(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.
Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109° (ABENIUS). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Monoxim $C_{16}H_{13}NO_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$.

Anhydrid $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Entsteht, neben dem Anhydride



des Dioxims, Benzoylformoin- β -Methyläther $C_{18}H_{16}O_4$ und Diphenyltetraketondioxim, bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. Benzoylformoin, gelöst in ziemlich viel Alkohol, mit 1 Thl. $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ (ABENIUS, SÖDERBAUM, B. 25, 3470). Man lässt zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen und löst dann den entstandenen Niederschlag in heissem Alkohol. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Anhydrid des Monoxims und der Körper $C_{18}H_{16}O_4$ aus, die man durch Aufschlemmen in der Mutterlauge trennt. In der alkoholischen Lösung findet sich das Anhydrid des Dioxims. — Gelbe, glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Ziemlich schwer löslich in Aether und heissem Alkohol. Leicht in heissem Benzol.

Dioxim $C_{16}H_{14}N_2O_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$.

Anhydrid $C_{16}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Siehe das Anhydrid



des Monoxims (ABENIUS, SÖDERBAUM). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 191°.

α Brombenzoylformoin- α -Aethyläther $C_{18}H_{15}BrO_4 = C_6H_5 \cdot CBr \cdot (O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Schütteln von Benzoylformoin- α -Aethyläther oder $\alpha\beta$ -Diäthyläther mit 1 Mol. Bromwasser (ARENIUS, B. 27, 718). — Glänzende, hochgelbe Prismen oder Tafeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 101—102°. Beim Kochen mit Natron entstehen Benzoesäure und HBr.

p-Brombenzoylformoin $C_{16}H_{10}Br_2O_4 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. B. Aus dem Hydrat des Acetyl-p-Brombenzoylformoxims und KCN, gelöst in Alkohol (ABENIUS, SÖDERBAUM, B. 25, 3476). — Prismen oder rechteckige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Conc. HNO_3 erzeugt das Hydrat des Di-p-Bromdiphenyltetraketons.

12. 6-Benzoylindandion, β -Benzoyl- $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4 \begin{array}{l} \langle CO \\ CO \rangle \end{array}$

$CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Dinatriumsalzes der Diphenylpropandion(1,3)-2-Methylsäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ mit verd. HCl (SCHWERIN, B. 27, 107). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und in Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und heissem Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat entsteht ein Körper $Na \cdot C_{16}H_{10}O_4$ (bei 100°), aus dessen wässriger Lösung, durch HCl , Benzoyldiketohydrinden gefällt wird.

Trioxim $C_{16}H_{13}N_3O_3 + H_2O = C_6H_4 \begin{array}{l} \langle C(:N \cdot OH) \\ C(:N \cdot OH) \rangle \end{array} CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 232° unter Zersetzung (SCHWERIN). Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol und Aether.

13. 2-Aethanoyldiphenylpropandion, Acetyldibenzoylmethan, Dibenzoylacetone

$C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$. a. α -Derivat $(C_6H_5 \cdot CO)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_3$. B. Entsteht, neben O-Benzoylacetone $C_9H_{10}O_4$, aus Natriumbenzoylacetone und Benzoylchlorid (FISCHER, BÜLOW, B. 18, 2133; CLAISEN, A. 277, 189). — D. Man versetzt die Lösung von 16,2 g Benzoylacetone mit Natriumäthylatlösung (4,6 g Natrium auf 100 cem Alkohol), unter Kühlung, mit 7 g Benzoylchlorid, lässt 2 Stunden bei 0° und 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, trägt dann, bei 0°, 25 cem Natriumäthylatlösung und 3,5 g Benzoylchlorid ein, lässt wieder 2 Stunden bei 0° und 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und giebt in derselben Weise noch 12,5 cem Natriumäthylatlösung und 1,8 g Benzoylchlorid, und schliesslich 6,2 cem Natriumäthylatlösung und 0,9 g Benzoylchlorid hinzu (CLAISEN, A. 291, 56). Man löst das nach 12 Stunden ausgeschiedene Produkt in Wasser, und füllt durch Essigsäure. Man trägt, unter Kühlung, 10 cem Natriumäthylatlösung (4,6 g Natrium auf 100 cem Alkohol) in ein Gemisch aus 1,2 g Benzoylchlorid und 16,2 g Benzoylacetone, gelöst in 75 cem absol. Alkohol ein, kühlt nach 4 Minuten ab, versetzt wieder mit 10 cem Natriumäthylatlösung und 1,2 g Benzoylchlorid, u. s. w. noch 8 Mal (CL.). Man lässt 1 Stunde bei 0° und dann noch 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen (CL.). Beim Eintragen von 14 g Benzoylchlorid in die, mit 32 g gepulverter Soda versetzte Lösung von 16,2 g Benzoylacetone in 100 cem absol. Aether (CL., A. 291, 62). Man lässt 16 Stunden stehen. Aus dem β -Derivat, bei $\frac{1}{2}$ stün-

digem Erhitzen für sich auf 110°, wie auch beim raschen Abkühlen der heißen Lösung des β -Derivats in Alkohol (von 50%) (CL., A. 291, 87). — Monokline (ARZRUH, A. 291, 74) Prismen (aus Ligroin). Schmilzt bei 80–85°, dabei in das β -Derivat übergehend. Löslich in wässriger Sodalösung (Trennung vom β -Derivat). Geht, bei längerem Liegen, theilweise in das β -Derivat über; nebenbei entsteht Dibenzoylmethan. Geht, bei langsamem Abkühlen der Lösung in (30 Thln.) Alkohol (von 50%), größtentheils in das β -Derivat über. Aus einer konc. Lösung in heißem absol. Alkohol scheidet sich ein Gemisch aus $\frac{2}{3}$ der α - und $\frac{1}{3}$ der β -Verbindung aus. Zerfällt, bei 270°, wie auch beim Erwärmen mit Essigsäure (von 80%), in Essigsäure und Dibenzoylmethan. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether, Aceton, CHCl_3 , CCl_4 und CS_2 . Wird aus der ätherischen Lösung, durch Ligroin, gefällt. Leicht löslich in Soda, mit gelber Farbe. Beim Erwärmen mit verd. Natron entstehen Dibenzoylmethan und Essigsäure. Wird von Natrium, in Gegenwart von Aether oder Benzol, nicht angegriffen. Kupferacetat erzeugt, in der alkoholischen Lösung, sofort einen Niederschlag. Die alkoholische Lösung wird durch FeCl_3 blutroth gefärbt, und scheidet alsdann, nach Zusatz von Natriumacetat, das in Alkohol schwer, in CHCl_3 leicht lösliche Salz $\text{Fe}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (gelbrothes Krystallpulver) aus. — Starke Säure.

b. β -Derivat $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CH.CO.CH}_3$. B. Aus dem α -Derivat, bei längerem Liegen, wie auch bei 1stündigem Erhitzen auf 85°. Bei kurzem Kochen des α -Derivats (10 g) mit 300 cem Alkohol (von 50%) (CLAISEN, A. 277, 193; 291, 78; NEF, A. 277, 66). Man lässt langsam erkalten und wäscht das nach 3 Stunden abfiltrirte Produkt mit Aether. — Nadeln. Schmelzp.: 107–110°. Die alkoholische Lösung wird durch FeCl_3 nicht gefärbt. Schwer löslich in Aether, CHCl_3 und Ligroin. 1 g löst sich in ca. 100 cem Benzol. Unlöslich in wässriger Sodalösung. Löst sich allmählich in Alkalien, dabei in das α -Derivat übergehend. Zerfällt, bei 270°, wie auch beim Erwärmen mit Essigsäure (von 80%) in Essigsäure und Dibenzoylmethan. Geht, bei raschem Abkühlen der Lösung in heißem, verd. Alkohol (oder Aceton), größtentheils in das α -Derivat über. Kupferacetat erzeugt in der alkoholischen Lösung erst allmählich eine Fällung von α -Kupferdibenzoylacetone.

Acetylbenzoyl-p-Brombenzoylmethan, p-Brombenzoylbenzoylacetone $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br.C}(\text{OH})\text{:C}(\text{CO.CH}_3)\text{CO.C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br.CO.C}(\text{CO.C}_6\text{H}_5)\text{:C}(\text{OH}).\text{CH}_3$. B. Man erwärmt 16,2 g Benzoylacetone, gelöst in 100 g Aether, $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 28 g trockenem K_2CO_3 , versetzt dann allmählich mit 22 g p-Brombenzoylchlorid und erwärmt noch eine Stunde lang (CLAISEN, A. 291, 89). Man extrahirt das Produkt mit Eiswasser und fällt die filtrirte Lösung durch Essigsäure. — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105 bis 106°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch FeCl_3 intensiv roth gefärbt.

Acetyldibenzoylmethanbenzoat, O-Benzoyldibenzoylacetone $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C:C}(\text{CH}_3)\text{O.CO.C}_6\text{H}_5$. B. Entsteht, neben Dibenzoylacetone, aus (1 Mol.) Kaliumbenzoylacetone, vertheilt in Aether, und (2 Mol.) Benzoylchlorid (CLAISEN, A. 277, 197). Bei 2tägigem Stehen von 16,2 g Benzoylacetone, gelöst in 100 cem Aether, mit 28 g Benzoylchlorid und 28 g trockenem K_2CO_3 (CLAISEN, A. 291, 100). Man kocht α -Acetyldibenzoylmethan, gelöst in Aether, einige Zeit mit (2 Mol.) K_2CO_3 und giebt allmählich, unter Erwärmen, 2 Mol. Benzoylchlorid hinzu (CL.). — Kurze Prismen und Tafelchen (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 87–88°. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Benzoessäure und Acetyldibenzoylmethan. Mit Anilin entsteht Acetyldibenzoylmethananilid.

Anilid $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C:C}(\text{NH.C}_6\text{H}_5).\text{CH}_3$. B. Aus Acetyldibenzoylmethanbenzoat und Anilin (CLAISEN, A. 291, 101). — Strohgelbe Nadelchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 166–167°. Schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol.

14. 1,3-Diphenylcyclopentantrion (2,4,5), Oxalyldibenzylketone $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}(\text{OH}).\text{CO}$
 $\text{C}_6\text{H}_5.\ddot{\text{C}}.\text{CO}.\dot{\text{C}}\text{H.C}_6\text{H}_5$. B. Beim Eintragen eines Gemisches aus 42 g Dibenzylketone und 30 g Diäthylmalat in die eiskalte Lösung von 9,2 g Natrium in 150 g absol. Alkohol (CLAISEN, EWAN, A. 284, 250). Man lässt 3 Stunden bei 0° stehen und noch 2 Tage bei Zimmertemperatur, neutralisirt annähernd mit Essigsäure und gießt in 1 l Eiswasser. Der abfiltrirte und gewaschene Niederschlag wird im Vakuum getrocknet und aus siedendem Xylol umkrystallisirt. — Gelbe, kurze Prismen und Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether u. s. w., leicht in Aceton. Wandelt sich, beim Erhitzen auf 230°, in das (isomere) Anhydrid einer Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ um. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, in Oxalsäure und Dibenzylketone. Bei

der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{10}O_3$ und dann Benzoesäure und Oxalsäure. Verbindet sich, beim Stehen mit NH_3 , zu dem Imid $C_{17}H_{13}NO_2$. Kräftige Säure. Die wässrige Lösung wird durch Aetzkali braun und durch mehr Kali intensiv blauviolett gefärbt (Bildung von $K_2.C_{17}H_{10}O_3$). Das Silbersalz liefert mit CH_3J den Methyläther. Aus Oxalyldibenzylketon, Natriummethylat und CH_3J entsteht aber das isomere Oxalymethylidibenzylketon. — $Ag.C_{17}H_{11}O_3$. Gelber, pulveriger Niederschlag.

Methyläther $C_{18}H_{14}O_3 = C_{17}H_{11}O_2.OCH_3$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen des Silbersalzes (1 Thl.) mit (3 Thln.) CH_3J auf 100° (CLAISEN, EWAN, A. 284, 269). — Gelbe Nadelchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: $94-95^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich in warmer Sodalösung mit intensiv violetter Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit (1 Mol.) Natronlauge, in Dibenzylketon und $CH_3.OH$.

Acetat $C_{19}H_{14}O_4 = C_{17}H_{11}O_2.OC_2H_3O$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 1 Thl. Oxalyldibenzylketon mit 7 Thln. Essigsäureanhydrid (CL., E., A. 284, 264). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $103-104^\circ$. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Verbindet sich mit Baser.; die Alkalisalze sind dunkelviolett, zerfallen aber, beim Kochen mit Wasser, in Oxalyldibenzylketon und Acetate. — $K.C_{19}H_{13}O_4$. Fast schwarze, glänzende Schüppchen, leicht löslich in Wasser.

Imid $C_{17}H_{13}NO_2$. *B.* Bei 3tägigem Stehen von Oxalyldibenzylketon mit konc. NH_3 (CL., E., A. 284, 257). Man füllt die filtrirte Lösung durch Essigsäure, wodurch man das Imid als eigelben Niederschlag erhält, der, beim Stehen, hellgelb wird. — Klare Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: $151-152^\circ$. Mäßig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Soda, in NH_3 und Oxalyldibenzylketon. Wandelt sich, bei 210° , in einen isomeren Körper um.

Isoimid $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{17}H_{12}O_2.NH$. *B.* Bei 5 Min. langem Erhitzen des Imids (s. o.) auf 210° (CL., E.). — Hellgelbe, glänzende Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 226 bis 227° . Wird durch Kochen mit Sodalösung nicht zersetzt.

Anilid $C_{23}H_{17}NO_2 = C_{17}H_{12}O_2.N.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer warmen Lösung von 1 Thl. Oxalyldibenzylanilid in 10 Thln. Holzgeist mit der Lösung von (1 Mol.) Anilin in Essigsäure (von 50%) (CL., E., A. 284, 259). — Kanariengelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $175-176^\circ$. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Oxim (?) $C_{17}H_{13}NO_3$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von 2 g Oxalyldibenzylketon, gelöst in 1 g KOH und 30 g H_2O , mit 0,6 g $NH_3O.HCl$ (CL., E., A. 284, 262). Man fällt durch verd. H_2SO_4 . — Warzen (aus Aether + Ligroin). Schmilzt bei $183-184^\circ$ unter völliger Zersetzung. Wird aus der Lösung in Soda, durch H_2SO_4 , aber nicht durch Essigsäure gefällt.

Verbindung $C_{17}H_{10}O_3$ oder $C_{34}H_{22}O_6$. *B.* Bei der Oxydation von Oxalyldibenzylketon durch $KMnO_4$ oder HgO (CLAISEN, EWAN, A. 284, 273). — *D.* Man erwärmt die filtrirte Lösung von 10 g Oxalyldibenzylketon in 250 g H_2O und 12 g Na_2CO_3 mit der Lösung von 10,4 g $HgCl_2$ 6-10 Stunden lang auf dem Wasserbade, fällt die abgegossene Lösung durch verd. H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag erst aus Eisessig und dann aus Aethylenbromid um. — Täfelchen (aus $C_2H_4.Br_2$). Schmilzt bei $237-239^\circ$ unter Zersetzung. Krystallisirt, aus Aether, mit 1 Mol. $(C_2H_5)_2O$. Wenig löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. — Kräftige Säure. — $Na.C_{17}H_9O_3 + 3H_2O$. Gelbe, glänzende Nadelchen. Sehr schwer löslich in Soda.

15. Benzoylnaphtochinon $C_{17}H_{10}O_3$ s. S. 254, 255.

16. Hexaäthylphloroglucin $C_{18}H_{20}O_3$ s. Bd. II, S. 1026.

17. Bis-p-Methophenylbutanoltrion, p-Tolylformoin $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3.C_6H_4.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Acetyl-p-Tolylformoxim $CH_3.C_6H_4.CO.CH:N.O.C_2H_5O$ in eine alkoholische Lösung von KCN (ABENIUS, SÖDERBAUM, B. 25, 3473). — Hochgelbe, mikroskopische Nadelchen. Schmelzp.: 161° . Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in kaltem Alkohol und Aether.

β -Aethyläther $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3.C_6H_4.C(OH):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Tolylformoin, Alkohol und HCl-Gas (ABENIUS, B. 27, 716). — Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: $140-146^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin.

Bis-Dimethophenylbutanoltrion $C_{20}H_{20}O_4 = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. a. $1^2, 1^4$ -Dimethylderivat, 1,3-4-Xyloylformoin. *B.* Beim Eintragen des Hydrats des Acetyl-1,3 Xylyl-4-Formoxims $(CH_3)_2.C_6H_3.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_5O$ in $40-50^\circ$

warme Sodalösung (spec. Gew. = 1,14) (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 25, 3475). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 155°. Salpetersäure oxydirt zu Di-p-Xylyltetraketon.

b. 1⁸, 1⁴-Dimethylderivat, 1, 2-4-Xyloylformoïn. *B.* Beim Versetzen einer lauwarmen Lösung von 20 Thln. des Acetats C₇H₅NO₄ (siehe 1, 2, 4-Xyloylformoxim S. 151) mit einer wässerigen Lösung von 1 Thl. KCN (SÖDERBAUM, *B.* 27, 659). — Schwefelgelb, krystallinisch. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol und heifsem Benzol, sehr schwer in siedendem Ligroïn. Unbeständig. Beim Verdunsten der Lösung in Benzol, bei Zimmertemperatur, entstehen o-Xylyl-4-Glyoxylsäure und 1, 2-Dimethylbenzol-4-Methylsäure. HNO₃ erzeugt 1, 2-4-Dixylyltetraketonhydrat C₂₀H₂₀O₆.

c. 1², 1⁵-Dimethylderivat, 1, 4-2-Xyloylformoïn. *B.* Aus dem Acetat C₁₂H₁₆NO (siehe 1, 4-2-Xyloylformoxim S. 152) und KCN (SÖDERBAUM, *B.* 27, 662). — Mikroskopische, lebhaft schwefelgelbe Prismen. Schmelzp.: 164—168°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS₂ und Benzol, schwer in Ligroïn. Unbeständig. HNO₃ oxydirt zu 1, 4-2-Dixylyltetraketonhydrat.

18. 1-Methyl-1,3-Diphenylcyclopentantrion (2, 4, 5), Oxalymethylidibenzylketon

C₁₈H₁₄O₃ = C₆H₅.Ċ.CO.Ċ(CH₃).C₆H₅. *B.* Man fügt 16 g Oxalymethylidibenzylketon in die Lösung von 1,8 g Natrium in 20 g Holzgeist, hierauf 6 g CH₃J und kocht 2 Stunden lang (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 266). Man fällt mit verd. H₂SO₄, löst den Niederschlag in Benzol und fällt durch Ligroïn. — Schwefelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in warmem Alkohol, Benzol und in Soda. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Oxalsäure und Methylidibenzylketon. — Ag.C₁₈H₁₃O₃. Gelber Niederschlag.

Methyläther C₁₉H₁₆O₃ = C₆H₅H₁₆O₂.OCH₃. *B.* Aus dem Silbersalz des Oxalymethylidibenzylketons und CH₃J (CL., E.). Aus dem Methyläther des Oxalymethylidibenzylketons mit Natriummethylat und CH₃J (CL., E.). — Gelbe, glänzende, kleine Würfel (aus Holzgeist). Zerfällt, beim Kochen mit verd. Kalilauge, in CH₃.OH und Oxalymethylidibenzylketon.

Acetat C₂₀H₁₆O₄ = C₆H₅H₁₆O₂.OC₂H₃O. *B.* Bei 12stündigem Kochen von 1 Thl. Oxalymethylidibenzylketon mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid (CL., E.). — Kleine, schwefelgelbe Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 111—112°.

19. Bis-Propionophenylmethanon C₁₉H₁₆O₃ = CO(C₆H₄.CO.C₂H₅)₂. *B.* Aus Benzophenon-2, 4¹-Dicarbonsäurechlorid, gelöst in absol. Aether, und Zn(C₂H₅)₂ (LIMPRICHT, *B.* 28, 1135). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°.

20. 2-Benzoyldiphenylpropandion, Tribenzoylmethan C₂₂H₁₆O₃.

a. α-Derivat (C₆H₅.CO)₂.C:C(OH).C₆H₅ (?). *B.* Bei ¼stündigem Kochen des β-Derivats (6,6 g) mit (6 g) gepulvertem K₂CO₃ und 200 cem Essigäther (CLAISEN, *A.* 291, 94). Man schüttelt, nach dem Erkalten, mit (100 g) Wasser, und fällt die wässrige Lösung, unter Kühlung, durch Essigsäure. — Krystallinisch. Schmilzt bei 210—220°, wobei schon vorher Umwandlung in das β-Derivat erfolgt. 0,5 g lösen sich in 3 cem CHCl₃. Geht, bei mehrtägigem Liegen, wie auch bei 1stündigem Erhitzen für sich auf 100°, sofort aber beim Uebergießen mit Alkohol oder Aceton u. s. w., in das β-Derivat über. Beständiger in CHCl₃ und Benzollösung. Die Lösung in Alkohol oder Aceton wird durch FeCl₃ tief dunkelroth gefärbt.

b. β-Derivat (C₆H₅.CO)₃.CH. *B.* Aus dem α-Derivat: beim Liegen, beim Erhitzen auf 100°, beim Uebergießen mit Alkohol u. s. w. (CLAISEN, *A.* 291, 95; BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2135; PERKIN, *Soc.* 47, 253). — *D.* Man trägt bei 50—60°, unter Umschütteln, 28 g Benzoylchlorid in die, mit der Lösung von 4,6 g Natrium in 100 cem Alkohol versetzte Lösung von 45 g Dibenzoylmethan in 600 cem heifsem Alkohol ein, lässt erkalten und filtrirt das ausgeschiedene Tribenzoylmethan ab. Das Filtrat wird auf das ½ Vol. eingeeengt, und noch heifs mit der Lösung von 2,3 g Natrium in 50 cem Alkohol und mit 14 g Benzoylchlorid versetzt, dann lässt man wieder erkalten u. s. w., und versetzt schliesslich noch einmal mit der Hälfte der letzten Zusätze (CLAISEN, *A.* 291, 92). — Nadelchen (aus siedendem Aceton). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 223—226°. Es lösen je 100 g Aceton: 0,48 g; CHCl₃ — 0,21 g; Alkohol — 0,14 g; Benzol — 0,04 g. Zerfällt, beim Erhitzen, in Benzoësäure und Dibenzoylmethan. Unlöslich in Sodalösung. Geht, beim Schütteln mit Natriumäthylat (und Alkohol), in das α-Derivat über.

p-Brombenzoyldibenzoylmethan C₂₂H₁₆BrO₃. a. α-Modifikation. *D.* Beim Erwärmen der β-Modifikation mit festem K₂CO₃ und Essigäther (CLAISEN, *A.* 291, 96). — Körner. Schmelzp.: 186—189°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol. Wird durch

FeCl_3 dunkelroth gefärbt. Leicht löslich in Soda mit gelber Farbe. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol, theilweise auch beim Liegen in das β -Derivat über.

b. β -Modifikation $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}$. Aus Dibenzoylmethan, *p*-Brombenzoylchlorid, gelöst in Aether, und Natriumäthylat, wie β -Tribenzoylmethan (CLAISEN, A. 291, 96). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 206—208°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, mälsig in heißem Aceton.

Tribenzoylmethanbenzoat $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\cdot\text{C}:\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Man kocht β -Tribenzoylmethan $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit (2 Mol.) trockenem K_2CO_3 und (12 Thln.) Essigäther, versetzt dann mit (1 Mol.) Benzoylchlorid, und erwärmt (CLAISEN, A. 291, 102). — Glänzende Tafeln (aus wenig warmem Essigäther + Ligroin). Schmelzp.: 121—122°. Leicht löslich in CHCl_3 , warmem Benzol, Essigäther und CS_2 , mälsig in kaltem Alkohol. Mit Anilin entsteht Tribenzoylmethanilid.

Tribenzoylmethan-*p*-Brombenzoat $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{BrO}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\cdot\text{C}:\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Wie Tribenzoylmethanbenzoat (CLAISEN, A. 291, 105). — Prismen. Schmelzp.: 155 bis 156°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge, in *p*-Brombenzoesäure und Tribenzoylmethan.

Tribenzoylmethan- α -Naphtoat $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\cdot\text{C}:\text{C}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Kurze, glänzende Prismen (aus warmem Essigäther + Ligroin). Schmelzp.: 150—151° (CL., A. 291, 105). Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge, rasch in α -Naphtoesäure und Tribenzoylmethan.

Tribenzoylmethananilid $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{NO}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_2\cdot\text{C}:\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Erwärmen von Tribenzoylmethanbenzoat mit Anilin auf dem Wasserbade (CLAISEN, A. 291, 104). — Kurze, gelbe Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 140—142°.

21. Phenylbenzoyldiketohydrinden $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}\ddot{\text{O}}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Kochen von Phenyldiketohydrinden mit Benzoylchlorid (BRAUN, B. 28, 1390). — Kleine, gelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 168°.

22. m-Tolylbenzoyldiketohydrinden $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Kochen von m-Tolyldiketohydrinden mit Benzoylchlorid (BRAUN, B. 28, 1390). — Gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°.

23. Tribenzoylpropan $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$. B. Aus Tricarballylsäurechlorid, (viel Benzol und (25 g) AlCl_3 (EMERY, B. 24, 601). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°.

24. Desoxybenzoïnbenzylidenaceton $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}\ddot{\text{O}}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right\rangle$. B. Beim Eintragen von wenig Diäthylamin in 1,9 g Benzylidenaceton und 2 g Desoxybenzoïn, gelöst in 5 g Alkohol (KNÖVENAGEL, WERNER, A. 281, 88). — Schmelzp.: 191 bis 192°. Fast unlöslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in CHCl_3 .

Oxim $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right\rangle$. B. Bei 4stündigem Erhitzen auf 145° von (1 Mol.) Desoxybenzoïnbenzylidenacetylaceton mit (2 Mol.) $\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{HCl}$ (KNÖVENAGEL, WERNER, A. 281, 89). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 205 bis 206°. Unlöslich in Eisessig, fast unlöslich in Aether und Ligroin. Sehr leicht löslich in CHCl_3 . Beim Stehen mit Natriumäthylat bildet sich Triphenylcyclohexendion $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Triphenylcyclohexenon gebildet.

25. Tribenzoylbenzol $\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_6(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3$ s. Bd. II, S. 2040.

26. Tribenzoylmesitylen $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})_3\cdot\text{C}_6(\text{CH}_3)_3$. B. Bei allmählichem Eintragen von 3 g AlCl_3 in ein, auf 198° erhitztes, Gemisch aus 10 g Benzoylmesitylen und 40 g Benzoylchlorid (LOUISE, A. ch. [6] 6, 237). — Schiefe Prismen (aus Aceton + CHCl_3). Schmelzp.: 215—216°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol; löslich in Aether und Benzol.

27. Dibenzaltriacetophenon $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3$. a. α -Derivat $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Man erwärmt ein Gemisch aus 21 g Benzaldehyd, 36 g Acetophenon, 200 g Alkohol und 50 g Natronlauge (von 40%) 12—24 Stunden lang auf 45° und fällt

dann durch Wasser (KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* 29, 1493). Entsteht auch aus Diphenylpropenon, Acetophenon, Alkohol und Natronlauge; aus Diphenylpropenon mit Benzaldiacetophenon und alkoholischem Natron; entsteht sogar beim bloßen Kochen von Diphenylpropenon mit alkoholischer Natronlauge (KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 29, 1495). — Krusten (aus Benzol). Schmelzp.: 198°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Zerfällt, bei der Destillation, glatt in Acetophenon und Diphenylpropenon. Geht, durch Erhitzen mit alkoholischem Natron, in das β -Derivat über.

b. β -Derivat. *D.* Man verfährt wie beim α -Derivat und erhitzt nur auf dem Wasserbade (KOSTANECKI, ROSSBACH). Beim Kochen von Benzaldiacetophenon mit alkoholischer Natronlauge (KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 29, 1496). — Lange, dünne, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 256°. Krystallisiert, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 , und, aus Toluol, mit 1 Mol. Toluol. Sehr schwer löslich in Alkohol. Viel schwerer löslich in Benzol, als das α -Derivat. Zerfällt, bei der Destillation, in Acetophenon und Diphenylpropenon.

IX. Tetraketone.

I. Tetraketone $C_{10}Cl_4O_4$ und $C_{10}Cl_6O_4$ s. 5,6-Dioxynaphtochinon(1,4).

2. Diphenylbutantetron, Diphenyltetraketon $C_{16}H_{10}O_4 + H_2O = C_6H_5.CO.CO.CO.CO.C_6H_5 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Phenylglyoxalbenzoin $C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5$ mit konc. Salpetersäure (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 24, 3034). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 86–88°. Das wasserfreie Keton ist roth. Liefert, mit Phenylhydrazinacetat, einen bei 167° schmelzenden Körper $C_{20}H_{19}N_3O_8$ (?) (*A., S., B.* 25, 3473).

Dioxim $C_{16}H_{12}N_2O_4$. a. 1,4-Dioxim $C_6H_5.C(:N.OH).CO.CO.C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Findet sich unter den Einwirkungsprodukten von $NH_3.O.HCl$ auf Benzylformoin (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 25, 3472). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 176°. Krystallisiert aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O , in Prismen. Zerfällt bei 190° in Oxalsäure und Benzonitril.

b. 2,3-Dioxim, Dibenzoyl glyoxim $C_6H_5.CO.C(:N.OH).C(:N.OH).CO.C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine gekühlte Lösung von Diphenyldinitrosacyl $C_6H_5.CO.C:N(O)$ (s. S. 298) in 60 ccm Alkohol mit 4 g Zinkstaub und 1 g Eisessig, der mit Alkohol verdünnt ist (ANGELI, *B.* 26, 528). Man gießt die Lösung in Wasser, dem 1 ccm HCl zugesetzt ist. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 168°. Salpetersäure oxydirt zu Diphenyldinitrosacyl. Beim Kochen mit Alkohol oder Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht Dibenzoylazoxazol $C_{16}H_{10}N_2O_3$.

Dibenzoylazoxazol $C_{16}H_{10}N_2O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.C:N \\ C_6H_5.CO.C:N \end{matrix} > O$. *B.* Aus Diphenyltetraketon 2,3-Dioxim $C_6H_5.CO.C(:N.OH).C(:N.OH).CO.C_6H_5$, bei anhaltendem Kochen mit Alkohol oder beim Lösen in Essigsäureanhydrid (ANGELI, *B.* 26, 529). — Große, trimetrische (NEGRİ, *G.* 23 [2] 23) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in Alkohol.

Dioxim $C_{16}H_{12}N_4O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C(:N.OH).C:N \\ C_6H_5.C(:N.OH).C:N \end{matrix} > O$. *B.* Beim Kochen von Dibenzoylazoxazol mit $NH_3.O.HCl$ und Alkohol (ANGELI, *B.* 26, 529). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 179°. Rothes Blutlaugensalz (+ Natron) erzeugt einen Körper $C_{16}H_{11}N_3O_2$ (s. u.) $N.O.N$

Körper $C_{16}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.CH.C\ddot{C} - \ddot{C}.C_6H_5$ (?). *B.* Bei tropfenweisem Versetzen einer Lösung von Dibenzoylazoxazol in Kali mit rothem Blutlaugensalz (ANGELI, *G.* 23 [2] 24). — Pulver. Schmelzp.: 221°. Schwer löslich.

Diphenyldihydrazon $C_{28}H_{22}N_6O = \begin{matrix} C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).C:N \\ C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).C:N \end{matrix} > O$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 172° (ANGELI).

Tetraoxim $C_{16}H_{14}N_4O_4 = C_6H_5.C(:N.OH).C(:N.OH).C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Bei zweitägigem Stehen einer alkalischen Lösung von Dibenzoyl glyoxim mit NH_3O (ANGELI, *B.* 26, 530). Man fällt durch Essigsäure. — Pulver. Schmelzp.: 225°.

p-Dibromdiphenyltetraketon $C_{16}H_8Br_2O_4 = C_6H_4Br.CO.CO.CO.CO.C_6H_4Br$. Hydrat $C_{16}H_{10}Br_2O_5 = C_6H_4Br.CO.C(OH).CO.CO.C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Brombenzoylformoin $C_6H_4Br.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_4Br$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.*

25. 3476). — Gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 135° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in CS_2 .

3. 6-Phenyl-2,4-Diäthanoylheptandion, Benzylidendiacylacetone $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}[\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_2)_2]$. *B.* Bei dreistündigem Stehen von (2 Mol.) Acetylacetone und (1 Mol.) Benzaldehyd mit einigen Tropfen Piperidin (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 81). — Beim Kochen mit $\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{HCl}$ (und Alkohol) entsteht die Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und 2,4-Methylphenylcyclohexenon (6). Beim Einleiten von HCl -Gas in Gegenwart von wenig absol. Alkohol, entsteht eine Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ [Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° . Sehr leicht löslich in CHCl_3 , leicht in Benzol.]

Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_3$. *B.* Bei einstündigem Kochen von (1 Mol.) Benzylidendiacylacetone mit (1 Mol.) $\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{HCl}$ und verd. Alkohol (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 82). — Schmelzp.: 145° . Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Aether, sehr leicht in CHCl_3 und Benzol.

4. Bis-p-Methophenylbutantetron, Di-p-Tolyltetraketon $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$. **Hydrat** $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$. *B.* Beim Eintragen von p-Tolylformoxim in HNO_3 (spec. Gew. = 1,3) (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 25, 3474). — Lange, schwefelgelbe Nadeln oder Prismen (aus CS_2); die Krystalle enthalten zuweilen CS_2 . Schmelzp.: 83° . Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heißem CS_2 , schwer in Eisessig und Benzol.

Dioxim $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 181° (ABENIUS, SÖDERBAUM). Krystallisiert, aus Alkohol, mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ in glänzenden Blättchen.

5. Diphenylhexantetron (1, 3, 4, 6), Oxalldiacetophenon $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{O}_2(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$. *B.* Man übergießt alkoholfreies Natriumäthylat (2 Mol.) mit absolutem Aether und fügt, unter Eiskühlung, 2 Mol. Acetophenon und dann 1 Mol. Oxalldiäthylester hinzu (BRÖMME, CLAISEN, *B.* 21, 1134). — *D.* Man trägt 40 g Natrium in 500 g absol. Aether ein, tröpfelt 40 ccm absol. Alkohol hinzu, versetzt, nach einigen Stunden, unter Kühlung mit 10 g Acetophenon, und tröpfelt dann allmählich ein Gemisch aus 100 g Acetophenon und 120 g Oxalester hinzu (P. SCHMIDT, *B.* 28, 1206). Man lässt, unter jeweiligem Umrühren, einige Tage stehen, suspendiert das fest gewordene und zerriebene Gemisch in Eiswasser, versetzt mit HCl und erwärmt einige Zeit. — Lange, gelbe, glänzende Prismen (aus CHCl_3). Schmelzp.: 179 – 180° . Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, leichter in heißem Eisessig und CHCl_3 . Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird daraus durch CO_2 gefällt. Beim Kochen mit Alkalien wird Acetophenon abgespalten. Die alkoholische Lösung wird durch FeCl_3 intensiv dunkelbraunroth gefärbt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub (+ Eisessig) entsteht eine amorphe Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ vom Schmelzp.: 120 – 140° . Mit Zinkstaub und Salzsäure (+ Benzol) entsteht eine Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Beim Kochen der Lösung in Eisessig entsteht Diphenylhexenoldion $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht Tetraphenyldipyrazol $\text{C}_{80}\text{H}_{22}\text{N}_4$. — $\text{Cu}\cdot\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Gelbgrünes, amorphes Pulver. Schmilzt nicht bei 220° (SCHMIDT).

Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$. *B.* Beim Eintragen, unter Umschütteln, von Zinkstaub in, mit Aether (oder Benzol) und HCl (von 20%) übergossenes, Oxalldiacetophenon (P. SCHMIDT, *B.* 28, 1207). Der Rückstand, nach Verjagung des Aethers, wird aus CS_2 umkrystallisiert. — Blätter (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 79° . Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2 und CHCl_3 , fast unlöslich in Ligroin. Die alkoholische Lösung wird durch FeCl_3 intensiv dunkelroth gefärbt. Beim Erwärmen mit Alkohol (oder Eisessig) entsteht eine Verbindung $\alpha\text{-C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine isomere Verbindung $\beta\text{-C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$. — $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4)_2$. Niederschlag, aus blassgrünen Nadelchen bestehend. Schmelzp.: 187° .

Dioxim $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$. Entsteht, neben einer in Kugeln krystallisirenden Verbindung vom Schmelzpunkt 168 – 169° , aus der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (Schmelzp.: 79°), $\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{HCl}$ und Na_2CO_3 (P. SCHMIDT, *B.* 28, 1208). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 157 – 158° .

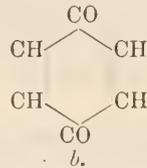
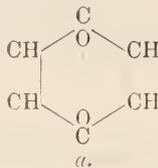
Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$. a. α -Derivat. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (Schmelzp.: 79°) mit Alkohol (oder Eisessig) (P. SCHMIDT, *B.* 28, 1209). Beim Zersetzen des Salzes $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4)_2$ jener Verbindung durch conc. HCl (SCH.). — Feines Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 142° . Sehr schwer löslich in Aether. Bei der Reduktion mit HJ (+ Eisessig) entsteht eine Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (Schmelzp.: 119 – 120°).

9. Bi-m-Methophenylindandionyl, Bis - m-Tolyldiketohydrinden $C_{32}H_{22}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) \begin{matrix} \diagdown CO \\ \diagup CO \end{matrix} C_6H_4$. B. Beim Einleiten von HNO_2 in eine alkoholische Lösung von m-Tolyldiketohydrinden (BRAUN, B. 28, 1391). — Nadelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzpt.: 203–205°.

10. Hexaketon $C_{20}H_{26}O_6$. Dehydrobistetramethylacetol $(CH_3O)_2 \cdot C_{20}H_{24}O_6$ s. Bd. II, S. 1031.

X. Chinone.

Die Chinone entstehen durch Substitution zweier Wasserstoffatome (in der p- und auch in der o-Stellung), im Benzolkerne, durch zwei Atome Sauerstoff. Die Sauerstoffatome sind entweder unter sich gebunden (Fig. a) oder an Kohlenstoff gebunden (Fig. b). In letzterem Falle wären die Chinone nichts anderes als Diketone.



Die Chinone entstehen meistens durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit CrO_3 (und Essigsäure). Diketone von der Form $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot R$ wandeln sich, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in Chinone um (FECHMANN, B. 21, 1417). $2CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_2O_2 + 2H_2O$. Die Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ werden bei der Oxydation von p-Derivaten erhalten, wie p-Oxyphenole, p-Aminophenole, p-Diaminobasen . . . Anilinderivate von Chinonen entstehen leicht durch Eintragen einer wässrigen Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in eine essigsäure Lösung von p-Aminodimethylanilin und Phenolen (BAYRAC, Bl. [3] 11, 1129). $C_6H_5 \cdot OH + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + O_2 = O \cdot C_6H_4 : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + 2H_2O$. Diese Anilinderivate spalten, beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren, sofort Chinone ab (Darstellung von Chinonen). $O \cdot C_6H_4 : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4 \cdot O_2 + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$.

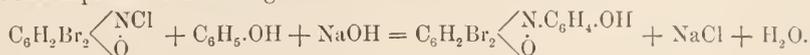
Durch Reduktion gehen die Chinone leicht in p-Oxyphenole über. Durch partielle Reduktion der Chinone oder besser durch vorsichtige Oxydation (mit Eisenchlorid) der p-Oxyphenole entstehen intermediäre Verbindungen — die Chinhydrone $C_nH_{2n-14}O_4$. Kaliumsulfit erzeugt mit Chinonen p-Oxyphenolsulfonsäuren. $C_{10}H_{12}O_2 + KHSO_3 = C_{10}H_{18}O_2(SO_3K)$.

Während die Oxyphenole farblos sind, erscheinen alle Chinone (meist gelb) gefärbt. Sie sind fest, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mit großer Leichtigkeit wird in den Chinonen der Wasserstoff durch Chlor substituiert. Die gechlorten Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen beim Behandeln der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit Braunstein und Salzsäure. Sie werden durch Reduktionsmittel in gechlorte p-Oxyphenole übergeführt. Das Chlor wird darin — namentlich in den höher gechlorten Chinonen — schon bei der Einwirkung von Kali — zum Theil, gegen Hydroxyl ausgewechselt. Mit Salzsäure verbinden sich die Chinone zu gechlorten Hydrochinonen. $C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_5Cl(OH)_2 + HCl$. Mit Bromwasserstoffsäure verbinden sich die Chinone ebenso zu gebromten Hydrochinonen, und in analoger Weise verhalten sich die Chinone gegen Säurechloride (H. SCHULZ, B. 15, 653). $C_6H_4O_2 + 2C_2H_5O \cdot Cl = C_6H_4(C_2H_5O)_2 + Cl_2$ und $C_6H_4(C_2H_5O)_2 + Cl_2 = C_6H_5Cl(C_2H_5O)_2 + HCl$. Die Chinone verbinden sich direkt mit NH_3 und mit (primären und sekundären) Alkoholbasen. Es entstehen Aminoderivate, unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinonen. $3C_6H_4O_2 + 2NH_2(C_6H_5) = C_6H_2(NH \cdot C_6H_5)_2O_2 + 2C_6H_4(OH)_2$.

Mit salzsaurem Hydroxylamin liefern die Chinone Nitrosophenole: $C_6H_4O_2 + NH_3 \cdot O \cdot HCl = C_6H_4(NO)(OH) + HCl + H_2O$, während freies Hydroxylamin blos Reduktion zu Hydrochinonen veranlasst. Durch Behandeln der p-Nitrosophenole mit salzsaurem Hydroxylamin erhält man Hydroxylaminbinderivate der Chinone (Dioxime). $C_6H_4(NO) \cdot OH + NH_3 \cdot O = C_6H_4(N \cdot OH)_2 + H_2O$. Diese Dioxime werden von rothem Blutlaugensalz und Kali zu p-Dinitrosoderivaten und von rauchender HNO_3 zu Dinitroderivaten der Kohlenwasserstoffe oxydirt. $C_6H_4(N \cdot OH)_2 + O = C_6H_4(NO)_2 + H_2O$.

Chinone und Aminophenole s. S. 168.

Chinonchlorimide, wie z. B. $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NCl \\ \diagdown O \end{matrix}$, entstehen beim Versetzen von salzsaurem p-Aminophenol (oder dessen Substitutionsprodukten) mit Chlorkalklösung. $NH_2.C_6H_4.OH + Cl_4 = C_6H_4.NClO + 3HCl$. Mit tertiären Basen liefern die Chinonchlorimide Derivate nach folgender Gleichung: $C_6H_4.NClO + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \diagdown O \end{matrix} + HCl$. Mit Phenol und Alkali wandeln sie sich in Phenolimide um, von denen aber nur die Substitutionsprodukte beständig sind.



A. Chinon $C_nH_{2n-8}O_2$.

Campherchinon $C_{10}H_{14}O_2$ s. Campher.

B. Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$.

I. Chinon $C_6H_4O_2$. a. *o*-Chinon (O:O = 1:2). Nicht im freien Zustande bekannt.

Tetrachlor-o-Chinon $C_6Cl_4O_2$. *B.* Durch Oxydation von Tetrachlorbrenzkatechin mit Salpetersäure, daher auch beim Einleiten von Chlor in eine heifse, essigsäure Lösung von Brenzkatechin (ZINCKE, *B.* 20, 1779). Man unterbricht das Einleiten von Chlor, wenn die Lösung intensiv rothgelb gefärbt ist, und fällt dann durch Wasser. — Tiefrothes Krystallpulver. Schmelzp.: 129—130° (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2730). Verbindet sich mit Chlor zu Hexachlordiketohexen $C_6Cl_6O_2$ s. Bd. I, S. 1023.

Tetrabrom-o-Chinon $C_6Br_4O_2$. *B.* Bei der Oxydation einer eisessigsäuren Lösung von Tetrabrombrenzkatechin durch Brom (STENHOUSE, *A.* 177, 197), Chlor oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ZINCKE, *B.* 20, 1777). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. — Dicke, dunkel granatrothe Prismen und Tafeln oder dunkelrothe, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. Wirkt oxydirend, dabei in Tetrabrombrenzkatechin übergehend. Erzeugt aus Dimethylanilin, in essigsaurer Lösung, einen blauen Farbstoff. Macht aus HBr Brom frei; oxydirt SO_2 zu H_2SO_4 . Verbindet sich mit Tetrabrombrenzkatechin zu einer in schwarzen Nadelchen krystallisirenden Verbindung. Liefert, mit Anilin, in essigsaurer Lösung, ein bei 172—173° schmelzendes Anilid, das in schwarzen Nadeln krystallisirt. Wird durch Alkalien grün gefärbt.

3,5,6-Trichlor-4 Oxychinon $C_6HCl_3O_3 = C(OH) \begin{matrix} \diagup CCl_2CCl \\ \diagdown CCl.CO \end{matrix} CO$. **Methyläther** $C_7H_7Cl_3O_3 = C_6Cl_3O_3.CH_3$. Bei vorsichtiger Oxydation von 3,5,6-Trichlor-1,2,4-Phentriol-2,4-Dimethyläther, vertheilt in Eisessig, mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 555). Man tröpfelt Eiswasser bis zur beginnenden Fällung hinzu. — Tiefrothe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroin. Conc. HCl erzeugt Trichloroxy-p-Chinon.

b. *p*-Chinon (gewöhnliches). *B.* Bei der Einwirkung eines Gemenges von Kaliumdichromat (oder Braunstein) und verdünnter Schwefelsäure auf Chinon (WOSKRESENSKY, *A.* 27, 268), auf Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 152), Anilin, Benzidin (HOFMANN, *J.* 1863, 415), p-Phenylendiamin (HOFMANN, *J.* 1863, 422), p-Anilinsulfonsäure (MEYER, ADOR, *A.* 159, 7; SCHRADER, *B.* 8, 760), p-Phenolsulfonsäure (SCHRADER), Arbutin (STRECKER, *A.* 107, 233), der Kaffeeblätter, der Blätter von *Ilex aquafolium*, und wahrscheinlich vieler anderen Pflanzen (STENHOUSE, *A.* 89, 247), Anilinschwarz (NIETZKI, *B.* 10, 1934). Beim Zerlegen der Benzolverbindung $C_6H_4.2CrO_2Cl$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 270). Beim Erwärmen von Chinondimethylanilimid (s. d.) mit verd. H_2SO_4 . — *D.* In eine stets kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Anilin in 25 Thln. H_2O und 8 Thln. H_2SO_4 trägt man allmählich eine concentrirte Lösung von $Na_2Cr_2O_7$ ein und schüttelt dann mit Aether aus (NIETZKI, *B.* 19, 1468; vgl. *A.* 215, 127; SEYDA, *B.* 16, 687). Man versetzt die Anilinslösung erst allmählich mit $\frac{1}{3}$ der erforderlichen Menge $Na_2Cr_2O_7$, lässt 12—24 Stunden stehen und trägt dann den Rest an $Na_2Cr_2O_7$ ein (SCHNITZER, *B.* 20, 2283). Man versetzt die concentrirte wässrige Lösung von 1 Thl. Hydrochinon mit 2 Thln. H_2SO_4 und giebt, unter guter Kühlung, eine concentrirte Lösung von $Na_2Cr_2O_7$ hinzu (NIETZKI). Man krystallisirt das Chinon aus heifsem Ligroin um (HESSE, *A.* 200, 240) und filtrirt das aus-

geschiedene Chinon ab, ehe die Lösung völlig erkaltet (SARAUW, A. 209, 99). Man leitet Wasserdampf durch ein frisch bereitetes Gemisch aus 5 Thln. Hydrochinon, 6 Thln. gepulvertem Braunstein, 21 Thln. H_2O und 7 Thln. Vitriolöl (CLARK, *Am.* 14, 555). — Gelbe, lange, monokline (HENNIGES, *J.* 1882, 367; HINTZE, *J.* 1882, 777) Prismen (aus Wasser). Sublimirt in goldgelben Nadeln. Riecht durchdringend chlorähnlich. Die wässrige Lösung färbt die Haut braun. Schmelzp.: $115,7^\circ$ (HESSE, A. 114, 300). Spec. Gew. = 1,307—1,318 (SCHRÖDER, B. 13, 1071). Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, *G.* 24 [1] 160. Verbrennungswärme = 656,8 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, A. *ch.* [6] 13, 312). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Ligroin (HESSE, A. 200, 240). Unzersetzt löslich in kalter, konzentrierter Salpetersäure. Beim Erhitzen von Chinon, für sich im Rohr, auf 160° oder mit Wasser (im Rohr) auf 100° entstehen Hydrochinon, Chinhydrone u. a. Körper (SCHEID, A. 218, 227). Die Bildung von Hydrochinon und Chinhydrone erfolgt sehr leicht beim Erwärmen von Chinon mit einer wässrigen Natriumacetatlösung (HESSE, A. 220, 367). Bleibt eine Lösung von Chinon in verdünntem Alkohol (2 The. Alkohol von 91 % und 15 The. Wasser) 5 Monate lang in einem verschlossenen Gefäße an der Sonne stehen, so ist es völlig in Hydrochinon umgewandelt (CIAMICIAN, *G.* 16, 111). Liefert mit Schwefelsäure (von 50 %) ein braunviolettes Kondensationsprodukt (LIEBERMANN, B. 18, 967). — Konzentrierte Salpetersäure oxydirt, in der Wärme, das Chinon zu Oxalsäure und Pikrinsäure (SCHOONBROODT, *Bl.* [1861] 3, 107). Eine alkalische Chinonlösung absorbiert, an der Luft, Sauerstoff und bildet Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (siehe Oxychinon). Freies Chlor erzeugt vorzugsweise Trichlorchinon; mit HCl und $KClO_3$ entsteht Chloranil; ClO_2 erzeugt Trichloracetylakrylsäure $C_5H_3Cl_3O_3$. Verdünnte Salzsäure ist ohne Wirkung auf Chinon; mit konzentrierter Salzsäure verbindet sich Chinon zu Chlorhydrochinon. Nimmt direkt 2 und 4 At. Brom auf. Leitet man Bromwasserstoffgas in eine Lösung von Chinon in $CHCl_3$, so fällt Chinhydrone aus, das bei weiterem Einleiten von HBr in Bromhydrochinon, gemengt mit etwas Dibromhydrochinon, übergeht. Erwärmt man Chinon mit wässriger Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°), so bildet sich auch erst Chinhydrone, aber dieses wird bald in Dibromhydrochinon und wenig Bromhydrochinon umgewandelt (SARAUW, A. 209, 99). $2C_6H_4O_2 + 2HBr = C_{12}H_{10}O_4 + 2Br$; $-C_6H_4O_2 + Br_2 = C_6H_3BrO_2 + HBr = C_6H_4Br_2O_2$; $-C_{12}H_{10}O_4 + Br_2 = 2C_6H_5BrO_2$. Jodwasserstoffsäure reducirt Chinon zu Hydrochinon, unter vorheriger Bildung von Chinhydrone. PCl_3 wirkt in der Wärme lebhaft auf Chinon ein und liefert ein dickes Oel $C_{12}H_7Cl_3P_3O_4$ (?), das, beim Behandeln mit Wasser, in HCl, phosphorige Säure, Chlorhydrochinon und sehr wenig Dichlorhydrochinon zerfällt. Erhitzt man das Produkt, vor dem Behandeln mit Wasser, stärker, so entstehen, bei der darauffolgenden Einwirkung von Wasser, auch wieder HCl, H_3PO_3 und Chlorhydrochinon, das Dichlorhydrochinon aber in größerer Menge (SCHEID, A. 218, 198). $POCl_3$ wirkt in der Wärme auf Chinon ein und erzeugt ein Produkt, das mit Wasser, unter Abscheidung von HCl, H_3PO_4 , Chlorhydrochinon und einen Körper $C_{21}H_{14}O_{11}$ (?) zerfällt (SCHEID). Von freiem Hydroxylamin wird Chinon zu Hydrochinon reducirt; mit salzsaurem Hydroxylamin entstehen p-Nitrosophenol (GOLDSCHMIDT, B. 17, 213) und Chinondioxim $C_6H_6N_2O_2$. Chinon und NH_3 siehe Chinonamid; mit Anilin verbindet sich Chinon zu Dianilinochinon. Liefert mit Harnstoff bei 150° die Verbindung $C_7H_6N_2O_3$ (GRIMALDI, *G.* 25 [1] 79). Liefert, mit o-Aminobenzoesäure, in Gegenwart von Eisessig, Chinondiaminobenzoesäure und die Verbindung $C_{27}H_{19}N_3O_7$ -aa-Methylphenylhydrazin erzeugt Dimethyldiphenyltetrazon und Hydrochinon (MACPHERSON, B. 28, 2415). Mit aa-Phenylbenzoylhydrazon entsteht aber das Hydrazon $O.C_6H_4:N.N(C_6H_5).C_7H_5O$. Wasserfreie Blausäure verbindet sich nicht mit Chinon (LEVY, SCHULTZ, A. 210, 143). Schwefelwasserstoff bewirkt Reduktion zu Chinhydrone und erzeugt daneben zwei schwefelhaltige Körper. Gelbes Schwefelammonium bewirkt, schon in der Kälte, Reduktion zu Hydrochinon (WILLGERODT, B. 20, 2470). Verhalten gegen Kalium: ASTRE, *Bl.* [3] 13, 1037; gegen Kaliumäthylat: ASTRE, *Bl.* [3] 13, 1070. Beim Einleiten von Sauerstoff in eine erwärmte Lösung von Chinon in (alkoholischem) Kali entstehen die Salze KC_6HO_6 resp. $K_2C_6O_6$. Beim Versetzen einer verd. ätherischen Chinonlösung mit konc. alkoholischem Kali, in einer Wasserstoffatmosphäre, fällt ein blaues, krystallinisches Salz $K.C_6H_3O_2 + H_2O$ aus, das sich, schon an der Luft, zersetzt (ASTRE). Chinon verbindet sich direkt mit Phenol, Thiophenol und Pyrogallol. Mit Natriumphenylat entsteht das Salz $C_6H_4O_2.2C_6H_5ONa$. Verbindet sich im direkten Sonnenlicht mit Aldehyden; mit Benzaldehyd entstehen Dioxybenzophenonbenzoat und Chinhydrone. Benzolsulfinsäure erzeugt 1,4-Dioxydiphenylsulfon $C_6H_4.SO_2.C_6H_5(OH)_2$. Beim Kochen von Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Hydrochinonacetat (BUSCHKA, B. 14, 1327). Dieselbe Verbindung entsteht aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei 260° (SARAUW, A. 209, 129). Liefert, beim Erwärmen mit Acetylchlorid, Chlorhydrochinondiaceat, α -Dichlorhydrochinondiaceat und etwas Hydrochinondiaceat.

Acetylbromid wirkt lebhaft auf Chinon ein, unter Entwicklung von Brom und HBr und liefert Acetate von Brom- und Dibromhydrochinon. Mit Acetessigester (und $ZnCl_2$) entsteht p-Oxybenzo- α -Methylfuran- β -Carbonsäureester $C_{10}H_7O_4C_2H_5$ und Benzodimethyl-p-Difurancarbonsäureester $C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. — Verhalten von Chinon gegen Basen: KNAPP, SCHULTZ, A. 210, 178.

Reaktion auf Chinon. Eine wässrige Chinonlösung färbt sich, auf Zusatz von 1–2 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Hydrocörolignon, sofort gelbroth und scheidet, unter Entfärbung, stahlblau schillernde Nadeln von Cörolignon ab. (Nachweis von 5 mg Chinon in 11 Wasser) (LIEBERMANN, B. 10, 1615).

Verbindungen des Chinons. $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5ONa = C_6H_2O_2Na_2 + 2C_6H_5OH$. Tietblauer Niederschlag, erhalten aus Chinon (gelöst in Aether) und Natriumphenolat (JACKSON, OENSLAGER, B. 28, 1614). Das Salz $C_6H_2O_2Na_2$ entsteht auch aus Chinon und β -Naphtholnatrium.

Chinondichlorid $C_6H_4O_2Cl_2 = \begin{matrix} CH.CO.CHCl \\ \dot{C}H.CO.\dot{C}HCl \end{matrix}$. B. Man leitet 3–4 Stunden lang

trockenes Chlor durch ein, im Kältegemisch befindliches, Gemenge aus 10 g Chinon und 60 g trockenem $CHCl_3$ (CLARK, Am. 14, 556). Beim Eintropfen von ($1\frac{1}{2}$ Mol.) SO_2Cl_2 in eine eiskalte Lösung von Hydrochinon in absol. Aether (PERATONER, GENCO, G. 24 [2] 384). — Dünne Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 146° . Sublimirt unzersetzt. Löslich in 30 Thln. kaltem $CHCl_3$, schwer in Aether. Unzersetzt löslich in warmer, rauchender Salpetersäure. Wird durch Alkalien sofort zersetzt. Beim Kochen mit wässrigem Alkohol entsteht Chlorhydrochinon. Wird von Zink (+ Essigsäure) in Hydrochinon übergeführt. Wässrige SO_2 erzeugt 2,3-Dichlorhydrochinon.

Tetrachlorid $C_6H_4O_2Cl_4 = \begin{matrix} CHCl.CO.CHCl \\ \dot{C}HCl.CO.\dot{C}HCl \end{matrix}$. B. Man leitet $\frac{1}{2}$ Stunde lang trocken

Chlor durch eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Chinondichlorid in 40 Thln. trockenem $CHCl_3$ (CLARK, Am. 14, 357). Man lässt im Kältegemisch stehen und befördert die Abscheidung des Tetrachlorids durch Reiben der Gefäßwände. Beim Eintropfen von (3 Mol.) SO_2Cl_2 in eine eiskalte Lösung von Hydrochinon in absol. Aether (PERATONER, GENCO, G. 24 [2] 386). — Flache Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 226° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Wasser entstehen 2,6- und 2,5-Dichlorchinon. Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) in Hydrochinon übergeführt. Wässrige SO_2 erzeugt Trichlorhydrochinon.

Dibromid $C_6H_4O_2Br_2 = CO \left\langle \begin{matrix} CHBr.CHBr \\ CH:CH \end{matrix} \right\rangle CO$. B. Aus Chinon und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (SARAUW, A. 209, 111; NEF, J. pr. [2] 42, 182). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: $86-87^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 , $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwieriger in Ligroin. Wandelt sich allmählich in p-Dibromhydrochinon um. Wird von kaltem Wasser langsam, schneller beim Erhitzen damit zerlegt in HBr und Bromchinon. Löst sich unzersetzt in kalter, rauch. HNO_3 . Wird vom Zinkstaub (+ Eisessig) glatt zu Hydrochinon reducirt.

Tetrabromid $C_6H_4O_2Br_4 = CO \left\langle \begin{matrix} CHBr.CHBr \\ CHBr.CHBr \end{matrix} \right\rangle CO$. B. Bei einigem Stehen von Chinon und (2 Mol.) Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (NEF). — Glänzende, äußerst schwer lösliche Schuppen. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei $170-175^\circ$. Zerfällt, beim Kochen mit wässrigem Alkohol, in HBr und m- und p-Dibromchinon. Wird von Zinkstaub (+ Eisessig) glatt zu Hydrochinon reducirt.

Dichloriddibromid $C_6H_4O_2Cl_2Br_2 = \begin{matrix} CHCl.CO.CHBr \\ \dot{C}HCl.CO.\dot{C}HBr \end{matrix}$. B. Beim Stehen von Chinondichlorid, gelöst in $CHCl_3$, mit (2 At.) Brom (CLARK, Am. 14, 559). — Krystallinisch. Schmilzt bei $202-203^\circ$ unter Zersetzung. Beim Kochen mit Weingeist entstehen m- und p-Chlorbromchinon.

Verbindungen mit H_2S (WÖHLER, A. 69, 294). Braunes Sulfohydrochinon $C_{12}H_{10}S_2O_4$ (?). Entsteht, neben Chinhydron, beim Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff in eine wässrige Chinonlösung. — Wurde nicht rein erhalten.

Gelbes Sulfohydrochinon $C_{12}H_{12}SO_4$. B. Beim Sättigen einer alkoholischen Chinonlösung mit H_2S . — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmilzt unter 100° unter theilweiser Zersetzung. Verwandelt sich, mit einer Chinonlösung, in braunes Sulfohydrochinon.

Verbindungen mit Nitranilin $C_6H_4O_2 + C_6H_4(NO_2)_2.NH_2$. a. o-Nitranilinderivat. D. Durch Vermischen der Benzollösungen der Komponenten (HEBEBRAND, B. 15, 1976). — Große, rothe Krystalle. Schmelzp.: $94-97^\circ$.

b. *p*-Nitranilinderivat. GroÙe, dunkelrothe Krystalle. Schmelzpt.: 115—120° (HEBBRAND).

Chinonamid $3C_6H_4O_2.NH_2$ (?). Chinon absorbiert Ammoniakgas und wandelt sich in eine smaragdgrüne, krystallinische Substanz um, welche durch Wasser rasch zersetzt wird (WOSKRESENSKY, *Berz. Jahresb.* 26, 801). — Alkoholisches Ammoniak wirkt äußerst heftig auf Chinon ein und liefert ein braunes Pulver (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178). Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf trockenes Chinon entstehen Hydrochinon, Chinhydron und ein schwarzer Körper $C_{12}H_8NO_4$. Läßt man die Einwirkung von NH_3 in Gegenwart von $CHCl_3$ oder wasserfreiem Aether, vor sich gehen, so entstehen Hydrochinon, Chinhydron und ein brauner Körper $C_6H_5NO_2$ (HEBBRAND, ZINCKE, *B.* 16, 1556).

Chinonchlorimid $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NCl \\ \diagdown O \end{matrix}$. B. Beim Behandeln von *p*-Aminophenol (SCHMITT, BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 2) oder von Aminophenetol $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 315) mit Chlorkalklösung. — D. 100 g *p*-Nitrophenol werden mit 130 g Sn und 500 bis 600 g konzentrierter HCl reducirt und die filtrirte Lösung auf 1 Liter verdünnt. Je 1 Vol. dieser Lösung wird mit 4 Vol. Wasser verdünnt, auf +5° abgekühlt und mit so viel Chlorkalklösung versetzt, bis Niederschlag und Lösung rein gelb erscheinen (FOCH, *B.* 21, 890; vgl. SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 435). Man krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (HIRSCH, *B.* 13, 1903). — Goldgelbe Krystalle. Schmelzpt.: 84,7 bis 85°. Verpufft bei höherer Temperatur. Nicht destillirbar, verflüchtigt sich aber leicht mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Essigsäure. Riecht chinonartig. Färbt die Haut und organische Substanzen dauernd braun. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, mit H_2S oder Natriumamalgam in HCl und *p*-Aminophenol. Beim Kochen mit Wasser entstehen NH_4Cl und Chinon. Mit SO_2 entsteht *p*-Aminophenolsulfonsäure. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl oder rauchender Salpetersäure. Verbindet sich mit konzentrierter Salzsäure zu Mono-, Di- und Trichloraminophenol. Löst man Chinonchlorimid in überschüssigem Phenol und giebt dann wenig Vitriolöl hinzu, so färbt sich die Masse dunkelkirschroth und giebt mit Kalilauge eine blaue Lösung.

Chinondichloridiimid $C_6H_4N_2Cl_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NCl \\ \diagdown NCl \end{matrix}$. B. Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) salzsaurem *p*-Phenylendiamin mit Chlorkalklösung (entsprechend 3 Mol. Chlor) (KRAUSE, *B.* 12, 47). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 124° unter Verpuffen. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem; sehr leicht in warmem Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol. Die Lösungen färben die Haut dauernd braun. Indifferent. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl und in kalter rauchender Salpetersäure. Wirkt stark oxydirend. Wird von Zinnchlorür, H_2S , SO_2 und Natriumamalgam glatt in *p*-Phenylendiamin zurückverwandelt. Verbindet sich mit Salzsäure zu Tetrachlor-*p*-Phenylendiamin. Mit Brom entsteht Dichloridibromchinon. Wandelt Rerocin in Resorufin um. Verbindet sich mit Orcin zu Oreirufamin. Liefert, beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von β -Naphtylamin, Aminonaphtphenazin $C_{16}H_{11}N_3$ (siehe Basen $C_{16}H_{2n-21}N_3$). Ebenso entsteht mit Phenyl- β -Naphtylamin Phenylaminonaphtphenazin $C_{22}H_{15}N_3$. Liefert mit β -Naphтол die Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O$.

Phenylchinondiimid $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown N.C_6H_5 \end{matrix}$ s. *p*-Phenylendiamin.

Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O = C_{10}H_6.O.C_6H_3(NH)$. B. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Chinondichloridiimid mit β -Naphтол (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1745). $C_6H_4N_2Cl_2 + C_{10}H_7.OH = C_{16}H_{10}N_2O + 2HCl$. Man fällt die Lösung durch $ZnCl_2$, löst den Niederschlag in Wasser und fällt durch HNO_3 das Nitrat. — Starke Base. Liefert ein Acetylderivat, aber kein Diazoderivat. Färbt Seide und Wolle fuchsinroth. — $C_{16}H_{10}N_2O.HNO_3$. Schwer löslich.

Beim Eintragen von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in die auf 110° erhitzte Lösung von 1 Mol. (1 Thl.) β -Naphтол in (1 Thl.) Eisessig entsteht das Hydrochlorid (Meldolablau) einer Base $C_{18}H_{14}N_2O$ (?) (MELDOLA, *B.* 12, 2066), die wohl als das Dimethylderivat der Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O$ aufzufassen ist. Beim Erwärmen des Nitrats

mit Anilin entsteht das Nitrat einer Base $(CH_3)_2.N.C_6H_3.O.C_{10}H_5.N.C_6H_5$.

Chinondibromidiimid $C_6H_4Br_2N_2$ (?) = $C_6H_4(NBr)_2$. B. Beim Versetzen von salzsaurem *p*-Phenylendiamin mit überschüssigem Bromwasser (KRAUSE, *B.* 12, 50). — Krystallinisch. Verpufft bei 86°.

Chinonphenylimid $C_{12}H_9NO = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix} \dot{N}.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) gelbem Quecksilberoxyd in eine Benzollösung von p-Phenylaminophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$ (BANDROWSKI, *M.* 9, 134). Man kocht schließlic 1/2 Stunde lang. — Feuerrothe Krystalle (aus Ligroin). Schmelzpt.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, viel weniger in Ligroin. Beim Kochen mit Säuren wird Chinon abgespalten. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Dianilinochinonanilid $C_{24}H_{19}N_3O$ und p-Phenylaminophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$.

Chinon-p-Tolyylimid $C_{13}H_{11}NO = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix} \dot{N}.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine Benzollösung p-Tolyllaminophenol (BANDROWSKI, *M.* 9, 135). — Tiefrothe Krystalle mit dunkelgrünem Schimmer (aus Ligroin). Schmelzpt.: 70°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., weniger in Ligroin.

Chinonmonoxim $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix} \dot{N}.OH$. Siehe p-Nitrosophenol Bd. II, S. 677.

Benzoat $C_{13}H_9NO_3 = O.C_6H_4:N.O.C_7H_5O$. *B.* Aus Isonitrosophenolnatrium und Benzoylchlorid (WALKER, *B.* 17, 400; BRIDGE, *A.* 277, 97). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 172—174°. Sehr löslich in $CHCl_3$. Wird von kaltem Vitriolöl in Isonitrosophenol und Benzoesäure zerlegt. Nimmt direkt (2 At.) Chlor und Brom auf.

Dichlorid $C_{13}H_9Cl_2NO_3 = O.C_6H_4Cl_2:N.O.C_7H_5O$. Prismen (aus Eisessig). Schmelzpt.: 165° (BR., *A.* 277, 98). Zerfällt, beim Kochen mit wässrigem Alkohol, in HCl und zwei isomere Chlorisonitrosophenolbenzoate.

Dibromid $C_{13}H_9Br_2NO_3 = O.C_6H_4Br_2:N.O.C_7H_5O$. Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 145—146°, unter Zersetzung (BRIDGE).

Carbanilinochinonoxim $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix} \dot{N}.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Chinonmonoxim (Isonitrosophenol) und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3105). — Gelbe, kurze Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 110°, ohne zu schmelzen.

Chinondioxim $C_6H_6N_2O_2 = C_6H_4(N.OH)_2$. *B.* Beim Stehen von Chinon, Hydrochinon, p-Nitrosophenol (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 614), von p-Nitrosoanilin $C_6H_4(NO).NH_2$ (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 685), von Benzyl-p-Nitrosoanilin (BÖDDINGHAUS, *A.* 263, 304) mit $NH_3.O.HCl$. — *D.* Man übergießt frisch bereitetes p-Nitrosophenol mit 50 Thln. Wasser, giebt 1 Mol. $NH_3.O.HCl$ und 1 Mol. HCl hinzu und filtrirt nach 6—8 Tagen ab. Man wäscht den Niederschlag mit verdünntem NH_3 , löst ihn dann in concentrirtem NH_3 und fällt mit CO_2 (NIETZKI, GUTERMAN, *B.* 21, 429; LOBRY, *R.* 13, 109). — Kurze, farblose Nadeln und lange, gelbe, feine Nadeln. Zersetzt sich gegen 240°. Fast unlöslich in verdünntem NH_3 , löslich in concentrirtem. Wird von rothem Blutlaugensalz (und Kali) zu Dinitrosobenzol oxydirt. Mit kalter, rauchender Salpetersäure entsteht p-Dinitrosobenzol. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, Diacetylderivate.

Diacetylderivat $C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO.C_2H_3O)_2$. a. Synderivat $\begin{matrix} N.O.C_2H_3O \\ \diagdown \\ \dot{C}_6H_4 \\ \diagup \\ N.O.C_2H_3O \end{matrix}$.

B. Entsteht, neben dem Antiderivat, bei raschem Aufkochen von (1 Thl.) gepulvertem Chinondioxim mit (1/2 Thl.) geschmolzenem Natriumacetat und (3 Thln.) Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, *B.* 28, 341). Man kühlt rasch ab und behandelt das Reaktionsprodukt wiederholt mit wenig heißem Benzol, welches wesentlich das Synderivat löst. — Krystallisirt, aus Benzol, in benzolhaltigen, stark glänzenden, rasch verwitternden Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 147°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol. Geht, in der Wärme, in das Antiderivat über.

b. Antiderivat $\begin{matrix} N.O.C_2H_3O \\ \diagdown \\ \dot{C}_6H_4 \\ \diagup \\ C_2H_3O.O.N \end{matrix}$. Entsteht ausschließlich bei 10 Minuten langem

Kochen von Chinondioxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, *B.* 28, 341). Bei kurzem Erhitzen des Synderivats über den Schmelzpunkt (K.). — Blätter (aus Toluol). Schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Viel schwerer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, wie das Synderivat.

Substitutionsprodukte des Chinons. Die höher gechlorten Phenole gehen, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung, leicht in gechlorte Chinone über. So entsteht aus Trichlorphenol Dichlorchinon (WESELSKY, *B.* 3, 464).

Monochlorchinon $C_6H_3ClO_2$. *B.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit einem Gemisch aus Braunstein, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure (STAEDELER,

A. 69, 302). Bei der Oxydation von Chlorhydrochinon mit Chromsäuregemisch (LEVY, SCHULTZ, A. 210, 145). — *D.* In eine konzentrierte wässrige Lösung von 10 Thln. Chlorhydrochinon trägt man allmählich und unter Eiskühlung ein Gemisch von 10 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 30 Thln. H_2O und 10 Thln. H_2SO_4 ein. Der gebildete Niederschlag wird mit wenig Eiswasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol von beigemengtem, schwerer löslichem Dichlorchinon getrennt (L., SCH.). Man versetzt eine eiskalte Lösung von *o*-Chlor-*p*-Aminophenol in verdünnter H_2SO_4 mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ (KOLLREPP, A. 234, 14). — Gelbrothe, chinonartig riechende, rhombische (GRÜNLING, J. 1883, 1004) Krystalle. Schmelzp.: 57° . Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$, Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl erst beim Erwärmen und dann mit schwarzbrauner Farbe. Wird von SO_2 leicht zu Chlorhydrochinon reducirt. Salzsäuregas, in eine Lösung von Chlorchinon in $CHCl_3$ geleitet, erzeugt 2,5-Dichlorhydrochinon. Beim Einleiten von HCl in eine Lösung in Aether oder HCl (spec. Gew. = 1,1) entstehen 2,3- und 2,5-Dichlorhydrochinon (PERATONER, GENCO, G. 24 [2], 394). Liefert mit Acetylchlorid nur 2,5-Dichlorhydrochinondiäacetat und mit Acetylbromid Chlorbromhydrochinondiäacetat. Verbindet sich mit *m*-Nitrilanilin, aber nicht mit *o*- oder *p*-Nitrilanilin (vgl. Chinon) (NIEMEYER, A. 228, 322). Mit Anilin entsteht Dianilinochinon $C_6H_2O_2 \cdot (NH.C_6H_5)_2$.

Verbindung mit *m*-Nitrilanilin $C_6H_3ClO_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. *B.* Durch Vermischen der heißen Benzollösungen von *m*-Nitrilanilin und überschüssigem Chlorchinon (NIEMEYER, A. 228, 324). — Dunkelgrüne Krystallbüschel. Wenig beständig. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Chlorid $C_6H_3Cl_3O_2 = \begin{matrix} CH.CO.CHCl \\ \text{---} \\ \dot{C}H.CO.CHCl \end{matrix}$ *B.* Bei eintägigem Stehen einer Lösung von Chlorhydrochinon in absol. Aether mit (1 Mol.) SO_2Cl_2 (PERATONER, GENCO, G. 24 [2], 386). — Perlmutterglänzende Tafeln. Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 200° . Beim Kochen mit verd. Alkohol entstehen 2,6- und 2,5-Dichlorhydrochinon. Wässrige SO_2 erzeugt Trichlorhydrochinon.

2-Chlorchinonchlorimid(4) $C_6H_3Cl_2NO = C_6H_3Cl \begin{matrix} \diagup NCl \\ \diagdown \dot{O} \end{matrix}$ *B.* Beim Eintragen von Chlorkalklösung in eine stets auf 0° gehaltene salzsaure Lösung von je 6 g salzsaurem *o*-Chlor-*p*-Aminophenol in $\frac{1}{2}$ l H_2O . (Man benutzt direkt die durch Behandeln von *o*-Chlor-*p*-Nitrophenol mit Sn und HCl erhaltene zinnhaltige Lösung). Sowie die Lösung gelb geworden ist, filtrirt man den Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Alkohol oder Eisessig um (KOLLREPP, A. 234, 16). — Lange, gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 87° zu einem braunen Oele, das bei 110° verkohlt. Flüchtigt mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, äußerst leicht in Aether und $CHCl_3$. Wird von SO_2 zu Chloraminophenolsulfonsäure reducirt.

Nach LAUBENHEIMER (B. 9, 770) soll, beim Kochen von 4-Chlor-1,2-Dinitrobenzol mit Natronlauge, ein Chlorchinon entstehen. Dasselbe bildet kleine, flache, gelbe Nadeln mit grünem Reflex (aus Wasser). Schmelzp.: 120° . Schmilzt nicht in siedendem Wasser. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Die wässrige Lösung färbt die Haut nicht. Leicht sublimirbar. — Theoretisch ist nur ein Chlorchinon möglich.

2-Chlorchinonoxim(4) ($O = 1$) $C_6H_3ClNO_2 = O.C_6H_3Cl:N.OH$. *B.* Aus Chlorchinon und $NH_3O.HCl$ (KEHRMANN, B. 21, 3316; A. 279, 30; BRIDGE, A. 277, 100). — Nadeln. Schmilzt bei 141° unter Zersetzung.

Methyläther $C_7H_6ClNO_2 = O.C_6H_3Cl:N.OCH_3$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen ($N:Cl:O = 1:2$ und $3:4$) aus *p*-Isonitrosophenolmethylätherchlorid mit wässrigem Alkohol oder aus Chlorchinon (gelöst in Alkohol) und salzsaurem Methylhydroxylamin (BRIDGE, A. 277, 90; KEHRMANN, A. 279, 35). Man trennt die beiden Isomeren durch Ligroin.

a. α -Derivat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 123° (BR.). Sublimirt unzersetzt.

b. β -Derivat. Prismen (aus Ligroin). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 114 – 115° (K.). Werden beide wiederholt geschmolzen, so zeigen sie, nach dem Erstarren, den Schmelzpunkt: 97° .

Benzoat $C_{18}H_8ClNO_3 = O.C_6H_3Cl:N.OC_7H_5O$. *B.* Entsteht, in zwei isomeren Modifikationen, beim Kochen des Dichlorides des Chinonoximbenzoates mit Alkohol (von 50%) (BRIDGE, A. 277, 98). Aus Chlorchinonoxim mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid (BR.). Man trennt die beiden Benzoate durch kochenden Alkohol.

a. α -Derivat. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197° (BR.); 192° (K.). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. HNO_3 erzeugt 6-Chlor-2,4-Dinitrophenol. Mit Sn + HCl entsteht 2-Chlor-4-Aminophenol (KEHRMANN, B. 27, 218).

b. β -Derivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 162° . Viel löslicher als das α -Derivat. Verhält sich gegen HNO_3 und gegen salzsaures $SnCl_2$ wie das α -Derivat (KEHRMANN).

o-Chlorchinondioxim $C_6H_5ClN_2O_2 = C_6H_5Cl(N.OH)_2$. *B.* Bei längerem Kochen der wässrigen Lösung von o-Chlor-p-Nitrosophenol mit $NH_3.O.HCl$ (KEHRMANN, *B.* 21, 3317). — Graugelbe Nadeln (aus Benzol). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$. a. 2,3-Dichlorchinon. *B.* Beim Destillieren, von 2 g 2,3-Dichlorhydrochinon mit 2,5 g Braunstein und 15 g verd. Schwefelsäure(1:4) (PERATONER, GENCO, *G.* 24, [2] 379). — Gelbe, glänzende Täfelchen. Schmelzpt.: 96° .

b. 2,5-Dichlorchinon. *B.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure (STAEDELER, *A.* 69, 309). Beim Behandeln von Benzol mit ClO_2 (CARIUS, *A.* 143, 316). Bei der Oxydation von 2,5-Dichlorhydrochinon mit verdünnter Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 150). Bei der Oxydation von 2,5-Dichloranilin mit Chromsäuregemisch (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 150). Bei der Oxydation von 2,5-Dichlor-p-Phenylendiamin $C_6H_2Cl_2(NH_2)_2$ mit Chromsäuregemisch (MÖHLAU, *B.* 19, 2010). — *D.* Man behandelt Chinon zweimal nacheinander (Bildung von Chlor-, resp. Dichlorhydrochinon) mit HCl und $K_2Cr_2O_7$ (+ verd. H_2SO_4) (HANTZSCH, SCHNITZER, *B.* 20, 2279; LING, *Soc.* 61, 558). — Dunkelgelbe, monokline Tafeln (Fock, *J.* 1882, 777). Schmilzt bei 161° zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, reichlich löslich in kochendem, starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus der Lösung in überschüssiger Kalilösung scheiden sich, bei längerem Stehen, rothe Prismen eines Kaliumsalzes ab; daneben wird Dichlorhydrochinon gebildet. Geht, beim Kochen mit schwefliger Säure, in 2,5-Dichlorhydrochinon über. Verbindet sich mit concentrirter HCl zu Tri- und Tetrachlorhydrochinon. Verbindet sich mit 2 Mol. m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder p-Nitranilin. Liefert mit Anilin erst Dichloranilinochinon und dann Dichlordianilinochinon.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6H_2Cl_2O_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. *B.* Wie bei der Monochlorchinonverbindung (NIEMEYER, *A.* 228, 325). — Grünlich glänzende Krystalle (aus Benzol). Schmelzpt.: 110° . Ziemlich beständig.

Dichlorchinondichlordiimid $C_6H_2Cl_4N_2 = C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} \diagup NCl \\ \diagdown NCl \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2,5-Dichlor-p-Phenylendiamin, in verdünnter salzsaurer Lösung, mit Chlorkalklösung (MÖHLAU, *B.* 19, 2011). — Prismen (aus Aether). Schmelzpt.: $134-135^\circ$.

Oxim $C_6H_5Cl_2NO_2 = O:C_6H_5Cl_2:N.OH$. *B.* Entsteht, neben 2,5-Dichlorchinondioxim, aus 2,5-Dichlorchinon und $NH_3.O.HCl$ (KEHRMANN, *B.* 21, 3319). Man trennt beide Körper durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol. — Hellgelbe, gewürzhaft riechende Nadeln. Zersetzt sich bei 138° , ohne zu schmelzen. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in heissem Wasser, CS_2 und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu 2,5-Dichlor-p-Nitrophenol oxydirt.

Dichlorchinondioxim $C_6H_4Cl_2N_2O_2 = C_6H_4Cl_2(N.OH)_2$. Graugelbe Krystallkörner (aus Benzol). Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol. Wird von rauchender Salpetersäure zu 2,5-Dichlor-p-Dinitrosobenzol oxydirt.

c. 2,6-Dichlorchinon. *B.* Beim Eintragen von 2,4,6-Trichlorphenol in kalte, rauchende Salpetersäure (FAUST, *A.* 149, 153). Entsteht, in kleiner Menge, durch mehrstündiges Digeriren von 2,6-Dichlor-4-Nitrophenol mit Salpeterschwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 521). Bei der Oxydation von 2,6-Dichlor-p-Phenylendiamin mit Chromsäuregemisch (LEVY, *B.* 16, 1446). — *D.* Eine fast theoretische Ausbeute an Dichlorchinon wird erzielt, wenn man salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von 2,4,6-Trichlorphenol einleitet (WESELESKY, *B.* 3, 646). Das Rohprodukt wird aus Benzol oder Ligroin umkrystallisirt (LEVY, *B.* 16, 1445). Darstellung aus Trichlorphenol: KEHRMANN, TRESLER, *J. pr.* [2] 40, 481; LING, *Soc.* 61, 559. Man versetzt eine Lösung von 2,6-Dichlor-p-Aminophenol in verdünnter H_2SO_4 mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ (KOLLREPP, *A.* 234, 14). — Strohgelbe, zolllange, trimetrische Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 120° . Sublimirt leicht. Etwas löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol. Löslich in $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von schwefliger Säure in 2,6-Dichlorhydrochinon übergeführt. Mit Brom (und Essigsäure) entsteht bei $15'$ 2,6-Dichlordibromchinon und wenig 2,5-Dichlor-dibromchinon; beim Kochen mit Eisessig und Brom entsteht aber nur 2,5-Dichlor-dibromchinon. Verbindet sich mit HCl zu Tri- und Tetrachlorhydrochinon. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Chlordioxychinondiimid $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ (s. u.). Mit Kali entsteht Chlor-

2,5-Dioxychinon. Verbindet sich mit 1 Mol. m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder 2,5-Nitranilin. Liefert mit Anilin erst Dichloranilidochinon und dann Chlordianilinochinon.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6H_2Cl_2O_2 + C_6H_4(NO_2).NH_2$. Dunkle intensiv metallgrün glänzende, prismatische Krystalle (aus Benzol). Schmelzpt.: 112° (NIEMEYER, A. 228, 325).

Chlordioxychinondiimid $C_6H_5ClN_2O_2 = C_6(NH.OH.H.NH.HO.Cl) = C_6(NH_2.O.H.NH_2.O.Cl)$. B. Beim allmählichen Eintropfen von möglichst konzentriertem, alkoholischem Ammoniak in eine bei $50-60^\circ$ gesättigte alkoholische Lösung von 2,6-Dichlorchinon (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 482). Die sich allmählich ausscheidenden Krystalle krystallisirt man aus Eisessig um. — Bronzefarbene, glänzende, dünne Blätter (aus Eisessig). Sublimirt, unter theilweisem Verkohlen, bei $258-260^\circ$, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Soda, wenig löslich in kaltem Eisessig, leicht in Natronlauge. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge oder mit verd. HCl , in NH_3 und Chlordioxychinon (Schmelzpt.: 240°). Wird von $SnCl_2$ zu 2-Chlor-3,6-Diaminohydrochinon reducirt.

2,6-Dichlorchinonchlorimid $C_6H_2Cl_3NO = C_6H_2Cl_3 \begin{matrix} \leftarrow NCl \\ \bigcirc \end{matrix}$ ($N = 4$). B. Beim Behandeln von Dichlor-p-Aminophenol mit HCl und Chlorkalklösung (KOLLREPP, A. 234, 18). — D. Wie bei Chlorchinonchlorimid. — Gelbe, glänzende, breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $67-68^\circ$. Verkohlt bei 170° . Löslichkeit wie bei Chlorchinonchlorimid. Wird von $NaHSO_3$ in 2-Chlor-4-Amidophenol-6-Sulfonsäure umgewandelt.

2,6-Dichlorchinonoxim $C_6H_3Cl_2NO_2 = O.C_6H_2Cl_2:N.OH$ ($N:O = 1:4$). B. Aus 2,6-Dichlorchinon und $NH_3.O.HCl$ (KEHRMANN, B. 21, 3318). — Glänzende, dünne, hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 140° . Wird von kalter Salpetersäure zu m-Dichlor-p-Nitrophenol oxydirt.

Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$. B. Bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon (WOSKRESENSKY). Beim Kochen von Chinasäure mit Braunstein und Salzsäure (STAEDELER, A. 69, 318). Beim Behandeln von Phenol mit HCl und $KClO_3$ (GRAEBE, A. 146, 9). Bei der Einwirkung von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 auf Benzol (CARSTANJEN, B. 2, 633). Beim Versetzen von, in sehr konzentrierter Salzsäure vertheiltem, p-Aminophenol mit Chlorkalklösung (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 436). — D. Man trägt 2 Thle. Phenolsulfonsäure (erhalten durch Lösen von 1 Thl. Phenol in 1 Thl. H_2SO_4 bei 100°) in eine heisse Lösung von 4 Thln. $KClO_3$ ein und fügt überschüssige, rohe Salzsäure hinzu (KNAPP, SCHULTZ, A. 210, 174). Man lässt 24 Stunden lang stehen und beendet dann die Reaktion durch Einleiten von Wasserdampf. Das ausgeschiedene Gemenge (1 Thl.) von Tri- und Tetrachlorchinon wird abfiltrirt, mit heissem Wasser und dann mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf in 10 Thln. Wasser suspendirt und 10 Min. lang ein starker Strom von SO_2 eingeleitet. Das meiste Trichlorhydrochinon bleibt dann in der Lösung. Lässt man in das heisse Filtrat rauchende Salpetersäure tropfen, so scheidet sich Trichlorchinon aus (GRAEBE, A. 146, 9; 263, 28). STENHOUSE (*A. Spl.* 6, 215) räth, das Trichlorhydrochinon in schwefelsäurehaltigem, heissem Wasser zu lösen und eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ zuzusetzen. Man krystallisirt das Trichlorchinon aus Alkohol um. — Man versetzt eine ziemlich verdünnte, salzsaure Lösung von Trichlor-p-Aminophenol tropfenweise mit Natriumhypobromit, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, und krystallisirt diesen aus Alkohol um (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 422; vgl. SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 434). — Grobe, gelbe Blättchen. Schmelzpt.: $165-166^\circ$. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether. Bei längerem Digeriren mit starker Salpetersäure entsteht Chlorpikrin. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf $180-200^\circ$, Perchlorbenzol. Liefert, beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, allmählich Tetrachlorhydrochinon. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf $160-180^\circ$ wird Tetrachlorhydrochinondiäacetat $C_6Cl_4(OC_2H_5O)_2$ gebildet. Wandelt sich, beim Uebergiessen mit verd. Kalilauge, in Chloranilsäure $C_6H_2Cl_4O_4$ um. Kaliumphenol erzeugt Chlor-diphenoxychinon. Chlor wirkt nur träge ein, dagegen bewirkt Chlorjod leicht Bildung von Chloranil. Alkoholisches Ammoniak wirkt lebhaft ein und liefert wenig Chloranilamid $C_6Cl_2O_2(NH_2)_2$ (?) u. a. Körper. Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Anilin, Naphthylamin, Benzidin u. s. w. zu Verbindungen, die in dunkelbraunen, metallisch-glänzenden Blättchen krystallisiren und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen. Mit Anilin entsteht erst Anilintrichlorchinon und dann ein Dianilinodichlorchinon; wendet man alkoholische Lösungen von Anilin und Trichlorchinon an, so wird Chlordianilinochinon gebildet.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6HCl_3O_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. Schwarzgrüne, metallglänzende Prismen, die im durchscheinenden Lichte roth erscheinen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 108° (NIEMEYER, A. 228, 325).

Trichlorechinonchlorimid $C_6HCl_3NO = C_6HCl_3 \left\langle \begin{array}{l} NCl \\ O \end{array} \right.$. B. Beim Versetzen einer

schwach mit HCl angesäuerten, wässrigen Lösung von salzsaurem Trichlor-p-Aminophenol mit Chlorkalklösung, bis die anfänglich grünviolette Färbung verschwindet (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 438; 24, 429). — Lange, schwach gelbliche, stark glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 118° zur hellbraunen Flüssigkeit. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in heißem Alkohol, Aether und Benzol. Setzt sich, in Alkohol gelöst, mit Anilin leicht um in NH_4Cl und Dichlordianilinochinon. Mit überschüssigem Anilin entsteht Chlordianilinochinonphenylimid. Ebenso entsteht mit o-Aminophenol Dichlordiäthoxylanilinochinon $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. Beim Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylanilin wird Trichlorechinondimethylanilenimid (s. u.) gebildet.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Benzollösung von Trichlorechinonchlorimid, so scheiden sich gelbe Flocken der Verbindung $C_6H_2Cl_3N.O.HCl = C_6HCl_3 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ O \end{array} \right. .HCl(?)$ aus (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 434). $C_6HCl_3NO + 2HCl = C_6H_2Cl_3NO.HCl + Cl_2$. Dieselbe ist unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. In Alkohol löst sie sich unter Zersetzung. Von Wasserdampf wird sie in Salmiak und Trichlorchinon gespalten. $C_6H_2Cl_3NO.HCl + H_2O = NH_4Cl + C_6HCl_3O_2$. Uebergießt man $C_6H_2Cl_3NO.HCl$ mit wässriger Salzsäure, so entstehen Salmiak, Trichlorchinon, Tetrachlorchinon und freies Chlor. Ebenso erhält man, mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, Trichlorchinon, etwas Bromtrichlorchinon, NH_4Cl und freies Brom.

Trichlorechinondimethylanilenimid $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O = C_6HCl_3 \left\langle \begin{array}{l} N.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ O \end{array} \right.$. B.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Trichlorechinonchlorimid und (2 Mol.) Dimethylanilin (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 435). $C_6HCl_3(NCl)O + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{14}H_{11}Cl_3N_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden erst mit absolutem und dann mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, goldgrün schimmernde Nadeln, die zu einer voluminösen, filzigen Masse eintrocknen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösungen sind tief grünblau gefärbt. Löst sich in ganz verdünnter Salpetersäure mit tief violetter Farbe, die bald verschwindet. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Trichlordimethylanilenaminophenol $OH.C_6HCl_3.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ reducirt. Dieser Körper entsteht auch, neben Trichlordimethylanilenaminophenolsulfonsäure, bei der Reduktion von Trichlorechinondimethylanilenimid mit SO_2 .

Tetrachlorchinon, Chloranil $C_6Cl_4O_2$. Bildet sich sehr häufig aus aromatischen Substanzen. Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Chlorisatin (ERDMANN, *A.* 48, 309). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Anilin (FRITZSCHE), Phenol (HOFMANN, *A.* 52, 57), Chinasäure (STAEDELER, *A.* 69, 326), Salicylsäure, Nitrosalicylsäure (HOFMANN), Dinitrosalicylsäure (STENHOUSE, *A.* 78, 4), Tyrosin (STAEDELER, *A.* 116, 99), m-Aminobenzoësäure (ERLENMEYER, *J.* 1861, 404). Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Perchlorphenol $C_6Cl_5(OH)$ (MERZ, WEITH, *B.* 5, 460), auf 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, aber nicht auf 1,2,3,4- oder 1,3,4,5-Tetrachlorbenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). — D. In ein Gemisch aus 60 g p-Phenyldiamin, 920—950 ccm roher Salzsäure und 175 ccm Wasser trägt man langsam 250 g $KClO_3$ ein, so, dass das Gemisch nicht über 35° warm wird, lässt über Nacht stehen und erwärmt dann langsam auf 100°, bis alles $KClO_3$ zerstört ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut gewaschen und abgepresst oder getrocknet, bis er 250 g wiegt. Dann erwärmt man ihn mit 350—400 ccm roher Salzsäure und giebt $K_2Cr_2O_7$ hinzu. Das gefällte Chloranil wird aus Toluol umkrystallisirt (GRAEBE, *A.* 263, 23). Siehe Trichlorchinon: ANDERSEN, *J. pr.* [2] 28, 425; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 176. — Man löst 1 Thl. Phenol und 3 Thle. $KClO_3$ in 70 Thln. siedenden Wassers und giebt 14 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) auf einmal hinzu. Nach 24 Stunden sammelt man die abgeschiedene, rohe Masse, vertheilt sie in dem gleichen Gewicht Wasser, giebt das halbe Gewicht Jod hinzu und leitet, unter Erwärmen, Chlor ein, bis dieses nur noch langsam verschluckt wird. Dann wird das Chlorjod abdestillirt, das rückständige Chloranil erst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und endlich aus reinem Benzol umkrystallisirt (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 209). Man erwärmt Hexachlorcyclohexadiënon (S. 112) mit rauchender HNO_3 auf 70—80°; man erwärmt, auf dem Wasserbade, 2 Thle. Hexachlorcyclohexadiënon mit 5 Thln. Vitriolöl (von 66° B.), versetzt mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Wasser (BARRAL, *Bt.* [3] 11, 708). Aus Anilin, mit $Na_2Cr_2O_7$ und HCl, analog dem Trichlortoluochinon (ELBS, BRUNNSCHWEILER, *J. pr.* [2] 52, 560). — Bei der Darstellung im Großen behandelt man 2,4,6-Tri-

chlorphenol mit Chromsäuregemisch. — Goldgelbe Blättchen; monokline Prismen (aus Benzol) (LEVY, SCHULTZ, A. 210, 154). Sublimirt unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Schmilzt, im zugeschmolzenen Röhrechen, bei 290° (GRAEBE, A. 263, 19). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in heissem Alkohol, etwas leichter in Aether. Oxydationsmittel (Königswasser, concentrirte Salpetersäure) sind ohne Wirkung auf Chloranil; ebenso concentrirte Schwefelsäure. Mit PCl_5 entsteht bei 180° Perchlorbenzol. ($\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2 + 2\text{PCl}_5 = \text{C}_6\text{Cl}_6 + 2\text{POCl}_3 + \text{Cl}_2$). Daneben entsteht ein Chlorid, das, mit Wasser, den Ester $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O.PO}(\text{OH})_2$ erzeugt. Verbindet sich mit Chlor bei 180° zu Hexachlor-p-Diketohexen $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$ (s. Bd. I, S. 1023). Acetylchlorid erzeugt bei 160–180° Tetrachlorhydrochinondiacetat (GRAEBE, A. 146, 12). $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O.Cl} = \text{C}_6\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + \text{Cl}_2$. Beim Erhitzen mit Natriumnitritlösung wird Nitranilsäure gebildet. Reduktionsmittel (SO_2 , HJ) bewirken Umwandlung in Tetrachlorhydrochinon. Dasselbe erfolgt beim Kochen mit HCl und noch leichter beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2 + 2\text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 + 2\text{Br}$ (LEVY, SCHULTZ, B. 13, 1430; SARAUF, A. 209, 125). Beim Eintragen von Chloranil in eine verdünnte Lösung von Kaliumdisulfid entsteht das Kaliumsalz der Dichlorhydrochinonsulfonsäure $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{H})_2$, während mit concentrirter Kaliumdisulfidlösung Thiochronsäuresalz $\text{C}_6(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{K})(\text{SO}_3\text{K})_2$ gebildet wird. Verdünnte Kalilauge färbt das Chloranil anfangs grünlichschwarz und löst es dann mit Purpurfarbe, unter Bildung von Chloranilsäuresalz $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{OK})_2$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen zwei isomere Chloranilsäureäther. Beim Behandeln mit (5–6 Mol.) Natriummethylat entstehen Tetrachlorhydrochinon und Dichlordimethoxychinodimethylhemiacetal. Durch wässriges Ammoniak wird Chloranilaminsäure $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{O}_2$, durch alkoholisches Ammoniak Chloranilamid $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$ erhalten. Anilin erzeugt Chloranilanilid $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{NH.C}_6\text{H}_5)_2$. Mit Dimethylanilin entsteht ein violettblauer Farbstoff (siehe Farbstoffe). Verbindet sich mit m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder p-Nitranilin. Mit Natriumacetessigester entstehen das Dichlorchinonderivat $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und das Trichlorchinonderivat $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_6\text{C}_2\text{H}_5$. Mit Phenolnatrium entsteht Diphenoxyldichlorchinon ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$. Hydrazin liefert ein Additionsprodukt des Tetrachlorhydrochinons. Verhalten gegen Toluidin u. a. Basen: KNAPP, SCHULTZ, A. 210, 189.

Verbindung mit m-Nitranilin $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{NH}_2$. Fast schwarze Krystalle (NIEMEYER, A. 228, 326).

Bromchinon $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrO}_2$. B. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Bromhydrochinon mit Eisenchloridlösung (SARAUF, A. 209, 106). Das gebildete Bromchinon wird durch CS_2 der Lösung entzogen und hierauf aus Ligroin umkrystallisirt. — Treppenförmig über einander gelagerte Tafeln. Schmelzp.: 55–56°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in feinen Nadelchen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 , CHCl_3 , Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroin und in heissem Wasser. Färbt die Haut rothbraun. Wandelt sich, beim Aufbewahren, in eine braunschwarze, klebrige Masse um. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe, die rasch in schwarzbraun übergeht.

Bromchinonoxim $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrNO}_2 = \text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br:N.OH}$. B. Aus Bromchinon und NH_3O . HCl (KEHRMANN, B. 21, 317). — Ein Gemenge isomerer Verbindungen (?).

Dibromchinon $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$. a. 2,5-Dibromchinon. D. Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Dibromhydrochinon mit Bromwasser (BENEDIKT, M. 1, 346; SARAUF, A. 209, 113). — Gelbe Körner oder goldglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 188°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Giebt, beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge und etwas Alkohol, Dibromhydrochinon. Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge entstehen Dibromhydrochinon und Bromanilsäure.

b. 2,6-Dibromchinon. B. Beim Behandeln von 2,6-Dibrom-4-Sulfanilsäure oder 2,6-Dibrom-4-Amidophenol mit Chromsäuregemisch (HEINICHEN, A. 253, 286). Durch Stehenlassen einer bei 0° bereiteten Lösung von 1 Thl. Tribromphenol in 5 Thln. rauchender Salpetersäure (LEVY und SCHULTZ, A. 210, 158) — Grofse, goldgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Sublimirt nicht unzersetzt schon bei 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol.

2,6-Dibromchinonoxim, Dibromnitrosophenol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2 = \text{O.C}_6\text{H}_3\text{Br}_2:\text{N.OH}$. B. Entsteht, neben isomeren Verbindungen (BRIDGE, A. 277, 102), beim Eintragen von 2,6 Thln. Brom (in verd. Alkohol) in eine stark gekühlte, alkoholische Lösung von 1 Thl. p-Isonitrosophenol (O. FISCHER, HEPP, B. 21, 674). Aus 2,6-Dibromchinon und NH_3O . HCl (KEHRMANN, B. 21, 3318). — Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in CHCl_3 .

Benzoat $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_3 = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2.\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{NO}$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 191° (BRIDGE, A. 277, 102).

2,6-Dibromchinonchlorimid $C_6H_2ClBr_2NO = C_6H_2Br_2 \begin{matrix} \diagup NCl \\ \diagdown O \end{matrix}$. *B.* Beim Eintropfen von Chlorkalklösung in eine 10procentige, wässrige, etwas angesäuerte Lösung des Zinnchlorürdoppelsalzes von 2,6-Dibrom-p-Aminophenol (MÖHLAU, *B.* 16, 2845). Der Niederschlag wird aus Eisessig umkristallisirt. — Dunkelgelbe, lange Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 78° (FRIEDLÄNDER, STANGE, *B.* 26, 2262). Liefert, mit Phenol und Natronlauge, das Natriumsalz des Dibromchinonphenolimids.

Dibromchinonphenolimid $C_{12}H_7Br_2NO_2 = C_6H_2Br_2 \begin{matrix} \diagdown N.C_6H_4.OH \\ \diagup O \end{matrix}$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim allmählichen Eintragen von 8–12 cem alkalischer Phenollösung (mit 0,2 g Phenol in 1 cem) in, mit etwas verdünntem Alkohol angeriebenes. Dibromchinonchlorimid (MÖHLAU, *B.* 16, 2845). Beim Versetzen einer Lösung von 26 g 2,6-Dibrom-p-Aminophenol und 10 g Phenol in 40 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,29) und 30 cem Wasser mit kalter Kaliumdichromatlösung (MÖHLAU). $NH_2.C_6H_2Br_2.OH + C_6H_5.OH + O_2 = C_{12}H_7Br_2NO_2 + 2H_2O$. Die auf 60° erwärmte Lösung des Natriumsalzes wird mit Essigsäure gefällt. — Dunkelrothe, metallglänzende Prismen. Unlöslich in Wasser; löslich in fuchsinrother Farbe in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, in Chinon und Dibrom-p-Aminophenol. Wird durch SO_2 zu Leukodibromchinonphenolimid $OH.C_6H_4.NH.C_6H_2Br_2.OH$ reducirt. — $Na.C_{12}H_6Br_2NO_2$. *D.* Siehe oben. Man löst das Salz in möglichst wenig Wasser von 80° und giebt zur filtrirten Lösung $\frac{1}{3}$ Vol. Natronlauge (spec. Gew. = 1,29) und soviel Glykoselösung, dass die Färbung verschwindet. Die filtrirte Lösung lässt man an der Luft stehen. — Goldgrüne, lange Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe. Die Lösung in verdünnter Natronlauge wird in der Wärme blassrosenroth und beim Erkalten wieder blau.

c. **Dibromchinon.** Beim Kochen von p-Diazodibromphenol $C_6H_2Br_2 \begin{matrix} \diagdown N \\ \diagup O \end{matrix}$ mit Chlorcalciumlösung (Siedep.: 120–125°) entsteht ein Dibromhydrochinon, das, beim Kochen mit Salzsäure und Eisenchlorid, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Dibromchinon liefert (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 464). — Lange, gelbe, fadenförmige Krystalle. Sublimirt in Nadeln, die bei 76° schmelzen. Riecht stechend. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 , Benzol und Alkalien.

d. **Dibromchinon (?)**. *B.* Entsteht, neben Tribromchinon, beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 160–165° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 67). — Schmelzp.: 88°.

Tribromchinon $C_6HBr_3O_2$. *B.* Beim Versetzen einer heißen Lösung von Tribromhydrochinon in verdünntem Alkohol mit Eisenchlorid (SARAUW, *A.* 209, 120). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Sublimirt in feinen, farnkrautähnlichen Gebilden. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol und Eisessig. Färbt sich, beim Uebergießen mit Alkalien, grün und löst sich dann mit brauner Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit concentrirter Natronlauge, in Tribromhydrochinon und Bromanilsäure.

Nach PRUNIER soll bei der Einwirkung von HBr auf Quercit ein bei 108° schmelzendes Tribromchinon entstehen (?) (s. Dibromchinon).

Tribromchinon $C_6HBr_3O_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Bromanil mit schwefeliger Säure (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 20). — Aehnelt dem Trichlorchinon.

Wahrscheinlich dasselbe Tribromchinon wurde, neben Bromanil, in nicht völlig reinem Zustande erhalten, als eine durch Alkali, unter Luftabschluss, zersetzte Lösung von Succinylbernsteinsäurediäthylester, mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Brom versetzt wurde (HERRMANN, *B.* 10, 110).

Tetrabromchinon, Bromanil $C_6Br_4O_2$. *B.* Beim Kochen von Pikrinsäure mit Brom und Wasser (STENHOUSE, *A.* 91, 307). Aus Phenol mit Brom und Jod (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 18). Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Chinon oder Hydrochinon (SARAUW, *A.* 209, 126). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und Wasser, auf 130–160°, neben Brombenzoesäure (HÜBNER, *A.* 143, 255). Beim Erhitzen von Albuminaten mit Brom und Wasser auf 100° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 320). Beim Kochen von Salicylsäure (auch p-Oxybenzoësäure oder Anissäure) mit etwas Eisessig und überschüssigem Brom (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 348). — *D.* Man gießt allmählich die Lösung von 10 g p-Phenylendiamin in 40 cem Eisessig in 40 cem Brom, lässt über Nacht stehen, verjagt dann, durch Erwärmen, das Brom, erwärmt den Rückstand mit Wasser und filtrirt ihn ab. Der mit Wasser gewaschene und getrocknete Rückstand wird

einige Stunden mit 40 ccm roher Salpetersäure (36—40° B.) erwärmt, hierauf verdunstet und nochmals mit 40 ccm rauchender Salpetersäure 2—3 Stunden lang erwärmt und dann abgedampft. Man krystallisirt den Rückstand aus Toluol und (GRAEBE, WELTNER, *A.* 263, 33). Man erwärmt 1,3,5-Tribrombenzol mit konzentrierter Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 15, 374). Beim Eintropfen von (4 Mol.) Brom in eine Lösung von 1 Thl. Hydrochinon in 10 Thln. Eisessig (LING, *Soc.* 61, 568). Darstellung aus Phenol: STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 19: — Schwefelgelbe, goldglänzende, monokline (ARZRUNI, *J.* 1890, 1371) Blätter (aus Eisessig), dicke Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 300° (GRAEBE) und sublimirt in schwefelgelben Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, beträchtlich in siedendem Alkohol. Wird von Jodwasserstoffsäure quantitativ in Tetrabromhydrochinon übergeführt; schweflige Säure bewirkt die gleiche Reaktion, erzeugt aber daneben etwas Tribromhydrochinon. Das Verhalten gegen Kali und Ammoniak ist wie beim Chloranil.

Chlorbromchinon $C_6H_3ClBrO_2$. a. 2,5-Chlorbromchinon. *B.* Bei der Oxydation von 2,5-Chlorbromhydrochinon mit verdünnter Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 260). Entsteht, neben 2,6-Chlorbromchinon, beim Kochen von Chinondichloridibromid mit Alkohol (NEF, *Am.* 13, 424). Beim Behandeln von 2-Chlor-5-Bromanilin mit MnO_2 und verd. H_2SO_4 (NEF; CLARK, *Am.* 14, 562). — Gelbe Spielse. Monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 777). Schmelzpt.: 172° (H. SCHULTZ, *B.* 15, 656). Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. 2,6-Chlorbromchinon. *B.* Entsteht in kleiner Menge aus 2-Chlor-4,6-Dibromphenol und konz. HNO_3 (GARZINO, *B.* 25 [2] 120; LING, *Soc.* 61, 562). Entsteht, neben 2,5-Chlorbromchinon, beim Kochen von Chinondichloridibromid $C_6H_3Cl_2Br_2O_2$ mit Alkohol (NEF, *Am.* 13, 424). Beim Kochen von 2-Chlor-6-Brom-4-Aminophenol mit MnO_2 und verd. H_2SO_4 (NEF; CLARK, *Am.* 14, 565). — Nadeln. Schmelzpt.: 113°. Sehr leicht löslich in Aether.

Chlortribromchinon $C_6Cl_3Br_3O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2,4-Dichlor-6-Nitrophenol oder 2,4,6-Chlorbromnitrophenol mit (8 Atomen) Brom und Wasser (LING, *Soc.* 51, 783). Durch Bromiren von Chlorchinon; durch Eintropfen von Brom in eine 60° warme, eisessigsäure Lösung von Chlorhydrochinon (LING, BAKER, *Soc.* 61, 590). — Glänzende, gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 292°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Liefert, mit verd. KOH, Chlorbromanilsäure und Bromanilsäure.

Dichlorbromchinon $C_6HCl_2BrO_2$. a. 2,5-Dichlor-3-Bromchinon. *B.* Beim Eintropfen von (1 Mol.) Brom in eine eisessigsäure Lösung von 2,5-Dichlorchinon (LING, *Soc.* 61, 564). — Dünne, gelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 160—161°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Chloranilsäure.

b. 2,6-Dichlor-3-Bromchinon. *B.* Beim Bromiren von 2,6-Dichlorchinon (LING, *Soc.* 61, 566). — Dünne, gelbe, glänzende Tafeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: 168°. Beim Erhitzen mit verd. Kalilauge entsteht Chlorbromanilsäure.

Dichlordibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$. a. (m-)2,6-Dichlorderivat. *B.* Aus 2,6-Dichlorbromhydrochinon mit Chromsäuregemisch (LING, *Soc.* 61, 578). Entsteht, neben wenig 2,5-Dichlorbromchinon beim Stehen, in der Kälte, einer eisessigsäuren Lösung von 2,5-Dichlorchinon mit Brom (L.). — Sechseckige Tafeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 291°. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Chlorbromanilsäure $C_6H_2ClBrO_4$.

b. (p-)2,5-Dichlorderivat. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Chinondichlorid (s. S. 330) in Eisessig mit der theoretischen Menge Brom und Wasser (KRAUSE, *B.* 12, 53). $C_6H_3Cl_2N_2 + Br_3 + 2H_2O = C_6Cl_2Br_2O_2 + 2NH_4Br$. Beim Erwärmen von 2,6-Dichlor-4-Nitrophenol mit (4 Atomen) Brom und Wasser (LING, *Soc.* 51, 786; 61, 577). Beim Kochen einer Lösung von 2,6-Dichlorchinon in Eisessig mit Brom (LEVY, *B.* 16, 1447; HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2280). Beim Versetzen einer auf 70—80° erwärmten eisessigsäuren Lösung (1:10) von 1 Mol. 2,5-Dichlorchinon mit 2 Mol. Brom (LEVY, *B.* 18, 2267). Man kocht einige Zeit, kühlt dann ab, wäscht die abgeschiedenen Krystalle mit Eisessig und Alkohol und krystallisirt sie aus Benzol um. — Goldbraune, monokline (LIEWEN, *J.* 1886, 1670; POPE, *Soc.* 61, 573) Tafeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 292° (LING, *Soc.* 61, 573). Schwer löslich in Aether und in siedendem Alkohol, leichter in kochendem Eisessig und besonders in Benzol. Wird von Zinnchlorür in Dichlorbromhydrochinon übergeführt. Mit verd. Natronlauge entstehen Chloranilsäure und Bromanilsäure.

Dasselbe (?) Dichlordibromchinon entsteht beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Hydrochinon in konzentrierter Salzsäure (BENEDIKT, *M.* 1, 347).

Trichlorbromchinon $C_6Cl_3BrO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlorchinon mit Brom auf 120—130° (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 219). Bei der Oxydation von Trichlorbromhydrochinon mit konzentrierter Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 162). — Gelbe, monokline

Säulen (aus Benzol). Sublimiert bei etwa 160° und schmilzt bei 290° (LING, BAKER, *Soc.* 61, 592). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Liefert, mit verdünnter Kalilauge, Chlorbromanilsäure und Chloranilsäure.

Dijodchinon $C_6H_2J_2O_2$. a. 2,5-Derivat. *B.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) Hydrochinondiäacetat mit (4 Thln.) KJO_3 und etwas verd. Schwefelsäure (METZELER, *B.* 21, 2555). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: $157-159^\circ$. Liefert mit SO_2 und Wasser Dijodhydrochinon.

b. 2,6-Derivat. *B.* Beim Versetzen einer schwefelsauren Lösung von 2,6-Dijod-p-Aminophenol mit $K_2Cr_2O_7$ (R. SEIFERT, *J. pr.* [2] 28, 438). Beim Behandeln von 2,6-Dijod-p-Phenolphosphorsäure oder von 2,4,6-Trijodphenol (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 26, 2377) mit CrO_3 (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 37, 336). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Ligroin). Schmelztp.: $177-179^\circ$.

Dijodchinonchlorimid $C_6H_2Cl_2NO = C_6H_2J_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NCl \end{matrix}$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorkalklösung in eine verdünnte, salzsaure Lösung von 2,6-Dijod-p-Aminophenol (R. SEIFERT). — Gelbrothe Flocken. Schmelztp.: 123° .

Nitrochinon $C_6H_3NO_4 = C_6H_3(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Eintragen, bei $20-25^\circ$, von 2,5 g $K_2Cr_2O_7$, gelöst in Wasser, in die, mit H_2SO_4 bis zur Entfärbung versetzte, Lösung von 5 g 2-Nitro-4-Aminophenol in 2,5 l Wasser (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1387). — Goldgelbe Kryställchen (aus warmem Alkohol). Zersetzt sich gegen 206° . Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Aether, Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton. Löslich in Alkalien mit braunvioletter Farbe. Färbt die Haut schwarz.

2,6-Dichlor-3-Nitrochinon $C_6HCl_2NO_4 = C_6HCl_2(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von 8 g Propionsäure-2,4,6-Trichlorphenylester in ein abgekühltes Gemisch aus 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 100 g Vitriolöl (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1171). Man gießt die Lösung in $1\frac{1}{2}$ l Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether und krystallisiert ihn aus $CHCl_3$ um. — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei $219-220^\circ$. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und CS_2 , ziemlich leicht in $CHCl_3$. Giebt an kalte Natronlauge Chlor ab. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Anilin, blutroth und scheidet allmählich bronzeglänzende Flocken eines bei $206-208^\circ$ schmelzenden Anilids ab.

2,6-Dibrom-3-Nitrochinon $C_6HBr_2NO_4 = C_6HBr_2(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g Propionsäure-2,4,6-Tribromphenylester in ein abgekühltes Gemisch aus 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 100 g H_2SO_4 (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1174). — Gelbe, rechtwinkelige Plättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei $244-246^\circ$. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

2,6-Chlorbrom-3-Nitrochinon $C_6HClBrNO_4 = C_6HClBr(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-4,6-Dibromphenolpropionat mit Salpeterschwefelsäure (GARZINO, *B.* 25 [2] 121). — Gelbes Krystallpulver (aus $CHCl_3$). Schmelztp.: $227-228^\circ$.

Dichloranilinochinon $C_{12}H_7Cl_2NO_2 = C_6HCl_2O_2.NH(C_6H_5)$. a. α -3,6-Dichlor-2-Anilinochinon. *B.* Man löst 1 Thl. 2,5-Dichlorchinon in 40 Thln. heißer Essigsäure, lässt etwas erkalten und fügt 0,4—0,5 Thle. konzentrierter Salzsäure und ebenso viel Anilin hinzu. Beim Stehen scheidet sich etwas Dichlordianilinochinon ab, das man abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (NIEMEYER, *A.* 228, 332). $2C_6H_2Cl_2O_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_7Cl_2NO_2 + C_6H_2Cl_2(OH)_2$. — Blaue, glänzende Blättchen. Schmelztp.: 186° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit tief indigoblauer Farbe. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht leicht α -Dichlordianilinochinon.

b. 3,5-Dichlor-2-Anilinochinon. *B.* Aus 2,6-Dichlorchinon und Anilin (NIEMEYER, *A.* 228, 335). — *D.* Wie bei 3,6-Dichlor-2-Anilinochinon. Man verwendet auf 1 Thl. 2,6-Dichlorchinon 15—20 Thle. Alkohol, 0,25 Thle. Anilin und 0,3—0,4 Thle. Salzsäure. — Kleine, blauviolette, metallglänzende Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelztp.: 154° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; fast unlöslich in Wasser und Ligroin. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit tiefblauer Farbe. Liefert mit Anilin Chlordianilinochinon.

3,5,6-Trichloranilinochinon $C_{12}H_4Cl_3NO_2 = C_6Cl_3O_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Trichlorchinon und wenig Anilin in essigsaurer Lösung, in Gegenwart von wenig HCl (NIEMEYER, *A.* 228, 337). — Blaue, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Erwärmen mit Anilin, Dichlordianilinochinon.

Diaminochinon $(NH_2)_2.C_6H_2O_2$. **Tetramethyldiaminochinon** $C_{10}H_{14}N_2O_2 = [N(CH_3)_2].C_6H_2O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chinon oder besser von Chlorchinon (KEHR-

MANN, *B.* 23, 905) mit 10procentiger Dimethylaminlösung (MYLIUS, *B.* 18, 467). $C_6H_5O_2 + 2NH(CH_3)_2 + O_2 = C_{10}H_{14}N_2O_2 + 2H_2O$. — Rothe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 173–174°. Beim Schütteln mit kalter, verdünnter Salzsäure entsteht Dimethylaminoxychinon; beim Erhitzen mit verd. Kali entsteht Dioxychinon.

2,5-Dianilinochinon, Chinonanilid $C_{18}H_{14}N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Hydrochinon und einem braunrothen, in Alkohol löslichen Körper (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178), beim Kochen von Chinon mit Anilin und Alkohol (HOFMANN, *J.* 1863, 415; WICHELHAUS, *B.* 5, 851). $3C_6H_4O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{14}N_2O_2 + 2C_6H_6O_2$ (Hydrochinon). Beim Erwärmen von Chlorechinon mit einer alkoholischen Anilinlösung (NIEMEYER, *A.* 228, 331). Bei längerem Kochen von Azophenin mit Alkohol und H_2SO_4 (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 2618). $C_{30}H_{24}O_4 + 2H_2O = C_{18}H_{14}N_2O_2 + 2C_6H_5.NH_2$. Beim Erhitzen von 2,5-Dioxychinon mit Anilin (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1655). — Rothbraune, fast metallglänzende Schuppen. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich in sehr viel heißem Eisessig oder Anilin und krystallisirt daraus in kleinen, bläulichvioletten Blättchen. Nicht schmelzbar; sublimirt unzersetzt (HEBEBRAND, ZINCKE, *B.* 16, 1556). Löslich in Vitriolöl mit fuchsinothrer Farbe. Wird beim Kochen mit Zinnchlorür reducirt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure, in essigsaurer Lösung und bei Gegenwart von Salpetersäure, entsteht ein in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirender Körper $C_6H(NO_2)_2.NH.C_6H_4(NO_2)_2$, aus welchem Alkalien o- und p-Nitranilin abspalten (HEBEBRAND, ZINCKE).

o-Dinitro-2,5-Dianilinochinon $C_{18}H_{12}N_4O_6 = C_6H_2O_2.(NH.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Bei zwei-stündigem, gelindem Sieden einer Lösung von (3 Thln.) Chinon in Eisessig mit (2,5 Thln.) o-Nitranilin (LEICESTER, *B.* 23, 2794). — Rothe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 305°. Beim Erhitzen mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ entsteht ein Körper, der an der Luft in Chinonhomofluorindin $C_{18}H_{10}N_4O_2$ (s. u.) übergeht.

Chinonhomofluorindin $C_{18}H_{10}N_4O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} C_6O_2 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} C_6H_4$. *B.* Man erhitzt o-Dinitrodianilinochinon mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ auf 100° und kocht die erhaltenen Krystalle mit Wasser aus (LEICESTER, *B.* 23, 2794). — Dunkelgrüne Krystallkörner (aus Holzgeist + Benzol).

o-Nitro-p-Toluidochinon $C_{13}H_{10}N_2O_4 = C_6H_2O_2.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Entsteht, neben Dinitrotoluidochinon, beim Erhitzen von Chinon, gelöst in Eisessig, mit m-Nitro-p-Toluidin (LEICESTER, *B.* 23, 2795). — Rothe Krystallmasse. Zersetzt sich bei 300°. Alkoholisches $(NH_4)_2S$ erzeugt Chinon α -Methylphenazin $C_{13}H_8N_2O_2$.

Chinon α -Methylphenazin $C_{13}H_8N_2O_2 = C_6H_2O_2 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} C_6H_3.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Nitro-p-Toluidochinon mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ auf 100° (LEICESTER, *B.* 23, 2795). — Bronzefarbiges Krystallpulver. Löst sich in heißem Alkohol mit violetter Farbe.

Di-o-Nitrodi-p-Toluidochinon $C_{26}H_{16}N_4O_6 = C_6H_2O_2.(NH.C_6H_3(NO_2).CH_3)_2$. *B.* Siehe o-Nitro-p-Toluidochinon (LEICESTER, *B.* 23, 2795). — Bronzefarbene Blättchen. Zersetzt sich bei 140°. In Alkohol viel schwerer löslich als o-Nitro-p-Toluidochinon.

2,6-Diacetaminochinon $C_{10}H_{10}N_2O_4 = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation von Triacettriaminophenol $OH.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_3$ durch Eisenchlorid, Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (BAMBERGER, *B.* 16, 2402). Beim Einleiten von Luft in eine alkalische Lösung von Tetracetylaminohydrochinon (NIETZKI, PREUSSER, *B.* 19, 2247; 29, 797). — Goldglänzende, dem Jodblei ähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 265–270°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wenig löslich in heißem Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Löslich in Alkalien. Wird von $SnCl_2$ zu Diacetylaminohydrochinon reducirt; erwärmt man längere Zeit mit $SnCl_2$ und konc. HCl, so wird Diaminohydrochinon gebildet.

2,6-Diphtalyldianilinochinon $C_{22}H_{10}N_2O_6 = C_6H_2O_2(N:C_6H_4O_2)_2$. *B.* Beim Auflösen von Pikramintriphalysäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (PIRATTI, *G.* 16, 254). $OH.C_6H_2(N.C_6H_4O_2)_3 + O = C_{22}H_{10}N_2O_6 + C_6H_4(CO)_2.NH$. — Feine, gelbe Nadeln (aus Salpetersäure). Schmelzpt.: 277°. Wenig löslich in Alkohol und Essigäther, etwas leichter in Eisessig und Salpetersäure. Wird von H_2S in Diphtalyldianilinohydrochinon umgewandelt. Liefert, mit Phenylhydrazin, ein bei 173–174° schmelzendes Derivat.

Chlordianilinochinon $C_{18}H_{13}ClN_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.C_6HClO_2$. *a.* α -Verbindung (oder β -Verbindung?). *B.* Entsteht, neben Trichlorhydrochinon, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Trichlorchinon mit Anilin (NEUHÖFFER, SCHULTZ, *B.* 10, 1793; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 181). — Braune, metallglänzende Blättchen. Löslich mit blauer Farbe in Vitriolöl. Wird, beim Kochen mit Zinnchlorürlösung, zu Chlordianilinohydrochinon reducirt.

b. β -Verbindung, 3-Chlor-2,5-Dianilinochinon. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf eine Lösung von 2,6-Dichlorchinon in Alkohol oder Essigsäure (NIMMEYER, *A.* 228, 336). Bei kurzem Erhitzen von 6-Chlor-2,5-Dioxychinon mit alkoholischem Anilin (KEHRMANN, *B.* 23, 899). — Braune, glänzende Schuppen. Schmelzp.: 262°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in heißer Essigsäure. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure, 6-Chlor-2,5-Dioxychinon.

c. β -Verbindung (?). *B.* Beim Aufkochen einer Lösung von 1 Thl. Chlorid-dianilinochinonphenylimid in 10 Thln. rauchender Salzsäure und dem gleichen Volumen Alkohol (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 431). — Kleine Blättchen. Löst sich in Vitriolöl mit grasgrüner Farbe.

6-Chlor-2,5-Diacetaminochinon $C_{10}H_9ClN_2O_4 = C_6HClO_2 \cdot (NH_2C_6H_5)_2$. *B.* Man löst Tetracetyl-2,5-Diaminohydrochinon (Schmelzp.: 255°) in verd. Natronlauge, säuert die Lösung mit HCl an und gießt $FeCl_3$ hinzu (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 491). — Goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 225—226°. Wenig löslich in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol.

Dianilinochinonanil $C_{24}H_{19}N_3O = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_5 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. Chinon mit 20 Thln. Eisessig und 2 Thln. Anilin (ZINCKE, HAGEN, *B.* 18, 787). Entsteht auch bei mehrstündigem Kochen von 2 Thln. Anilin mit 1 Thl. o-Nitrophenol und 10—20 Thln. Essigsäure (von 50 % (O. FISCHER, HEPP, *A.* 262, 247). Durch Erhitzen von Nitroso-m-Oxydiphenylamin $OH.C_6H_4.N(NO).C_6H_5$ mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100° (KÖHLER, *B.* 21, 910; FISCHER, HEPP, *B.* 21, 675; *A.* 262, 249). Beim Erwärmen von 1 Thl. Chinonphenylimid mit 15—20 Thln. Anilin auf 100° (BANDROWSKI, *M.* 9, 415). $3C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N.C_6H_5 \\ \diagdown O \end{matrix} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{24}H_{19}N_3O + 2NH(C_6H_5).C_6H_4$.

OH. Entsteht, neben wenig Anilinosalicylsäure und Azophenin, aus 5-Diazo-2-Oxybenzoesäure und Anilin (DIERBACH, *A.* 273, 118). Beim Erwärmen von Anilin mit H_2O_2 und verd. Essigsäure (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 25, 3574). — Braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 202—203° (Z., H.). Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Beim Behandeln mit Alkoholen und Schwefelsäure entstehen Aether des Anilinoxychinonanilids. Liefert, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, eine in glänzenden rothen Nadeln krystallisierende Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_3$, die bei 191—192° schmilzt, sich in Alkohol und Benzol leicht löst und sich mit Basen verbindet. Bei längerem Erhitzen von Dianilinochinonanil mit Anilin auf 180—200° entsteht Azophenin. Dianilinochinonanil ist eine schwache Base.

Azophenin $C_{30}H_{24}N_4 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_4(N.C_6H_5)_2$ (N:NH:N:NH = 1:2:4:5). *B.* Entsteht, neben Oxyazobenzol und Dianilinochinonanil, beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Anilinacetat auf 100° (KIMICH, *B.* 8, 1028). Wird in größerer Menge erhalten durch 24stündiges Erhitzen von p-Nitrosophenol mit salzsaurem Anilin auf 100° (WITT, THOMAS, *Soc.* 43, 115). Bei 24stündigem Erhitzen von 2 Thln. p-Aminoazobenzol mit 4 Thln. Anilin und 1 Thl. salzsaurem Anilin auf 80—90° (WITT, THOMAS; WITT, *B.* 20, 1539). Beim Erhitzen von Nitrosodiphenylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120—125° (WITT, *B.* 10, 1311). Beim Erhitzen von Chrysoidin mit Anilin auf 100°; durch Erhitzen von Phenylaminoazobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 80—90°; beim Erwärmen von Nitrosodimethylanilin (oder Nitrosodiäthylanilin) mit Anilin und Eisessig auf 80° (WITT, *B.* 20, 1539). Entsteht, neben p-Aminodiphenylamin, beim Erhitzen von Nitrosomethylanilin oder Nitrosoäthylanilin mit salzsaurem Anilin und Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2480). Beim Erwärmen von 100 g p-Nitrosophenylamin $C_6H_4(NO).NH.C_6H_5$ mit 100 g salzsaurem Anilin und 400 g Anilin auf 60—70° (IKUTA, *A.* 243, 285). Bei kurzem Schmelzen von Chinonanilid $(NH.C_6H_5)_2.C_6H_4O_2$ mit Anilin und salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 683). Aus p-Nitrosoanilin $C_6H_4(NO).NH_2$ mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 80—100° (F., H., *B.* 21, 686). Entsteht, neben p-Diphenyldiphenylendiamin, beim Erwärmen von 1 Thl. Diphenyl-p-Azophenylen mit 15—20 Thln. Anilin auf 110° (BANDROWSKI, *M.* 9, 417). $3C_{18}H_{14}N_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{24}N_4 + 2C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen von p-Nitrosodiphenyl-m-Phenylendiamin mit (1 Thl.) salzsaurem Anilin und (2—3 Thln.) Anilin (O. FISCHER, HEPP, *A.* 255, 146). Beim Erhitzen von 1 g p-Nitrosomethyl-o-Anisidin mit 1 g salzsaurem Anilin und 4 g Anilin (BEST, *A.* 255, 180). Beim Erhitzen von Diaminochinondiimid $(NH_2)_2.C_6H_3(NH)_2$ mit Anilin + salzsaurem Anilin auf 120° (F., H., *A.* 256, 258). — *D.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade 100 g p-Nitrosodiphenylamin mit 500 g Anilin und 500 g salzsaurem Anilin. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach einander mit Wasser, verd. Alkohol und absolutem Alkohol gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert (FISCHER, HEPP). — Granatrothe Blätt-

chen. Monokline Nadeln (aus Anilin) (LEHMANN, *J.* 1882. 369). Schmelzp.: 236—237°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Alkalien; löslich in CHCl_3 . Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, die bei 300° plötzlich himmelblau wird. Giebt kein Acetylderivat. Zerfällt, bei 3stündigem Erhitzen auf 360°, in Anilin, Fluorindin $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$ u. s. w. Die Sulfonsäure des Azophenins liefert bei 300° Fluorindinsulfonsäure. Beim Kochen der Lösung in Nitrobenzol mit HgO entsteht Fluorindin. Wird von alkoholischem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bei 140° zu Hydroazophenin $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{N}_5$ reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Sn und HCl , Anilin und p-Phenylendiamin. Beim Behandeln mit einem Gemische aus Sn , HCl und Eisessig entsteht 2.4-Dianilinophenol. Mit konc. HCl entsteht bei 160° u. a. Phenylindulin $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Wird, beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure, in Anilinoxychinonanilidäthyläther (s. Bd. III, S. 347) umgewandelt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Alkohol und H_2SO_4 , in Anilin und Dianilinochinon (s. Bd. III, S. 340).

Chlorazophenin $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{ClN}_4$. *B.* Bei 2—3stündigem Erwärmen auf 70—80° von 2 Thln. p-Chlor-p-Nitrosodiphenylamin (s. Bd. II, S. 340) mit 6 Thln. Anilin und 1,1 Thl. salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 481; IKUTA, *A.* 243, 289). — Glänzende, rothe Blättchen (aus Xylol). Schmelzp.: 230°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Toluol.

Trichlorazophenin $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{N}_4$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. Nitrosodiphenylamin in ein auf 70° erwärmtes Gemisch aus 1 Thl. salzsaurem p-Chloranilin und 5 Thln. p-Chloranilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 677). — Braunrothe Prismen. Schmelzp.: 246°.

Tetrachlorazophenin $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_4$. *B.* Aus p-Chloranilin und p-Nitrosophenol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 678). — Rothe Prismen (aus Xylol). Schmelzp.: 265°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol.

Tetrabromazophenin $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{N}_4$ (?). *B.* Aus p-Bromanilin und salzsaurem Nitrosodiphenylamin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2481; 21, 682; IKUTA, *A.* 243, 85). — Schmelzp.: 243.

Hydrazophenin $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 140° von 2—3 g Azophenin mit 20 cem concentrirtem, alkoholischem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und 10 g Toluol (FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2483). — Nadeln. Schmelzp.: 173—174°. Fast unlöslich in HCl .

Methylazophenin $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.H.N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3)\text{.NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.H}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (1 Thl.) p-Nitrosophenyltolylamin mit (4 Thln.) Anilin und (1 Thl.) Anilinhydrochlorid (REICHOLO, *A.* 255, 166). Man kocht die Schmelze mit verd. Alkohol aus und krystallisirt den Rückstand aus Xylol um. — Rothe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 230°.

Chlordianilinochinonphenylimid $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{O} = (\text{NH.C}_6\text{H}_5)_2\text{.C}_6\text{HCl} \begin{matrix} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \text{N.C}_6\text{H}_5$. *B.*

Beim Eingießeln von (5 Mol.) Anilin in eine bei 60° gesättigte alkoholische Lösung von Trichlorchinonchlorimid (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 428). Man behandelt den erhaltenen Niederschlag mit heissem Alkohol, welcher das mit gebildete Dichlordianilinochinon ungelöst lässt. — Lange, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol; löslich in Aether, Benzol, Eisessig und besonders in CS_2 . Löslich in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe. Wird, von alkoholischer Salzsäure, in Anilin und β -Chlordianilinochinon zerlegt. Leitet man salpetrige Säure in ein Gemenge des Phenylimids und Alkohol, so fallen metallgrüne Blättchen einer äußerst unbeständigen Nitrosoverbindung aus, welche mit kaltem Alkohol das ursprüngliche Phenylimid regeneriren. Kochende, wässrige Natronlauge wirkt auf das Phenylimid nicht ein: mit alkoholischem Natron werden aber rothe, glänzende Nadeln eines Natriumsalzes erhalten, aus welchem Alkohol sofort das Phenylimid wieder ausscheidet.

Dichlordiaminochinon, Chloranilimid $\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2 = (\text{NH}_2)_2\text{.C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$. *B.* Aus Chloranil und alkoholischem Ammoniak (LAURENT, *Berz. Jahrb.* 25, 850). Beim Versetzen einer heißen, alkoholischen Lösung von α -Chloranilsäuredimethyläther (oder -diäthyläther) mit alkoholischem NH_3 (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 371). — *D.* Man trägt allmählich, mit wenig Alkohol angeriebenes, Chloranil in kochendes, alkoholisches Ammoniak ein. Das gefällte Chloranilamid wäscht man mit Alkohol und NH_3 , löst es in kochendem Alkohol, unter Zusatz von etwas Kalilauge, und fällt die Lösung mit verdünnter Salzsäure (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 184). — Feine, rothbraune Krystalle mit metallischem Reflex. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniak. Löslich in alkoholischem Kali mit violetter Farbe; zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Chloranilsäure. Wird von Salzsäure nicht verändert. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Die Lösung wird, auf Zusatz von wenig Wasser, blau und durch mehr Wasser weinroth, indem zugleich Chloranilamid ausfällt. Liefert, beim Kochen mit

konzentrierter Zinnchlorürlösung, Dichlordiaminohydrochinon. Salpetrige Säure, in eine Lösung von Chloranilamid in Vitriolöl geleitet, bewirkt totale Zersetzung. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Chlorpikrin.

3,6-Dichlordianilinochinon, Chloranilanilid $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.C_6Cl_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Chloranil mit Anilin und Alkohol (HESSE, *A.* 114, 306; HOFMANN, *J.* 1863, 415; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 187). Beim Eintragen von Anilin in eine alkoholische Lösung von Trichlorchinonchlorimid (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 431; ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 427). $C_6HCl_3(NCl)O + 3C_6H_5.NH_2 + H_2O = C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 + NH_4Cl + C_6H_5.NH_2.HCl$. Beim Eingießen von Anilin in eine alkoholische Lösung von Trichlorchinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 423). $2C_6HCl_3O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 + C_6HCl_3(OH)_2 + HCl$. Aus 2,5-Dichlorchinon und Anilin (NIEMEYER, *A.* 228, 333). $3C_6H_2Cl_2O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 + 2C_6H_2Cl_2(OH)_2$. — Gelbbraune, metallglänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 285–290°. Sublimirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol, etwas leichter löslich in siedendem Benzol und in siedendem Eisessig. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung auf 100° entsteht eine in Wasser unlösliche Sulfonsäure. Leicht löslich in alkoholischer Kalilösung; beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge entweicht Anilin, und es entsteht das Kaliumsalz einer in Wasser unlöslichen Säure. Liefert, beim Kochen mit konzentrierter Zinnchlorürlösung, Dichlordianilinochinon.

Dichlordiäthoxyanilininochinon $C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_4 = C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Trichlorchinonchlorimid und o-Aminophenetol (SCHMITT, ANDRESEN). $C_6HCl_3(NCl)O + 3NH_2.C_6H_4.OC_2H_5 + H_2O = C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_4 + NH_4Cl + C_6H_5O.C_6H_4.NH_2.HCl$. — Tiefbraune, glänzende Prismen. Schmilzt gegen 200° zum braunen Oel. Löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das Dichlorchinondianilid, nur etwas leichter als dieses. Bleibt, beim Kochen mit Salzsäure, unverändert.

Dianilinonitrochinon $C_{18}H_{13}N_3O_4 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Nitrochinon mit wenig überschüssigem Anilin und Alkohol (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1387). — Stahlblaue Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 260° unter Zersetzung.

3,6-Dinitro-2,5-Diaminochinon $C_6H_4N_4O_6 = (NH_2)_2.C_6(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. salpetersaurem Diiminodiaminobenzol in 15–20 Thle. Vitriolöl bei höchstens +10° (NIETZKI, *B.* 20, 2115). $(NH_2)_2.C_6H_2(NH_2)_2.2HNO_3 = C_6H_4N_4O_6 + 2NH_3$. Man fällt die Lösung durch Eis. — Dunkelgelbe Nadeln. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. Löslich in Vitriolöl, sehr leicht in verdünnter Kalilauge; beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht Nitranilsäure. Wird von $SuCl_2$ zu Tetraminohydrochinon reducirt. — Verbindet sich mit starken Säuren; die Salze werden aber durch Wasser sofort zerlegt.

Chinondi-o Aminobenzoessäure $C_{20}H_{14}N_2O_6 = O_2.C_6H_2(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei 5–6stündigem Kochen von (1½ Mol.) Chinon mit (1 Mol.) o-Aminobenzoessäure und Alkohol (von 50°) (VILLE, ASTRE, *Bl.* [3] 13, 746). — Braunrothe, mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich, in der Hitze, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, kaum löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$, leicht in Alkohol. Liefert ein Dinitrosoderivat. Mit Benzoylchlorid entsteht eine Verbindung $C_{34}H_{23}ClN_2O_8$. — $K_2.C_{20}H_{12}N_2O_6 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

Dinitrosoderivat $C_{20}H_{12}N_2O_8 + H_2O$. *B.* Man trägt $NaNO_2$ in ein auf 40° erwärmtes Gemisch aus 1 Thl. Chinondiaminobenzoessäure, 40 Thln. Eisessig und 20 Thln. Salpetersäure ein (VILLE, ASTRE). Man fällt durch Wasser. — Dunkelroth. Schäumt gegen 180°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Benzoylchloriderivat $C_{34}H_{23}ClN_2O_8 = (OC_7H_5O)_2.C_6HCl(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Chinondiaminobenzoessäure mit Benzoylchlorid (VILLE, ASTRE). — Ocherfarben; amorph. Unlöslich in Wasser und Ligroïn; sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Verbindung $C_{27}H_{19}N_3O_7 = O.C_6H_2 \begin{matrix} \diagup N.C_6H_4.CO_2H \\ \diagdown (NH.C_6H_4.CO_2H)_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Chinondiaminobenzoessäure, beim Kochen von (1,5 Mol.) Chinon mit (1 Mol.) o-Aminobenzoessäure und Eisessig (VILLE, ASTRE, *Bl.* [3] 13, 748). Man filtrirt von der Chinondiaminobenzoessäure ab und engt das Filtrat ein. — Schwarz. Schmilzt gegen 145° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Triaminochinon $(NH_2)_3.C_6HO_2$ s. Pentaaminobenzol $C_6H_{11}N_6$.

Chinon und Phenole. Phenoquinon $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2.2C_6H_5O$. *B.* Durch direkte Vereinigung von Phenol mit Chinon; beim Kochen von Phenol mit einer Lösung von CrO_3 (WICHELHAUS, *B.* 5, 248, 846). — *D.* Man löst 1 Thl. Chinon und 2 Thle.

Phenol in kochendem Lignoïn (NIETZKI, *A.* 215, 134; HESSE, *A.* 200, 251). — Prächtige, rothe Nadeln mit grünem Reflex. Schmelzp.: 71°. Sehr flüchtig. Löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Lignoïn (Unterschied von Chinon und Chinhydron). Wird von kalter Chromsäurelösung nicht verändert. Mit Brom entsteht Dibromphenol, mit schwefliger Säure: Hydrochinon. Die rothen Krystalle färben sich, auf Zusatz von Kali, blau.

Phenochinon $C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O = (OH)_2.C_6H_4(OC_6H_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Eintragen einer Lösung von 1,7 g Chinon in absol. Aether in Natriumphenolatlösung (0,5 g Na gelöst in 2,5 g Phenol und 150 ccm absol. Aether) (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 14). Durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Phenochinon und Natriumphenolat oder β -Naphtholnatrium (J., O.). — Schwarzblaues, amorphes, hygroskopisches Pulver. Unbeständig.

Hexabromphenochinon $C_{12}H_4Br_6O_2$ s. Bd. II, S. 675.

Thiophenolechinon $C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_5(SH)$. Bronzefarbiger Niederschlag, erhalten durch Vermischen der Lösungen der Komponenten in Lignoïn (TRÖGER, EGGER, *J. pr.* [2] 53, 482). Unlöslich in kaltem Lignoïn; löst sich in Alkohol unter Zersetzung.

Chinon- β -Dinaphtylhemiacetal $C_{26}H_{20}O_4 = C_6H_4(OH, C_{10}H_7O)_2$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von Chinon und β -Naphthol in Benzol (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 19). — Braune, bronzeglänzende, dünne Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 82°. Schwer löslich in Lignoïn, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Na_2 \cdot C_{26}H_{18}O_4$. Blaugrün.

Resoreinchinon $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. *B.* Beim Vermischen (gleicher Moleküle) Chinon und Resorcin in heißer Benzollösung (NIETZKI, *A.* 215, 136). — Fast schwarze, im durchfallenden Lichte granatrothe Nadeln mit grünem Flächenschimmer. Schmilzt gegen 90°, nicht ohne Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, weniger leicht in kaltem Benzol und noch weniger in Lignoïn.

Chinhydron, grünes Hydrochinon $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. *B.* Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon; durch partielle Reduktion von Chinon oder vorsichtige Oxydation (am besten mit Eisenchloridlösung) von Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 153; LIEBERMANN, *B.* 10, 1615; NIETZKI, *A.* 215, 130; HESSE, *A.* 200, 248; WICHELHAUS, *B.* 12, 1500). — Grüne, metallglänzende, lange Prismen. Im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbt. Schmelzp.: 171° (KLINGER, STANDKE, *B.* 24, 1341). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 204. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in sich verflüchtigendes Chinon und Hydrochinon. Leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe. Unlöslich in Lignoïn; äußerst schwer löslich in kochendem Chloroform. Erhitzt man Chinhydron mit Benzol im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so entsteht eine gelbe Lösung, die, beim Erkalten, zunächst farbloses Hydrochinon ausscheidet. Erst beim Erkalten wandelt sich alles Hydrochinon in Chinhydron um (LIEBERMANN). Löst sich in NH_3 mit grüner Farbe. Wird von Reduktionsmitteln in Hydrochinon übergeführt. Scheidet, aus ammoniakalischer Silberlösung, sofort Silber aus. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Chinhydron und $CHCl_3$ entstehen Hydrochinon und Chlorhydrochinon (CLARK, *Am.* 14, 574). 1 Mol. Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$ liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, 1 Mol. Hydrochinondiacetat $C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$ (HESSE).

Chinhydrondimethyläther $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2(OH.C_6H_4.OCH_3)_2$. *B.* Beim Zusammenbringen von Hydrochinonmethyläther $OH.C_6H_4.OCH_3$ und Chinon, gelöst in Lignoïn (WICHELHAUS, *B.* 12, 1501; HESSE, *A.* 200, 254). — Grünlichschwarze Prismen, metallglänzend, im durchfallenden Lichte braunroth. Löst sich in warmem Wasser, unter Zersetzung, bei der Reduktion mit schwefliger Säure, auf 1 Mol. Hydrochinon 1 Mol. Hydrochinonmethyläther.

Hydrochinondimethyl- und -diäthyläther sind ohne Wirkung auf Chinon (W.).

Chlorderivate des Chinhydrons. Dieselben können nicht durch Vereinigen von Chinon mit gechlortem Hydrochinon oder von Hydrochinon mit gechlortem Chinon ($C_6HCl_3O_2$, $C_6Cl_4O_2$) dargestellt werden. In allen diesen Fällen entsteht Chinhydron (WICHELHAUS, *B.* 12, 1503).

Chlorechinhydron $C_{12}H_6ClO_4$. a. Chinonechlorhydrochinon $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_3Cl(OH)_2$. *B.* Bronzefarbene Nadeln, erhalten durch Vermischen der Lösung der beiden Komponenten in $CHCl_3$ (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1316). — Schmelzp.: 145°. — Kocht man ein Gemenge von Chinon und Chlorhydrochinon mit Wasser, so entstehen Chinhydron und Dichlorechinhydron.

b. Chlorchinonhydrochinon $C_6H_3ClO_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—133° (LING, BAKER). Zerfällt, beim Kochen mit Lignoïn, in Chinhydron und Dichlorechinhydron.

Dichlorechinhydron $C_{12}H_8Cl_2O_4 + H_2O = C_6H_8ClO_2 \cdot C_6H_8Cl(OH)_2 + H_2O$. *B.* Durch Oxydation von Chlorhydrochinon mit Eisenchlorid (WÖHLER, *A.* 51, 156). Durch Vereinigung von Chlorechinon mit Chlorhydrochinon; bildet sich auch als erstes Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Chinon (STAEDELER, *A.* 69, 308). — Violette, grünlänzende, prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei $70-72^\circ$ und, nach dem Entwässern über H_2SO_4 , bei $93-94^\circ$ (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1319).

Tetrachlorechinhydron $C_{12}H_6Cl_4O_4 = C_6H_2Cl_2O_2 \cdot C_6H_2Cl_2(OH)_2$. a. 2,6-Derivat. *B.* Man kocht 0,5 g 2,6-Dichlorhydrochinon mit 2 g 2,6-Dichlorechinon, 80 ccm Benzol und 150 ccm Ligroin (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1321). — Lange, braune, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 135° . Sehr leicht löslich in Benzol. Wird durch Alkohol zerlegt.

b. 2,5-Derivat $C_{12}H_6Cl_4O_4 + 2H_2O$. *B.* Durch Digestion von 2,5-Dichlorechinon mit einer Lösung von 2,5-Dichlorhydrochinon; aus 2,5-Dichlorhydrochinon und Eisenchlorid (STAEDELER, *A.* 69, 314). — Kleine, dunkelviolette Prismen oder lange, platte, schwarzgrüne Nadeln. Verliert, über Schwefelsäure, das Wasser und wird gelb. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in Alkohol oder Aether mit gelber Farbe. Bei 70° entweicht das Krystallwasser; die entwässerte Verbindung schmilzt bei $140-145^\circ$ (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1320).

Hexachlorechinhydron $C_{12}H_4Cl_6O_4$. *B.* Beim Ueberleiten von Chlor über Chinon (WOSKRESENSKY, *J. pr.* 18, 419). Beim Behandeln von Trichlorhydrochinon mit Silberlösung oder mit Eisenchlorid (STAEDELER, *A.* 69, 321). — Gelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und in kochendem Weingeist.

Durch Vermischen von Trichlorechinon mit Trichlorhydrochinon (und Wasser) entsteht ein bei $115-117^\circ$ schmelzendes Hexachlorechinhydron $C_{12}H_4Cl_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1323).

Bei der Einwirkung einer ungenügenden Menge kalter Salpetersäure auf Trichlorhydrochinon erhielt GRAEBE (*A.* 146, 27) lange, schwarze Nadeln, die er für Hexachlorechinhydron ansah.

Oktochlorchinhydron $C_{12}H_2Cl_8O_4$ (?). *B.* Beim Behandeln von Tetrachlorhydrochinon mit Eisenchlorid, verdünnter Salpetersäure oder Silberlösung erhielt STAEDELER (*A.* 69, 329) gelbe, rhomische Tafeln, vielleicht $C_{12}H_2Cl_8O_4$.

Dibromchinhydron $C_{12}H_8Br_2O_4 = C_6H_8BrO_2 \cdot C_6H_8Br(OH)_2$. *B.* Aus Bromhydrochinon und $FeCl_3$ (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1325). — Bronzeglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 98° .

2,5-Tetrabromchinhydron $C_{12}H_6Br_4O_4 + 2H_2O = C_6H_4Br_2O_2 \cdot C_6H_2Br_2(OH)_2 + 2H_2O$. Dunkelviolette Nadeln, die gegen 95° hellgelb werden und bei $145-150^\circ$ schmelzen (LING, BAKER).

2,5-Dichlordibromchinhydron $C_{12}H_6Cl_2Br_2O_4$. a. 2,5-Dichlorechinonderivat $C_6H_2Cl_2O_2 \cdot C_6H_2Br_2(OH)_2 + H_2O$. *B.* Aus 2,5-Dichlorechinon und 2,5-Dibromhydrochinon (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1326). — Blauschwarze Nadeln. Schmelzp.: $130-135^\circ$.

b. 2,5-Dibromchinonderivat $C_6H_4Br_2O_2 \cdot C_6H_2Cl_2(OH)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus 2,5-Dibromchinon und 2,5-Dichlorhydrochinon (LING, BAKER). — Blauschwarze Nadeln. Schmelzpunkt: $135-143^\circ$.

Isovalerylechinhydron $C_{17}H_{18}O_5 = C_6H_4O_2 \cdot C_6H_8(C_5H_9O)(OH)_2$. *B.* Beim Stehen von Chinon mit Isovaleraldehyd, im Rohr, im direkten Sonnenlicht (KLINGER, STANDKE, *B.* 24, 1344). — Rothe Tafeln mit metallisch-grünem Reflex aus verd. Alkohol. Schmelzpunkt: 103° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. SO_2 erzeugt Hydrochinon und das Dioxyketon $C_4H_8CO \cdot C_6H_8(OH)_2$.

Oxyechinhydron $C_{12}H_{10}O_6$ s. Bd. II, S. 1018.

Purpurogallin, Pyrogallochin $C_{18}H_{14}O_9 = OH \cdot C_6H_8 \begin{matrix} < O \cdot O \cdot C_6H_8(OH)_2 \\ > O \cdot O \cdot C_6H_8(OH)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von Pyrogallol mit Silberlösung oder mit angesäuerter Chamäleonlösung (GIRARD, *Z.* 1870, 86), mit Chromsäurelösung (WICHELHAUS, *B.* 5, 848), mit Platinschwartz (CLERMONT, CHAUTARD, *J.* 1882, 683); beim Stehen einer mit Gummi arabicum (oder Speichel, Malzauszug . . .) versetzten, wässrigen Pyrogallollösung an der Luft (STRUVE, *A.* 163, 162; CLERMONT, CHAUTARD, *J.* 1882, 684) und ebenso bei Gegenwart von Natriumphosphat (LOEW, *J. pr.* [2] 15, 322). Beim Vermischen der concentrirten, wässrigen Lösungen von Pyrogallol und Chinon (WICHELHAUS, *B.* 5, 847; NIETZKI, STEINMANN, *B.* 20, 1278). Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Gallussäure mit KNO_3 (?) (HOOKER, *B.* 20, 3260). — *D.* Man trägt in eine, mit Essigsäure, angesäuerte Pyrogallollösung, unter Abkühlung, $NaNO_2$ ein, solange noch NO entweicht, und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (N., St.). Man vermischt die Lösung von 20 g Pyrogallol in 330 ccm Wasser mit der Lösung von 87 g rothem Blutlaugensalz in 330 ccm Wasser

(HOOKER). — Rothe Nadeln. Schmilzt über 220°. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol und noch mehr in Aether oder Chloroform. Sublimirt nicht unzersetzt in granatrothen Nadeln. Reducirt Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe, in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien (besonders in NH_3) mit intensiv blauer Farbe. Die ammoniakalische Lösung wird bald grünlich und dann dunkelgelb (charakteristische Reaction). Bei Gegenwart von Spuren Pyrogallol löst sich Pyrogallochinon in Ammoniak mit bräunlicher Farbe (STRUBE). Kalk- oder Barytwasser färben eine Pyrogallochinonlösung vorübergehend violettblau. Die Lösung des Purpurogallins in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz einer Spur salpetriger Säure, intensiv violett (H.). Diese charakteristische Färbung verschwindet bald. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphtalin.

Nach CLERMONT und CHAUTARD (*J.* 1882, 682) kommt dem Purpurogallin die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_9$ zu. Durch Erhitzen mit Vitriolöl erhält man daraus die Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$, welche in laugen, braunen Nadeln krystallisirt und sich mit NH_3 violett, mit Kali blau färbt. Von HJ wird Purpurogallin in Kohlenwasserstoffe ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$)_x umgewandelt, von denen einer bei 195°, der andere oberhalb 360° siedet. — $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_9$. Prismatische, zerfließliche Nadeln. Unlöslich in Lösungsmitteln, außer in Wasser. — $\text{Ba}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_9$. Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Tetraacetylderivat $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_{13} = \text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$. *D.* Aus Purpurogallin und Essigsäureanhydrid (CLERMONT, CHAUTARD, *J.* 1882, 683; NIETZKI, STEINMANN, *B.* 20, 1279). — Goldglänzende Nadeln. Schmelzpt.: 186°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien u. s. w.

Tetrabrompurpurogallin $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_9$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Purpurogallinlösung mit Brom (CLERMONT, CHAUTARD, *J.* 1882, 683). — Hellrothe Nadeln. Schmelzpt.: 202–204°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, außer in Wasser.

Chinon und Aminophenole (ZINCKE, HEBEBRAND, *A.* 226, 60). *o*-Aminophenole reduciren das Chinon zu Hydrochinon und werden dabei zugleich selbst oxydirt und in Basen verwandelt. Auch *m*- und *p*-Aminophenole bewirken Reduktion des Chinons zu Hydrochinon, liefern aber gleichzeitig Verbindungen mit dem Chinon.



Die Reaction verläuft also ganz wie bei der Einwirkung von primären Basen (Anilin) auf Chinon. Ebenso verhält sich der Methyläther des *o*-Aminophenols, während Acetaminophenol $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ auf Chinon ohne Wirkung ist.



Bei der Oxydation des *o*-Aminophenols durch Chinon sind demnach sowohl das Amid als das Hydroxyl des Aminophenols theilhaftig. Aminothymol wird von Chinon glatt zu Thymochinon oxydirt

Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$. *B.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Behandeln von Chinon mit *o*-Aminophenolmethyläther (Z., H., *A.* 226, 69). — Rothviolette Nadeln. Schmelzpt.: 230°. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Indifferent.

Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 = (\text{OH}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$. *B.* Beim Vermischen der heißen, wässrigen Lösungen von Chinon und salzsaurem *p*-Aminophenol (Z., H., *A.* 226, 70). Der erhaltene Niederschlag wird mit heißem Alkohol gewaschen, in heißem Alkohol und etwas Natronlauge gelöst und durch Essigsäure gefällt. — Violettbraune, glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 290°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in verdünnten Alkalien.

Chinon und Aminokresole. *a.* **Verbindung** $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ (?). *B.* Aus 3-Amino-*o*-Kresol und Chinon (Z., H., *A.* 226, 73). — Rother, krystallinischer Niederschlag. Schmelzpt.: 283–285°. Fast unlöslich in Alkohol.

Diacetylderivat $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6 = \text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Rothgelbe Nadelchen (aus Eisessig) (Z., H., *A.* 226, 73).

b. **Verbindung** $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NH}\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$. *B.* Aus 3-Amino-*p*-Kresol und Chinon (Z., H., *A.* 226, 72). — Schwarz. Löslich in Alkohol und in Alkalien.

Chinon und Dioxybenzophenon. **Verbindung** $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$. *B.* Entsteht, neben Chinhydron, wenn man (5 g) Chinon und (10 ccm) Benzaldehyd, im Rohr, dem direkten Sonnenlicht aussetzt (KLINGER, STANDKE, *B.* 24, 1341). — Schwarze Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 116–117°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, dabei aber in seine Componenten zerfallend.

Oxychinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3 = \text{OH}\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$. **Methyläther** $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{O}\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$. *B.* Beim Eintröpfeln der Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem *o*-Anisidin in ein Gemisch aus 7 Thln.

$K_2Cr_2O_7$, 15 Thln. H_2SO_4 und 50 Thln. Wasser (MÜHLHÄUSER, A. 207, 251; WILL, B. 21, 605). Man lässt 24 Stunden stehen und schüttelt dann mit Aether aus. Beim Behandeln von salzsaurem p-Aminoresorcin dimethyläther mit Chromsäuregemisch bei 0° (BESCHOLD, B. 22, 2381). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 140°. Riecht nach Chinon. Sublimirt bei 80–90° in langen Nadeln. Riecht nach Gewürznelken. Sehr schwer löslich in Ligroin. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser, sehr leicht in Alkalien.

Dioxim $C_7H_8N_2O_8 = CH_3O.C_6H_3(N.OH)_2$. B. Aus (2 Thln.) p-Nitrosoanisidin $CH_3O.C_6H_3(NO).NH_2$ und (1 Thl.) salzsaurem Hydroxylamin, beide gelöst in Alkohol (BEST, A. 255, 187). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250°. Löslich in Aether. Rothcs Blutlaugensalz oxydirt zu p-Dinitrosoanisol.

Aethyläther $C_8H_8O_3 = C_2H_5O.C_6H_3O_2$. B. Beim Eintröpfeln einer Lösung von je 1 g salzsaurem Aminoresorcin diäthyläther in 10 ccm Wasser in, auf 10–20° gehaltenes, Chromsäuregemisch (WILL, PUKALL, B. 20, 1132). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Sublimirt in langen, gelben, glänzenden Nadeln. Schmelzpt.: 117°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mäsig löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von SO_2 zu Oxyhydrochinonäthyläther reducirt.

Trichloroxychinon $C_6HCl_3O_3$. B. Beim Kochen von 2,5,6-Trichlorcyclo-1,5-Hexadienpental (1,3,3,4,4)-1,3,3,4-Tetramethyläther $(CH_3O)_4.C_6Cl_3.OH$ mit Eisessig und etwas konc. HCl (ZINCKE, SCHAUM, B. 27, 556). Beim Versetzen einer eisessigsaurcn Lösung von Trichlor-4-Oxychinon (1,2)-Methyläther (S. 327) mit konc. HCl (Z., SCH.). — Gelbe Krystalle. Schmelzpt.: 194°. Krystallisirt, aus eisessighaltigem Aether, in labilen, orangerothern Prismen, die beim Erwärmen rasch in die gelben Krystalle übergehen. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Aether und Benzol. Löst sich mit tiefvioletter Farbe in Wasser; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Mineralsäuren. Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht Chloranilsäure.

Tribromoxychinon $C_6HBr_3O_3$ s. Bd. II, S. 1017.

2-Dimethylamino-5-Oxychinon $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_2O_2.N(CH_3)_2$. B. Beim Schütteln von Tetramethyldiaminochinon mit kalter verd. Salzsäure (KEHRMANN, B. 23, 906). — Rothe Krystalle.

2,5-Anilinooxychinon $C_{12}H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NH.C_6H_5).O_2$. B. Beim Erwärmen von Anilinooxychinonanilid mit sehr verd. Kalilauge, bis die anfangs dunkelrothe Lösung heller geworden ist (ZINCKE, HAGEN, B. 18, 788). $OH.C_6H_2(NH.C_6H_5) \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} C_6H_5 + H_2O = NH_2.C_6H_5 + C_{12}H_9NO_3$. Man fällt die Lösung durch HCl. — Blauer, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit braunrother Farbe. Beim Erwärmen mit sehr verd. Kali entsteht 2,5-Dioxychinon.

Chlor-p-Anilinooxychinon, Chlor-p-Dioxychinonanilid (?) $C_{12}H_8ClNO_3 = OH.C_6HCl(NH.C_6H_5).O_2 = (OH)_2.C_6HCl(N.C_6H_5).O$. B. Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Kaliumchlor-p-Anilinochinonanilid mit ganz verd. Kali (KEHRMANN, B. 23, 901). Man fällt die hellroth gewordene Lösung durch HCl. — Kleine, blauschillernde Nadeln (aus Alkohol). Beim Kochen mit Kali entsteht 6-Chlor-2,5-Dioxychinon.

p-Anilinooxychinonanilid $C_{18}H_{14}N_2O_2 = OH.C_6H_2(NH.C_6H_5) \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} C_6H_5$. B. Durch Behandeln der Aether dieses Körpers (s. u.) mit ganz verdünntem, alkoholischem Kali (ZINCKE, HAGEN, B. 18, 788). — Kleine, metallglänzende Schuppen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure. Wird von wässriger Kalilauge in Anilin und Anilinooxychinon zerlegt. Beim Erwärmen mit sehr verd. Kali entsteht 2,5-Dioxychinon.

Methyläther $C_{19}H_{16}N_2O_2 = C_{18}H_{13}N_2O_2.CH_3$. B. Beim Erwärmen von Dianilinochinonanilid mit 3 Thln. Holzgeist und 1 Thl. Vitriolöl (ZINCKE, HAGEN, B. 18, 788). Man verdünnt mit Wasser und fällt mit NH_3 aus. Bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. Azophenin mit 50 Thln. Holzgeist und 5 Thln. Schwefelsäure (von 60° B.) (O. FISCHER, HEPP, B. 21, 677). — Grofse, braunrothe Blätter. Schmelzpt.: 188–189° (Z., H.); 194° (F., H.). Wird durch Erwärmen mit verdünntem, alkoholischem Kali in Holzgeist und Anilinooxychinonanilid gespalten. Die Salze sind meist blau und sehr löslich.

Aethyläther $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_{18}H_{13}N_2O_2.C_2H_5$. B. Wie der Methyläther (ZINCKE, HAGEN; FISCHER, HEPP). — Rothe Blätter oder Prismen. Schmelzpt.: 134° (Z., H.); 137° (F., H.).

Isobutyläther $C_{22}H_{22}N_2O_2 = C_{18}H_{18}N_2O_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Feine, rothe Nadelchen. Schmelzp.: 138° (ZINCKE, HAGEN).

Chlor-p-Anilinoxychinonanilid $C_{18}H_{13}ClN_2O_2 = O \cdot C_6HCl(OH)(N \cdot C_6H_5) \cdot NH(C_6H_5)$. B. Bei 5 Minuten langem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) 6-Chlor-2,5-Dioxychinon in Eisessig mit (2 Mol.) Anilinetat (KEHRMANN, B. 23, 900). — Schwarzgrüne Nadeln mit blauem Reflex. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 240° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Benzol. Die smaragdgrüne Lösung in Vitriolöl wird durch Zusatz von wenig Wasser blau. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit ganz verd. Kalilauge entsteht Dioxychinonanilid.

6-Chlor-2,5-Dimethyldiamino-3-Oxychinonäthyläther $C_{16}H_{13}ClN_2O_3 = C_9H_6O \cdot C_6ClO_2(NH \cdot CH_3)_2$. B. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von β -Dichlordioxychinondiäthyläther ($C_9H_6O_2 \cdot C_6Cl_2O_2$) mit einem geringen Ueberschuss von Methylamin (KEHRMANN, J. pr. [2] 43, 264). — Bräunlichgrüne Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210° . Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

3-Chlor-2,5-Tetramethyldiamino-6-Oxychinonäthyläther $C_{12}H_{17}ClN_2O_3 = [N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6ClO_2 \cdot OC_2H_5$. B. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von β -Dichlordioxychinondiäthyläther mit einem geringen Ueberschuss von Dimethylamin (KEHRMANN, J. pr. [2] 43, 264). — Lange, dunkelbraungrüne Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzpunkt: $90-91^\circ$. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Chlordianilinoxychinonäthyläther $C_{20}H_{17}ClN_2O_3 = C_9H_6O \cdot C_6ClO_2(NH \cdot C_6H_5)_2$. B. Man lässt eine alkoholische Lösung von β -Dichlordioxychinondiäthyläther $1/2$ Stunde lang mit (1 Thl.) Anilin stehen, saugt von dem ausgeschiedenen Chloranilinanilid ab und kocht das Filtrat $1/2$ Stunde lang mit Anilin (KEHRMANN, J. pr. [2] 43, 261). Den ausgeschiedenen Niederschlag kocht man mit Benzol aus und verdunstet die abfiltrirte Lösung. — Lange, stahlblaue Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: $232-233^\circ$. Sublimirt z. Thl. unzerlegt. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol. Unlöslich in wässerigem Kali, löslich in alkoholischem. Die Lösung in Vitriolöl ist violett.

Acetaminooxychinon s. Bd. II, S. 948.

Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (?). B. Beim Kochen von Tannin mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25), bis die Lösung, beim Uebersättigen mit Essigsäure, keine Gallussäure mehr abscheidet. Man übersättigt die Lösung mit Essigsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Das in Alkohol Unlösliche wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure versetzt und mit Bleizucker gefällt. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag $3Pb(C_6H_5O_2)_2 + 2Pb(OH)_2$ (BÜCHNER, A. 53, 373).

Auch bei der Oxydation der alkoholischen Lösungen von Salicylaldehyd (PIRIA, A. 39, 167) oder Chinon (WOSKRESENSKY, J. pr. 34, 251), an der Luft, entstehen schwarze Säuren von der Formel $C_6H_4O_3$ („Melansäure“).

2,5-Dioxychinon $C_6H_4O_4 = (OH)_2 \cdot C_6H_2O_2$. B. Beim Kochen des Natriumsalzes der Dioxychinonterephthalsäure mit HCl (Löwy, B. 19, 2387). $C_8H_4O_8 = C_6H_4O_4 + 2CO_2$. Bei der Oxydation von 1,2,4,5-Tetraoxybenzol durch Eisenchlorid (Löwy). Beim Erwärmen auf 70° von (1 Thl.) Diiminoresein mit (10 Thln.) Kalilauge (von 10%) (NIETZKI, SCHMIDT, B. 21, 2374). $(OH)_2 \cdot C_6H_2(NH)_2 + 2H_2O = 2NH_3 + C_6H_4O_4$. Man erwärmt, bis eine Probe durch Salzsäure gelb gefärbt wird, und füllt dann durch Natronlauge das Natriumsalz des Dioxychinons. Man reinigt das Salz durch Lösen in möglichst wenig Wasser von höchstens 80° und Füllen durch Natronlauge (N. Sch., B. 22, 1654). Beim Erwärmen von Anilinoxychinonanilid oder Anilinoxychinon mit ganz verd. Kalilauge; beim Erhitzen von Dianilinochinon oder besser von Chlordianilinochinon mit einem Gemisch aus (3 Thln.) Vitriolöl und (2 Thln.) Alkohol (KEHRMANN, B. 23, 903). — D. Durch Erwärmen von p-Tetramethyldiaminochinon mit verd. Kali (K.). — Dunkelgelbe, gezackte Nadeln (aus Essigäther). Nicht schmelzbar. Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther. Wird, durch Kochen mit Wasser, zersetzt. Liefert, mit $SnCl_2$ (und Salzsäure), Tetraoxybenzol. Mit Brom und Natronlauge entsteht Bromanisäure. Wird durch rauchende Salpetersäure zu Nitranilsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Anilin wird Dianilinochinon $C_{18}H_{14}N_2O_2$ gebildet. Verbindet sich nicht mit Phenylcarbonimid. Mit Hydroxylamin entsteht ein Dioxim. Verbindet sich mit ω -Phenylendiamin zu Dioxyphenazin $C_{19}H_{14}N_2O_2$. Starke Säure. Die Salze werden durch Essigsäure nicht zerlegt. — $Na_2 \cdot C_6H_2O_4$. Lange, dunkelrothe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und in Natronlauge. — $Ba \cdot A + H_2O$ (bei 100°). Fast schwarze, blauschillernde Nadeln.

Dioxim $C_6H_6N_2O_4 = (OH)_2 \cdot C_6H_2(N \cdot OH)_2$. B. Bei mehrtägigem Stehen von 2,5-Dioxychinon mit angesauerter Hydroxylaminlösung (NIETZKI, SCHMIDT, B. 21, 2377). —

Silberglänzende Blättchen. Wird durch konc. Salzsäure violett gefärbt. Löslich in Alkalien.

Dimethyläther $C_8H_8O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation von Propylpyrogalloldimethyläther $C_6H_3(C_2H_5)(OH)(OCH_3)_2$ oder von Pyrogalloldimethylätheracetat $C_6H_3(OCH_3)_2(C_2H_5O_2)$ (HOFMANN, *B.* 11, 332). Beim Uebergießen von Pyrogalloltrimethyläther mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,205) (WILL, *B.* 21, 608). Man kocht die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol aus. Aus 2,5-Diaminohydrochinondimethyläther und $FeCl_3$ (NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1216). Bei der Oxydation von 2 g Phloroglucintrimethyläther, gelöst in 40 ccm Eisessig, mit 5 g CrO_3 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 26, 786). — Dicke, goldglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 249°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. Geht, durch Reduktion, in den Aether $(OH)_2.C_6H_2(OCH_3)_2$ (Schmelzp.: 158°) über.

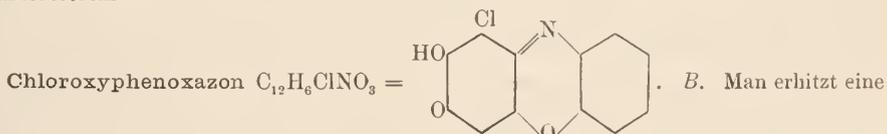
Dibromdimethyläther $C_8H_6Br_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6Br_2O_2$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 175° (HOFMANN; WILL).

Diäthyläther $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_2O_2(OC_2H_5)_2$. *E.* Aus 2,5-Diaminohydrochinondiäthyläther und $FeCl_3$ (NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1213). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 183°.

Dioxim $C_{10}H_{14}N_2O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_2(N.OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt oberhalb 300° (NIETZKI, RECHBERG). Unlöslich in Alkohol u. s. w. Wird von $SnCl_2$ und Salzsäure zu 2,5-Diaminohydrochinondiäthyläther reducirt.

6-Chlor-2,5-Dioxychinon $C_6H_3ClO_4 = (OH)_2.C_6HClO_2$. *B.* Beim Erwärmen bis nahe zum Sieden von Chlordioxychinondiimid (S. 334) mit Kalilauge (von 20%) (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 484). $C_6H_5ClN_2O_2 + 2H_2O = C_6H_3ClO_4 + 2NH_3$. Man fällt mit HCl. Entsteht auch beim Erwärmen von 2,6-Dichlorchinon mit Kali (K., T.). Beim Erwärmen von Chloraminooxychinonimid (s. Bd. II, S. 930) mit verd. Kalilauge (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 497). $C_6H_5ClN_2O_2 + 2H_2O = C_6H_3ClO_4 + 2NH_3$. — Gelbrothe Blätter. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 240°. Ziemlich löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chlor in Chloranilsäure übergeführt. Liefert mit Anilin, gelöst in Alkohol, Chlor-p-Dianilinochinon; beim Kochen mit Anilin und Eisessig entsteht Chlor-p-Anilinoxychinonanilid. Liefert, mit o-Aminophenol, Chloroxyphenoxazon $C_{12}H_6ClNO_3$. Mit Benzoyl-o-Phenylendiamin entsteht die Verbindung $C_{19}H_{13}ClN_2O_4$.

Dioxim $C_6H_5ClN_2O_4 = (OH)_2.C_6HCl(N.OH)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Chlordioxychinon mit salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 41, 89). — Krystallkörner. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w.; löslich in Natronlauge. Wird von konc. HNO_3 zu Chlordinitroresorcin und dann zu Styphninsäure oxydirt. Mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht Chlordiaminoresorcin.



mit HCl angesäuerte Lösung von 2,5 g 6-Chlor-2,5-Dioxychinonkalium mit einer wässrigen Lösung von mindestens 7,5 g o-Aminophenolhydrochlorid (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 26, 2376). — Gelbgrüne Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 235°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol. Löst sich in Soda.

Acetat $C_{14}H_8ClNO_4 = C_{12}H_6ClNO_3(C_2H_3O)$. Braunrothe Nadelchen mit grünem Reflex (aus Alkohol). Schmilzt gegen 200°, unter Zersetzung (K., M.).

Chlordiphenoxychinon $C_{18}H_{11}ClO_4 = C_6HClO_2(OC_6H_5)_2$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen von 5 g Trichlorchinon, vertheilt in Wasser, mit 8 g Phenol und 2,7 g KOH (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 655). — Lange, orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 169–170°. Unlöslich in Aether und Ligroin; schwer löslich in Alkohol und CS_2 .

3,6-Dichlor-2,5-Dioxychinon, Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4 + 2H_2O = (OH)_2.C_6Cl_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Chloranil in verdünnter Kalilauge (ERDMANN, *A.* 48, 315). $C_6Cl_4O_2 + 4KOH = C_6Cl_2O_2.K_2 + 2KCl + 2H_2O$. Bei der Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon (GRAEBE, *A.* 146, 24). $2C_6HCl_3O_2 + 3KOH = C_6Cl_2O_2.K_2 + KCl + C_6H_3Cl_3O_2 + H_2O$. — *D.* Man befeuchtet 10 g Chloranil mit Alkohol, giebt eine auf 70–80° erwärmte Lösung von 9 g NaOH in 210 Thln. Wasser hinzu und setzt,

nach 2 Stunden, 20 g Kochsalz hinzu. Man löst das, mit Kochsalzlösung (von 10%) gewaschene, Salz in siedendem Wasser und gießt Salzsäure hinzu (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 14; GRAEBE, *A.* 263, 24). Die Konstitution der Chloranilsäure ergibt sich daraus, dass aus 2,6-Dichlor-3,5-Dibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$ (und Kali) dieselbe Chlorbromanilsäure entsteht wie aus 2,5-Dichlor-3,6-Dibromchinon (und Kali). Damit ist die Konstitution dieser Chlorbromanilsäure festgestellt und die analoge Lagerung der Hydroxyle in der Chloranilsäure nachgewiesen. — Hellrothe, glänzende Blättchen. Elektrisches Leitungsvermögen: BARTH, *B.* 25, 837. Verliert bei 115° das Krystallwasser. Schmilzt, im geschlossenen Röhrchen, bei 283–284° (MICHAEL, *B.* 28, 1631). In höherer Temperatur sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,19 Thle. und bei 99° 1,4 Thle. wasserfreier Chloranilsäure (GRAEBE). Löst sich in Wasser mit violetter Farbe; auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure wird die Lösung entfärbt, weil die Chloranilsäure ausfällt. Beim Erwärmen von Chloranilsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) entstehen Chlorpikrin und Oxalsäure; mit wässrigem Brom: Chlordibrommethan, Oxalsäure und *s*-Dichlortetrabromacetone. Chlorgas durch, in Wasser suspendirte und mit Jod versetzte, Chloranilsäure geleitet, erzeugt Pentachloracetone und Oxalsäure (LEVY, JEDLIČKA, *A.* 249, 80). Mit $KClO_3 + HCl$ entstehen Oxalsäure, *s*-Tetrachloracetone und *s*-Tetrachlorbiacetyl $[CHCl_2CO-]_2$. Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von chloranilsaurem Kalium oder beim Versetzen dieses Salzes mit (1 Mol.) $NaClO$ entsteht Trichlordiketopentamethylenoxy-carbonsäure $C_6H_5Cl_3O_5$. Ueberschüssiges freies Chlor (oder Brom) oder wässrige $HClO$ erzeugt das Triketon $C_6HCl_3O_8$. Beim Versetzen mit 2 Mol. $NaClO$ entsteht Tetrachlordiketopentamethylenoxy-carbonsäure. Aus chloranilsaurem Silber und trockenem Brom entsteht Dichlordibromtetraketohexamethylen $C_6Cl_2Br_2O_4$. Wird von Zinn und Salzsäure zu Hydrochloranilsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ reducirt; ebenso wirkt schweflige Säure, im zugeschmolzenen Rohre, bei 100° (Koch, *Z.* 1868, 203). PCl_5 verwandelt das Kaliumsalz in Chloranil. — Zweibasische Säure. Die Alkalisalze lösen sich mit intensiv violetter Farbe in Wasser; die übrigen Salze sind meist braun, in Wasser unlöslich. — $Na_2C_6Cl_2O_4 + 4H_2O$. Dunkelcarmoisinrothe, trikline (POPE, *Soc.* 61, 585) Nadeln (HESSE, *A.* 114, 304). Ueber Schwefelsäure entweichen $2H_2O$ (STENHOUSE). 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 1,06 Thle. und bei 99° 6,19 Thle. wasserfreien Salzes (GR., *A.* 263, 27). — $K_2A + H_2O$. Purpurfarbene Säulen oder Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1,77 Thle. und bei 98,6° 9,25 Thle. wasserfreien Salzes (GR.). Sehr wenig löslich in kalihaltigem oder mit Kochsalz gesättigtem Wasser (ERDMANN). — $Ba.A + 3H_2O$. Krystallinischer, rehfarbener Niederschlag (HESSE). — $Ag.A$. Rother Niederschlag (E.).

Dimethyläther $C_8H_8Cl_2O_2 = (CH_3O)_2C_6Cl_2O_2$. *a.* α -Derivat. *B.* Aus chloranilsaurem Silber und CH_3J (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 370). — Dicke, dunkelgranatrothe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 141–142°. Verbindet sich direkt mit 2 Mol. Natrium-methylat u. s. w. Liefert mit alkoholischem NH_3 Dichlordiaminochinon.

b. β -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem α -Derivat, aus Chloranil und Kali, gelöst in Holzgeist, in der Kälte (KEHRMANN). — Körner oder lange Prismen. Schmelzp.: 157 bis 158°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol.

Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal $C_{10}H_{14}Cl_2O_6 = (CH_3O)_2C_6Cl_2(OH)_2(OCH_3)_2 = (CH_3O)_2C_6Cl_2O_2 + 2CH_3OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von 10 g Chloranilsäurediphenyläther mit der Lösung von 2,5 g Natrium in 60 ccm Methylalkohol (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 600). Beim Behandeln von Chloranil mit 5–6 Mol. Natriummethylat oder von Chloranilsäure- α -Dimethyläther mit (2 Mol.) Natriummethylat (J., GR.). — Amorph. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien. Geht, bei 195° oder glatter durch Erwärmen mit verd. HCl , in Chloranilsäure- α -Dimethyläther über. — $Na_2C_{10}H_{12}Cl_2O_6 + 2CH_3OH$. Löslich in Wasser und Alkohol.

Dibenzoat $C_{24}H_{22}Cl_2O_8 = (CH_3O)_2C_6Cl_2(OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2O)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalze des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetals, vertheilt in wenig Holzgeist, und Benzoylchlorid (J., GR., *Am.* 17, 643). — Tafeln und rhombische Krystalle (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Ligroin; schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig, leicht in $CHCl_3$. Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht das Oxyd $C_{22}H_{16}Cl_2O_7$.

Oxyd $C_{22}H_{16}Cl_2O_7$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen des Dibenzoates $C_{24}H_{22}Cl_2O_8$ (s. o.) mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,44) (JACKSON, GRINDLEY). — Prismen (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 205–206°. Sehr schwer löslich in Aether, schwer in Alkohol und CS_2 , leicht in $CHCl_3$.

Diäthylhemiacetal $C_{12}H_{18}Cl_2O_6 = (CH_3O)_2C_6Cl_2O_2 + 2C_2H_5OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Chloranilsäure- α -Dimethyläther und Natriumäthylat (J., GR., *Am.* 17, 606). — Amorph. Unlöslich in Lösungsmitteln.

Diäthyläther $C_{10}H_{16}Cl_2O_4 = (C_2H_5O)_2 \cdot C_6Cl_2O_2$. a. α -Derivat. *B.* Aus chloranilsaurem Silber und Aethyljodid (STENHOUSE). Entsteht, neben dem β -Diäthyläther, beim Kochen von Chloranil mit alkoholischer Kalilauge (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 367). — Hellrothe, abgeplattete Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104–105°.

b. β -Derivat. *B.* Entsteht, wenn man 50 g Chloranil mit (11) Alkohol (von 99%) verreibt und, unter Eiskühlung, eine einprocentige alkoholische Kalilösung (2 Mol.) innerhalb $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden eintröpfelt (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 318; 40, 367). Man setzt dann $1\frac{1}{2}$ l kochendes Wasser hinzu, filtrirt kochend und krystallisirt die sich ausscheidende Verbindung dreimal aus Alkohol und dann aus Alkohol + Benzol um. — Granatrothe Tafeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 97–98°. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit überschüssigem Kali entsteht chloranilsaures Kali. Wird von $SnCl_2$ und Salzsäure zu β -Dichlordiäthoxyhydrochinon reducirt. Beim Kochen mit Anilin entsteht Chloräthoxydianilinochinon $C_2H_5O \cdot C_6ClO_2(NH \cdot C_6H_5)_2$.

Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetal $C_{14}H_{22}Cl_2O_6 = (C_2H_5O)_2 \cdot C_6Cl_2O_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Analog dem Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 604). — Amorph. Schmilzt gegen 140–143°, dabei in Chloranilsäure- α -Diäthyläther übergehend. Unlöslich in Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien und beständig gegen Alkalien. Säuren bewirken sofort Umwandlung in Dichloranilsäurediäthyläther. Beim Behandeln des Silbersalzes mit C_2H_5J entsteht Dichlordiäthoxychinonteträthylacetal. — $Na_2 \cdot C_{14}H_{20}Cl_2O_6$. *D.* Man erwärmt kurze Zeit 40 g Dichlordiäthoxychinon mit der Lösung von 10 g Natrium in 150 cem absol. Alkohol.

Dichlordiäthoxychinonteträthylacetal $C_{18}H_{30}Cl_2O_6 = (C_2H_5O)_2 \cdot C_6Cl_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Chloranilsäure- α -Aethyläther, aus dem Silbersalze des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals (dargestellt aus dem Natriumsalz und $AgNO_3$ und C_2H_5J , in der Kälte (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 634). Man entfernt den Chloranilsäureäther durch eine verd. Lösung von Aetznatron in Alkohol (von 50%). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 101–102°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Beständig gegen Alkalien. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,4) entsteht Chloranilsäure- α -Aethyläther.

Dichlordiäthoxychinondiäthylacetaldicarbonsäureester $C_{30}H_{30}Cl_2O_{10} = (C_2H_5O)_2 \cdot C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals, vertheilt in absol. Alkohol, und Chlorameisensäureester (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 645). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Dichlordiäthoxychinondibenzoyldiäthylacetal $C_{28}H_{30}Cl_2O_8 = (C_2H_5O)_2 \cdot C_6Cl_2(O \cdot C_2H_5O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g des Natriumsalzes des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals, vertheilt in wenig Alkohol, mit 7,6 g Benzoylchlorid (J., GR., *Am.* 17, 637). — Kurze, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Beständig gegen Alkalien. Wird von Zinkstaub und Eisessig nicht verändert. Beim Kochen mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,4) entsteht das Oxyd $C_{24}H_{20}Cl_2O_7$.

Oxyd $C_{24}H_{20}Cl_2O_7$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen des Dibenzoylderivates $C_{28}H_{30}Cl_2O_8$ (s. o.) mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,44) (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 639). Man fällt durch Wasser. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Beim Erhitzen mit konc. HCl entsteht eine bei 164° schmelzende Verbindung $C_{22}H_{16}Cl_2O_6$ (?).

Dichlordiisomyloxychinon-Diisomylacetal $C_{26}H_{46}Cl_2O_6 = C_5H_{11}O \cdot C(OH) \text{---} C(OC_5H_{11}) \cdot CCl$

$ClC_1(C_5H_{11}O)C \cdot (C_5H_{11}O) \cdot C \cdot OH$. *B.* Das Dinatriumsalz $Na_2 \cdot C_{26}H_{44}Cl_2O_6$ scheidet sich aus beim Vermischen von 4 g Dichlordiphenoxychinon mit der Lösung von 1 g Na in 25 cem Fuselöl, (von der zunächst 15 cem Fuselöl abdestillirt wurden) (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 7). Man fällt durch 50 cem Alkohol. — Nadeln. Kaum löslich in Weingeist. Zersetzt sich an feuchter Luft und durch CO_2 . Beim Erwärmen mit konc. HCl scheidet sich Dichlordioxychinondiisomylläther aus.

2,5-Dichlor-3,6-Dioxychinon $(OH)_2 \cdot C_6Cl_2O_2$. **Diisomylläther** $C_{16}H_{22}Cl_2O_4 = C_6Cl_2O_2(OC_5H_{11})_2$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Dichlordiisomyloxychinon-Diisomyllacetal (s. o.) mit konc. HCl (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 9). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 53°. Wenig löslich in Alkohol.

Dibenzyläther $C_{20}H_{14}Cl_2O_2 = C_6Cl_2O_2(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen von 2 g Dichlordiphenoxychinon in ein Gemisch aus 0,5 g Natrium, gelöst in 4 cem Benzylalkohol, und 150 g absol. Aether (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 12). Man behandelt den

gebildeten Niederschlag mit Wasser. — Orangefarbene Tafeln oder flache Prismen (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 142°. Unlöslich in Aether und Ligroin.

Diphenyläther $C_{18}H_{16}Cl_2O_4 = O_2 \cdot C_6Cl_2(OC_6H_5)_2$. *D.* Man tröpfelt die wässrige Lösung von 12 g KOH und 25 g Phenol in ein Gemisch aus 25 g feinvertheiltem Chloranil und 50 ccm Wasser und erhitzt noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade (JACKSON, GRINDLEY. *Am.* 17, 504). — Rothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 243°. Unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroin; sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entsteht Dichlordianilinochinon. Mit Natriummethylat entsteht Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal. Liefert mit Natriumisoamylat das Natriumsalz des Dichlor-diisoamylxychinondiisoamylacetals $C_6Cl_2(OC_2H_{11})_4(ONa)_2$. Ebenso entsteht mit Natriumbenzylat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot ONa$ die Verbindung $C_6Cl_2O_2(OC_6H_7)_2$. Beim Kochen mit Phenol, gelöst in Kalilauge, entsteht Tetraoxychinontetraphenyläther. Mit Natriummalonsäure entsteht das Natriumsalz des Dichlorchinondimalonsäureesters $C_{12}Cl_2Na_2O_{10}(C_2H_5)_4$.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2 \cdot C_6Cl_2O_2$. *B.* Aus chloranilsaurem Silber (vertheilt in absol. Aether) und Acetylchlorid (NEF, *J. pr.* [2] 42, 170). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 182,5°. Unzersetzt flüchtig.

Chloranilaminsäure $C_6H_3Cl_2NO_3 + 3H_2O = C_6Cl_2O_2(NH_2)OH + 3H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Chloranil in wässrigem Ammoniak entsteht chloranilaminsaures Ammoniak (ERDMANN, *A.* 48, 321). — Die freie Säure wird aus dem Ammoniaksalz, durch Salzsäure, abgeschieden. Sie krystallisirt in schwarzen Nadeln, die, zerrieben, ein dunkelviolett Pulver geben. Löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, in NH_3 und Chloranilsäure. — $NH_4 \cdot C_6H_2Cl_2NO_3 + 4H_2O$. Kleine, flache, kastanienbraune Nadeln. Löslich in Wasser mit Purpurfarbe. — $Ag \cdot C_6H_2Cl_2NO_3$ (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 849).

Tetrachlortetraoxychinhydrone $C_{12}H_6Cl_4O_6 = (OH)_3 \cdot C_6Cl_2 \cdot O \cdot O \cdot C_6Cl_2(OH)_3$ (?). *B.* Entsteht bei der Einwirkung von wenig schwefeliger Säure auf Chloranil (GRAEBE, *A.* 146, 36). $2C_6H_4O_2 + 6H_2O + SO_2 = C_{12}H_6Cl_4O_6 + 4HCl + H_2SO_4$. — Schwarze, feine Nadeln. Wird, durch Oxydationsmittel, in Chloranilsäure und, durch schweflige Säure, in Hydrochloranilsäure umgewandelt.

Bromanilsäure, 3,6-Dibrom-2,5-Dioxychinon $C_6H_2Br_2O_4 = (OH)_2 \cdot C_6Br_2O_2$. *B.* Beim Auflösen von Bromanil $C_6Br_4O_2$ in Kalilauge (STENHOUSE, *A.* 91, 311). Beim Kochen von Dibromchinon oder Tribromchinon mit concentrirter Natronlauge (SARAUW, *A.* 209, 115). I. $3C_6H_2Br_2O_2 + 2NaOH = Na_2C_6Br_2O_4 + 2C_6H_4Br_2O_2$ (Dibromhydrochinon). II. $2C_6HBr_3O_2 + 2H_2O = C_6H_2Br_2O_4 + C_6HBr_3(OH)_2 + HBr$. Beim Eintragen von Bromwasser in eine erwärmte Lösung von dioxychinondicarbonsaurem Natrium in erwärmter, concentrirter Bromwasserstoffsäure (HANTZSCH, *B.* 20, 1303). Entsteht, neben Bromanil, beim Erhitzen von 1 Thl. 2,4,6-Tribromphenol mit 6 Thln. Pyroschwefelsäure auf 110 bis 115° (SALZMANN, *B.* 20, 1997). — Röthliche, metallglänzende, monokline Schuppen. Krystallisirt aus Eisessig, mit 2 Mol. $C_2H_4O_2$, in gelblichen Nadeln, die an der Luft rasch die Essigsäure verlieren. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 0,145 Thle. und bei 99° 2,25 Thle. (GRAEBE, WELTNER, *A.* 263, 35). Löslich in Wasser und Alkohol mit Purpurfarbe, in Aether mit gelber Farbe. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in sehr feinen, rothgelben Schuppen. Brom erzeugt Tetrabromtetraketohexamethylen und dann Tribromtriketopentamethylen. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von bromanilsaurem Kalium mit Brom entsteht zunächst Tribromtriketopentamethylen $C_6HBr_3O_3$ (?). Ein weiterer Zusatz von Brom (gelöst in Kali) erzeugt das Triketon $C_6HBr_3O_3$. Mit überschüssigem Bromwasser erhält man Perbromacetone C_3Br_6O (HANTZSCH, SCHNITZER, *B.* 20, 2040; 21, 2438; vgl. STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 21), Oxalsäure, Bromoform u. s. w. (LEVY, JEDLIČKA, *A.* 249, 81). Beim Erhitzen mit PCl_5 (+ $POCl_3$) auf 190° entsteht quantitativ C_6Cl_6 (Gr., W.). PBr_5 (+ PBr_3) erzeugt bei 260° C_6Br_6 . Mit einer verdünnten Lösung von $KHSO_3$ entsteht Dibromhydrochinonsulfonsäure, während eine conc. Lösung von $KHSO_3$ Thiochronsäure erzeugt. — $Na_2C_6HBr_2O_4 + 5H_2O$. Glänzende, fast schwarze Prismen. Leicht löslich in Wasser (LANDOLT, *B.* 25, 852). — $Na_2 \cdot C_6Br_2O_4 + 4H_2O$. Glänzende, schwarze, trikline (POPE, *Soc.* 61, 582) Prismen (SARAUW, 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 2,95 Thle. wasserfreien Salzes (GRAEBE, WELTNER). — $K_2 \cdot C_6Br_2O_4 + 2H_2O$. Tief braunrothe Nadeln; fast unlöslich in Alkohol (St.). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 5,6 Thle. wasserfreien Salzes (Gr., W.).

Verbindungen mit chloranilsauren Salzen: LING, *Soc.* 61, 574. — $Na_2 \cdot C_6Cl_2O_4 + 2Na_2 \cdot C_6Br_2O_4 + 12H_2O$. Fast schwarze, trikline (POPE, *Soc.* 61, 586) Prismen. — $K_2 \cdot C_6Cl_2O_4 + 2K_2 \cdot C_6Br_2O_4 + 6H_2O$. Dunkelrothe Nadeln.

Diphenyläther $C_{18}H_{10}Br_2O_4 = O_2 \cdot C_6Br_2(OC_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Bromanil mit einem Gemisch aus Natriumäthylat (enthaltend 0,3 g Natrium) und 3 g

Phenol (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 651). — Orangerothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 266—267°. Unlöslich in Aether und Ligroin. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Dibromdimethoxychinondimethylhemiacetal $C_{10}H_{14}Br_2O_6 = (CH_2O)_2.C_6Br_2(OH)_2 (OCH_3)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Erwärmen von 1,4 g Bromanilsäurediphenyläther mit der Lösung von 0,3 g Natrium in absol. Alkohol (J., Gr., *Am.* 17, 652). — Amorphes, unlösliches Pulver. Schmilzt bei 178—188° unter Zersetzung.

Amid $C_6H_4Br_2N_2O_2 = C_6Br_2O_2(NH_2)_2$. *B.* Aus Bromanil und alkoholischem Ammoniak (STENHOUSE). — Braunrothes Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Anilid $C_{18}H_{12}Br_2N_2O_2 = C_6Br_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eingießen von Anilin in eine heiße Benzollösung von Bromanil (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 22). — Schwarze Krystalltafeln. Fast unlöslich in siedendem Alkohol.

Bromanilaminsäure $C_6Br_2O_2(NH_2).OH$. *B.* Aus Bromanil und wässrigem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 91, 313). — Fast schwarze Nadeln. — Das Ammoniaksalz bildet tief braunrothe Nadeln.

Bromanilsäurebromid $C_6H_2Br_4O_4$. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von bromanilsaurem Kalium mit (1 Mol.) Bromwasser (HANTZSCH, *B.* 21, 2439). Man säuert mit HBr an und schüttelt mit Aether wiederholt aus. — Prismen. Schmelzp.: 184—186°. Sehr leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der wässrigen Lösung hinterbleibt Bromanilsäure. Alkalien bewirken sofort Zerlegung unter Bildung von Tribromtriketopentamethylen $C_5HBr_3O_3$. Dieser Körper entsteht auch beim Behandeln des Bromids mit Brom und Kalilauge. Ueberschüssiges Brom erzeugt Perbromaceton.

Chlorbromanilsäure, 6-Chlor-3-Brom-2,5-Dioxychinon $C_6H_2ClBrO_4 + H_2O = (OH)_2.C_6ClBrO_2 + H_2O$. *B.* Bei Behandeln von 2,5-Dichlor-3,6-Dibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$ (KRAUSE, *B.* 12, 54), von 2,6-Dichlor-3,5-Dibromchinon (LEVY, *B.* 18, 2370), von Trichlorbromchinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 163) oder von Chlortribromchinon (LING, *Soc.* 51, 785) mit verdünnter Kalilauge. Beim Erwärmen von Hexaoxytrichlorbromtriketoheexamethylen $C_6H_2Cl_3Br(OH)_6$ mit conc. Sodalösung (HANTZSCH, *B.* 22, 2829). Aus 6-Chlor-2,5-Dioxychinon und Bromwasser (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 486). — Hellrothe, glimmerartige Blättchen (aus verdünnteren, wässrigen Lösungen), dunkelrothe Schüppchen (aus konzentrierteren). Die wasserfreie Säure sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Löst sich in Wasser mit dunkelrother Farbe; die Lösung wird durch Säuren gefällt. — $Na_3.C_6ClBrO_4 + 4H_2O$. Dunkle, trikline (POPE, *Soc.* 61, 584) Prismen. — $K_2.C_6ClBrO_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_6ClBrO_4$. Hellbrauner Niederschlag.

Verbindungen mit Chloranilaten und Bromanilaten: LING, BAKER, *Soc.* 61, 591. — $Na_3.C_6ClBrO_4 + 2Na_2.C_6Cl_2O_4 + 10\frac{1}{2}H_2O$. Schwarzrothe Prismen. — $Na_3.C_6ClBrO_4 + 2Na_2.C_6Br_2O_4 + 12H_2O$. Große, schwarzothe Prismen. — $K_2.C_6ClBrO_4 + 2K_2.C_6Br_2O_4 + 6H_2O$. Flache, rothe Nadeln.

6-Chlor-3-Joddioxychinon $C_6H_2ClJO_4 = (OH)_2.C_6ClJO_2$. *B.* Beim Versetzen einer angesäuerten Lösung von 6-Chlor-2,5-Dioxychinon, mit einer Lösung der theoretischen Menge Jod in Natronlauge (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 487). — Rothe, glänzende Nadeln mit bläulichem Flächenschimmer. Verpufft bei 275°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit verd. HCl erfolgt Spaltung in Chloranilsäure und Jod.

Nitrodioxychinon $C_6H_3NO_6 = (OH)_2.C_6H(NO_2).O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Nitrodiminosorein mit 10—15 Thln. Kalilauge (von 10%) (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1661). — Goldgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $K_2.C_6HNO_6$. Orangegelbe Nadeln.

3,6-Dinitro-2,5-Dioxychinon, Nitransäure $C_6H_2N_2O_8 = (OH)_2.C_6(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Eis abgekühlte, ätherische Lösung von Hydrochinon, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Wasser (NIETZKI, *A.* 215, 138). Beim Behandeln von Hydrochinondicarbonsäure mit rauchender Salpetersäure (HERRMANN, *A.* 211, 342). Beim Eintragen von 1 Thl. Dinitrohydrochinon in ein, durch Eis gekühltes, Gemisch aus 3 Thln. stärkster Salpetersäure und 6 Thln. Eisessig (NIETZKI). [Man löst bei etwa 10° 1 Thl. Hydrochinondiacetat in 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48 bis 1,50), kühlt auf —8° ab und gießt 6 Thle. vorher auf —8° abgekühltes Vitriolöl hinzu. Man läßt einige Stunden bei —3 bis 0° stehen und gießt dann das Gemisch auf 12—15 Thle zerstoßenes Eis. Man filtrirt den Niederschlag rasch auf einem Faltenfilter ab und löst ihn in Kalilauge (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 499).] Nach 12 Stunden filtrirt man das nitransäure Kalium ab und krystallisirt es aus kalihaltigem, heißem Wasser um (NIETZKI, *B.* 16, 2093). Beim Erwärmen von Dinitrodiaminochinon mit verdünnter Kalilauge

(N., B. 20, 2116). $C_6[O.NH_2.NO_2.O.NH_2.NO_2] + 2H_2O = C_6H_2N_2O_8 + 2NH_3$. Beim Eintragen des sauren Natriumsalzes der Dioxychinonterephthalsäure in rauchende Salpetersäure (HANTZSCH, B. 19, 2399). Beim Einleiten von salpetrirter Säure in eine ätherische Lösung von Dioxychinonterephthalsäure (LEVY, B. 19, 2385). Beim Erwärmen von 10 g (mit Alkohol durchfeuchtetem) Chloranil mit einer konz. Lösung von 20 g $NaNO_2$ (NEF, B. 20, 2028). Man erwärmt schließlich 4–6 Stunden lang auf dem Wasserbade (NEF, *Am.* 11, 17). 10 g des fein gepulverten Natriumsalzes (bei 150° getrocknet) werden mit 40 cm eiskalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) übergossen, nach einigen Stunden mit dem gleichen Vol. Eiswasser versetzt und abgesogen. Die freie Säure löst man in möglichst wenig Wasser und fällt die Lösung durch die Hälfte des Volumens an konz. HNO_3 bei 0° (NEF). — Krystallisiert in centimeterlangen, goldgelben Tafeln (im Vakuum). Elektrisches Leitungsvermögen: BARTH, B. 25, 837. Schmilzt im Krystallwasser, etwas über 100°; die wasserfreie Säure verpufft bei 170°, ohne vorher zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich, bei längerem Stehen, unter Bildung von HCN und Oxalsäure. Chlor erzeugt Chlorpikrin und Oxalsäure. Brom zerlegt das Natriumsalz unter Bildung von Brompikrin und Oxalsäure. Wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung erst in Nitroaminotetraoxybenzol und dann in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das mit Eisenchlorid Diiminodioxychinon liefert. Starke Säure; die Salze sind meist sehr schwer löslich. Die freie Säure bewirkt in Chlorbaryum-, Chlorealciumlösung u. s. w. sofort krystallinische Niederschläge. Das Silbersalz wird bei 130° von Methyljodid nicht angegriffen.

$(NH_4)_2.C_6N_2O_8$. Ziemlich schwer lösliche Blättchen (N.). — Hydroxylaminsalz $(NH_2O)_2.C_6H_2N_2O_8$. Lange, dunkelgelbe Tafeln (NEF, *Am.* 11, 21). Explodirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $Na_2.A$ (140°). Dunkelrothe, monokline (MUTHMANN, B. 20, 2029) Krystalle (NEF). — $K_2.A$. Hellgelbe Nadeln mit blauem Flächenschimmer. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heissem (N.). — Das Baryumsalz bildet kleine, goldgelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser (N.).

Diaminodioxychinon $(NH_2)_2.C_6(OH)_2O_2$ s. Bd. II, S. 1033.

Diiminodioxychinon $(OH)_2.C_6O_2(NH)_2$ s. Bd. II, S. 1033.

Dichinoylimid $O_2.C_6(NH)_2O_2$ s. Bd. II, S. 1033.

Chloranilinodioxychinonäthyläther $C_{14}H_{12}ClNO_4 = C_6[C_2H_5O.OH.O.Cl.NH(C_6H_5).O]$ oder $C_6[C_2H_5O.NH(C_6H_5).O.Cl.OH.O]$. B. Man dampft eine, mit überschüssigem Anilin versetzte, alkoholische Lösung von Chlor-1,2,4-Trioxychinonäthyläther bis zur beginnenden Grünfärbung ein (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 43, 266). Man säuert die mit Wasser verdünnte Lösung mit HCl an, filtrirt und extrahirt den Niederschlag mit ganz verd. Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung fällt man durch verd. Schwefelsäure. — Stahlblaue Nadeln. Schmilzt gegen 180°, unter totaler Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Nitroaminodioxychinon $C_6H_4N_2O_6 = (OH)_2.C_6(NO_2)(NH_2)_2O_2$ s. Bd. II, S. 1032.

Diazonitrodioxychinon $C_6H_3N_3O_7 = (OH)_2.C_6(NO_2)(N_2.OH)_2O_2$ (?) s. Bd. II, S. 1033.

Chlordioxychinonsulfonsäure $C_6Cl(OH)_2(SO_3H)_2O_2$ s. Bd. II, S. 952.

Dioxychinondisulfonsäure $C_6(OH)_2(SO_3H)_2O_2$ s. Bd. II, S. 953.

Trioxychinon $C_6H_4O_6 = (OH)_2.C_6HO_2$. B. Bei 2–3stündigem Erhitzen von salzsaurem Aminodiiminoresorcin mit Salzsäure (von 8–10%) auf 140–150° (MERZ, ZETTER, B. 12, 2040). $(OH)_2.C_6H(NH_2)(NH_2) + 3H_2O = C_6H_4O_6 + 3NH_3$. — Dunkle, messingglänzende Schuppen oder amorphes, fast schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, Benzol, Ligroin; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Löst sich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien mit brauner Farbe. Verkohlt beim Erhitzen und beim Behandeln mit PCl_5 . Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen dunkle Fällungen. — $Ba_3(C_6HO_5)_2$ (bei 120°). Dunkelblauschwarzer, flockiger Niederschlag, etwas löslich in siedendem Wasser. — $Pb_3(C_6HO_5)_2$. Unlöslich in kochendem Wasser. — $Ag_3.C_6HO_5$. Schwarzbrauner, flockiger Niederschlag. Nimmt, nach dem Trocknen, einen Stich ins Grüne und messinggelben Reflex an.

Triacetat $C_{12}H_{10}O_8 = C_6HO_2(C_2H_5O)_3$. B. Aus Trioxychinon und Acetylchlorid (MERZ, ZETTER). — Kleine Schüppchen (aus heißem Eisessig). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol.

Tribenzoat $C_{27}H_{16}O_8 = C_6HO_2(C_7H_5O)_3$. Braune Flocken, unlöslich in Alkohol (M., Z.).

6-Chlortrioxychinon-3-Aethyläther $C_8H_7ClO_6 = (OH)_2.C_6Cl(OC_2H_5)_2$. B. Man erhitzt eine Lösung von β -Dichlordioxychinondiäthyläther in verd. Alkohol mit überschüssigem Kali kurze Zeit zum Sieden und fällt dann mit HCl (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 43, 265). — Chokoladenbraune Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 168–170°. Sublimirt

in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol. Anilin erzeugt, in der Wärme, Chloranilodioxychinonäthyläther.

Bromtrioxychinon $C_6H_3BrO_5 = (OH)_3.C_6BrO_2$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von Trioxychinon in Eisessig (MERZ, ZETTER). — Braune, körnige oder pulverige Massen. Schwer löslich in Alkohol; löslich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien. — $Pb_3(C_6BrO_5)_2$ (bei 120°). Schwarzbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag_3.C_6BrO_5$. Brauner Niederschlag.

Tetraoxychinon $C_6H_4O_6 = (OH)_4.C_6O_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich ab beim (nicht zu langen) Einleiten von Luft durch eine Lösung von Hexaoxybenzol in Soda (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 507, 1837). Entsteht auch beim Stehen einer wässrigen Lösung von Hexaoxybenzol an der Luft (LERNER, *A.* 124, 28). Beim Kochen von 1 Thl. Inosit mit 4—5 Thln. konzentrierter Salpetersäure (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 112). — Blauschwarze Krystalle. Unschmelzbar. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol und in heissem Wasser. Oxydirt sich, in Gegenwart von 4 Mol. Kali (aber nicht bei bloß 2 Mol.) zu Dioxydichinoyl. — Starke zweibasische Säure. — Das Salz $Na_2.C_6H_2O_6$ bildet fast schwarze, metallgrün glänzende Nadeln. Löst sich schwer in Wasser mit dunkelgelber Farbe, kann aber aus Wasser nicht umkrystallisiert werden. Wird durch Erhitzen mit Acetylchlorid und Zink in das Hexacetat $C_6(C_2H_3O_2)_6$ umgewandelt. Geht, beim Behandeln mit Salpetersäure, in Trichinoyl über. Liefert mit $BaCl_2$ einen dunkelrothen Niederschlag $Ba.C_6H_2O_6$ (bei 100°), der sich weder in Essigsäure, noch in verdünnter Salzsäure löst. Geht durch Abdampfen, an der Luft, mit Kalilauge in Krokonsäure und Oxalsäure über. Liefert mit Anilin das Rhodizonanilid $(OH)_2.C_6O_3.N(C_6H_5) + C_6H_5.NH_2$.

Diphenyläther, Diphenoxyanilsäure $C_{18}H_{12}O_6 = (OH)_2.C_6O_2.(OC_6H_5)_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen des Tetraphenyläthers (s. u.) mit Natronlauge (1 Thl. $NaOH$, 4 Thle. H_2O) (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 647). — Dunkelröthlichbraune, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 276°. Unlöslich in Aether, Benzol, CS_2 und Ligroin. Schwer löslich in Alkohol und in heissem $CHCl_3$.

Dimethyldiphenyläther $C_{20}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2.C_6O_2(OC_6H_5)_2$. *B.* Beim Stehen des Tetraphenyläthers mit Natriummethylat (J., Gr.). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 171°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Aether und CS_2 .

Diäthylidiphenyläther $C_{22}H_{20}O_6 = (C_2H_5O)_2.C_6O_2(OC_6H_5)_2$. Lange, orangegelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128° (J., Gr.). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol.

Tetraphenyläther $C_{30}H_{20}O_6 = C_6O_2(OC_6H_5)_4$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 10 g Chloranilsäurediphenyläther mit einem Gemisch aus 12 g Phenol, 4 g KOH und 150 g Wasser (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 646). — Rothe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 229—230°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroin, schwer löslich in CS_2 . Beständig gegen Säuren. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht der Diphenyläther, aber mit Natriummethylat der Dimethyldiphenyläther. Wird, von Zinkstaub und Eisessig, zu Tetraphenoxhydrochinon reducirt.

Diacetylderivat $C_{10}H_8O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_6O_2(OH)_2$. *B.* Aus Tetraoxychinon und Acetylchlorid bei 100° (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 3152). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 205°. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Verbindet sich mit 3,4-Toluyldiamin.

Tetrabenzoat $C_{34}H_{20}O_{10} = C_6O_2(C_7H_5O_2)_4$. *B.* Aus Tetraoxychinon und Benzoylchlorid (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 115; NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 3152). — Hellgelbe Tafeln (aus Benzoylchlorid). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch Alkalien verseift. Verbindet sich nicht mit o-Diaminen.

Tetraoxychinonanilid $C_{12}H_9NO_5 = (OH)_4.C_6O.N.C_6H_5$ (O:N = 1:4). *B.* Man versetzt eine Lösung von Hexaoxybenzol in verdünntem Alkohol mit Anilin und lässt an der Luft stehen (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1854). — Kleine, karminrothe, goldglänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in neutralen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien unter Zersetzung.

Rhodizonanilid $C_{18}H_{14}N_2O_5 = (OH)_2.C_6O_3.N(C_6H_5) + C_6H_5.NH_2$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Tetraoxychinon (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1855). — Rothe Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer.

1,2-Dioxydichinoyl, Rhodizonsäure $C_6H_2O_6 = \begin{matrix} CO.CO.C.OH \\ \dot{C}O.CO.\dot{C}.OH \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Kohlenoxydkalium $C_6O_6.K_6$ (daher auch der schwarzen Masse, welche bei

der Kaliumbereitung gewonnen wird) mit verdünntem Weingeist (HELLER, *A.* 24, 1; 34, 232; 124, 32; WILL, *A.* 118, 189). Beim Erwärmen von Trichinoyl mit wässriger, schwefeliger Säure auf 40–50° (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 513; vgl. LERCH, *A.* 124, 31). Beim Sättigen der Lösung mit Soda scheidet sich das Salz $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ ab. Dasselbe entsteht auch in kleiner Menge, beim Auflösen des Trichinoyls in verdünnter Sodalösung. — Das freie Dioxydichinoyl bildet farblose Krystalle, ist aber äußerst leicht zersetzlich. Wird von Chlor oder verdünnter Salpetersäure zu Leukonsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ oxydirt. Beim Abdampfen mit Soda, an der Luft, entsteht Krokonsäure. Verbindet sich mit 3,4-Toluylendiamin zu $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{C}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$. Die intensiv rothgelb gefärbte wässrige Lösung eines rhodizonsauren Alkalis wird durch überschüssige Kali- oder Natronlauge gelb gefärbt, durch Bildung von Hydrokrokonsäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$. — $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$. Ziemlich lange, violette Nadeln (aus concentrirten, wässrigen Lösungen). Wandelt sich, beim längeren Stehen in der Mutterlauge, in kleine, kantharidenglänzende Oktaeder um (N., *B.* 18, 1840). Löst sich ziemlich reichlich in Wasser mit orange gelber Farbe, wenig in Sodalösung, gar nicht in Alkohol. Wird durch Salpetersäure zu Trichinoyl oxydirt. Giebt mit BaCl_2 einen zinnoberrothen, in verdünnter HCl unlöslichen Niederschlag. — $\text{K}_2\text{C}_6\text{O}_6$. Kleine, graphitglänzende Nadeln (N., *B.*).

Rhodizonsaures Anilin $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$. Niederschlag, aus feinen, rothen Nadeln bestehend (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1855).

Verbindung $\text{K}_2\text{C}_6\text{O}_6$. *B.* Man vermischt 1 Mol. Chinon oder Hydrochinon, gelöst in absol. Alkohol, mit der Lösung von 3 Mol. KOH in Alkohol und leitet über das Produkt 8–10 Stunden lang bei 75° Sauerstoff (ASTRE, *Bl.* [3] 15, 460). — Schwarz, krystallinisch. Wasser bewirkt Spaltung in KHO und das schwarze Salz $\text{K}_2\text{C}_6\text{HO}_6$, das, aus der Lösung, durch Alkohol gefällt werden kann. Dieses Salz entsteht auch beim Einleiten von Sauerstoff bei 80° in eine Lösung von Chinon in (1 Mol.) verd. Kalilauge.

Trichinoyl $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_{14} = \text{C}_6\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Behandeln von Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon oder Rhodizonsäure mit Chlor oder mit Salpetersäure (LERCH, *A.* 124, 34). Beim Behandeln von Diaminophentrol (1, 2, 4, 5), Diiminodioxychinon oder Hexaoxybenzol mit mäsig conc. Salpetersäure (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 504, 1842). — *D.* Man trägt allmählich 1 Thl. salzsaures Diaminophentrol in 3 Thle. eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) ein, giebt dann ein gleiches Volumen Wasser und, nach einiger Zeit, Aetheralkohol hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und aus verd. Salpetersäure bei 50° umkrystallisirt. — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt, unter Abgabe von CO_2 , gegen 95°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Scheidet aus HJ Jod ab. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Hexaoxybenzol umgewandelt. Mit SO_2 entsteht Dioxydichinoyl $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Krokonsäure.

2. Toluchinon (2,5) $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$. *B.* Beim Kochen von 2,5-Toluylendiamin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (NIETZKI, *B.* 10, 833) oder von salzsaurem o-Toluidin mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, *B.* 10, 1128). Beim Kochen von rohem Kresol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 425). Bei der Oxydation von 1,3-4-Xylidin mit CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1151). — *D.* Man leitet Wasserdampf durch ein frisch bereitetes Gemenge aus 40 g o-Toluidin, 140 g gepulvertem Braunstein, 160 g Vitriolöl und 480 g Wasser (CLARK, *Am.* 14, 565; vgl. SCHNITZER, *B.* 20, 2283; NIETZKI, *A.* 215, 158). — Goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen. Schmelzp.: 68–69°. Riecht chlorartig. Sublimirt in kurzen, rhombischen Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien braunroth gefärbt. Wird, durch schweflige Säure, zu Hydrotoluchinon reducirt. Wird von Schwefelsäure (von 50%) in Isotoluchinon umgewandelt. Beim Vermischen mit Acetessigsäureester und ZnCl_2 (gelöst in Aceton) entstehen Oxydimethylisocumarilsäureester $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_5$ und Trimethylbenzodifurandimethylsäureester $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Dichlorid $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \end{matrix}$. *B.* Wie Chinonchlorid $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ (CLARK, *Am.* 14, 567). — Krystallinisch. Schmelzp.: 135–136°. Sublimirt unzersetzt. Beim Kochen mit wässrigem Alkohol entstehen 3- und 4-Chlortoluchinon.

Dibromid $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \end{matrix}$. Flache Nadeln (aus CHCl_3). Schmelzp.: 61–62° (CLARK),

Toluchinhydrone. *B.* Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Toluchinon und Hydrotoluchinon (NIETZKI). — Stahlblaue Nadeln. Schmelzp.: 52°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Toluchinonchlorimid $C_7H_6ClNO = CH_3 \cdot C_6H_5 \begin{matrix} \diagup NCl \\ \diagdown O \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem 5-Amino-o-Kresol ($OH = 2$) mit Chlorkalklösung (HIRSCH, *B.* 18, 1514). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Verflüchtigt sich (nicht ganz unzersetzt) mit Wasserdämpfen.

Methylchinonchlorimid $C_7H_6ClNO = CH_3 \cdot C_6H_5 \begin{matrix} \diagup NCl \\ \diagdown O \end{matrix}$. *B.* Man lässt eine 2 procentige wässrige Lösung von 6-Amino-m-Kresol rasch in konc. Chlorkalklösung fließen (STRÄDEL, KOLB, *A.* 259, 218). — Goldgelbe Säulchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Verpufft in höherer Temperatur. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Identisch mit obigem(?).

Toluchinondimethylanilimid, Kresolindophenol $C_{15}H_{16}N_2O = O \cdot C_6H_3(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *a.* 5-Derivat ($N = 5$). *B.* Beim Behandeln eines Gemenges aus p-Aminodimethylanilin und o-Kresol mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (BAYRAC, *Bl.* [3] 11, 1133). — Tafeln mit grünem Reflex. Schmelzp.: 123°.

b. 2-Derivat. *B.* Aus p-Aminodimethylanilin, m-Kresol, $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (BAYRAC, *Bl.* [3] 11, 1133). — Goldgelbe Prismen. Schmelzp.: 117—118°.

Toluchinondi-p-Tolylimid $CH_3 \cdot C_6H_5 : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt ein heisse alkoholische Lösung von Di-p-Tolyl-2,5-Toluyldiamin allmählich mit einer konc. ammoniakalischen Kupfernitratlösung (GREEN, *B.* 26, 2781). — Orangerothe, prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 145—146°. Die Lösung in Vitriolöl ist leuchtend blau.

Chlortoluchinon $C_7H_5ClO_2 = CH_3 \cdot C_6H_4ClO_2$. *a.* 3-Chlortoluchinon, α -Derivat. *B.* Beim Behandeln von Dichlor-o-Kresol (erhalten durch Einleiten von Chlor in o-Kresol) mit wässrigem, verdünntem Chromsäuregemisch (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 928). Durch Oxydation von Chlorbrom-o-Kresol mit Chromsäure und Eisessig (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 328). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

b. β -Derivat. *B.* Durch Oxydation von β -Chlorhydrotoluchinon (Schmelzp.: 175°) (SCHNITZER, *B.* 20, 2286). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2 = CH_3 \cdot C_6HCl_2O_2$. *a.* o-Derivat. *B.* Beim Behandeln von o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (SOUTHWARTH, *A.* 168, 274). — Wurde nur mit Trichlortoluchinon gemengt erhalten. Von schwefliger Säure wird es in Dichlorhydrotoluchinon (Schmelzp.: 119—121°) übergeführt.

b. m-Derivat. *B.* Beim Behandeln von m-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat. (Aus p-Kresol kann, auf diese Weise, kein gechlortes Toluchinon erhalten werden) (SOUTHWARTH). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ und reinigt das Dichlortoluchinon durch Destillation mit Wasserdämpfen. — Gelbe, durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Sublimirt, beim Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem und in Aether. Löst sich in Natron unter Zersetzung. Wird von schwefliger Säure leicht in Dichlorhydrotoluchinon übergeführt.

3,4,6-Trichlortoluchinon $C_7H_3Cl_3O_2 = CH_3 \cdot C_6Cl_3O_2$. *B.* Beim Behandeln von [im rohen Steinkohlentheerkresol (BOROMANN, *A.* 152, 248) enthaltenen] o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (SOUTHWARTH, *A.* 168, 273). Beim Chloriren einer Lösung von m-Kresol in $CHCl_3$, in Gegenwart von Eisen (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] 39, 59). Bei der Oxydation von Dichlor-o-Kresol mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, RIEMANN, *B.* 16, 1602). Beim Kochen von Trichlor-2,5-Toluyldiamin mit verdünntem Chromsäuregemisch (SEELIG, *A.* 237, 145). Beim Erwärmen von o-Toluidin-p-Sulfonsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (HAYDUCK, *A.* 172, 209). — *D.* Man trägt, unter Umschütteln, während 1 Stunde, bei 35°, 190 g trocknes, gepulvertes $Na_2Cr_2O_7$ in die mit 700 cem roher, konc. Salzsäure versetzte Lösung von 20 g o-Toluidin in verd. Salzsäure ein, erwärmt, nach 2stündigem Stehen, $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 100°, versetzt dann mit 1 l Wasser und filtrirt. Der abgesaugte Niederschlag wird mit wenig konc. HCl 1 Stunde lang auf 100° erwärmt. Dann versetzt man mit Wasser und erwärmt den abfiltrirten Niederschlag mit verd. HCl und (einigen Grammen) $Na_2Cr_2O_7$ $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 100°. Schliesslich wird das ausgeschiedene Trichlortoluchinon erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt (ELBS, BRUNSCHWEILER, *J. pr.* [2] 52, 559). Darstellung aus o-Kresol: KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 176; BOROMANN. — Gelbe Blätter. Schmilzt, unter Bräunung, bei 232° (HAYDUCK). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, leicht in Aether und Chloroform. Kochendes Wasser löst nur spurenweise.

Liefert mit Kali Methylchlorchinonsäure $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{Cl}(\text{OH})_2\text{O}_2$. Mit KNO_2 entsteht p-Nitro-p-Dioxytoluchinon. Löst sich in konzentrierter Kaliumdisulfatlösung unter Bildung von Chlorhydrotoluchinondisulfonsäuresalz $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{K})_2$.

Tetrachlortoluchinon $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{Cl}_3\cdot\text{O}_2$. *B.* Beim Erwärmen von Buchenholzkreosot (Siedep.: 199—203°) mit Salzsäure und Kaliumchlorat (GORUP, *A.* 143, 159; BRAUNINGER, *A.* 185, 352). — Goldglänzende Schuppen. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser und kaltem Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von schwefeliger Säure zu Tetrachlorhydrotoluchinon reducirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wird Dichlordioxytoluchinonsalz $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\cdot\text{K}_2$ gebildet.

Bromtoluchinon $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{O}_2$. *a.* (α)3-Bromtoluchinon. *B.* Bei der Oxydation von Dibrom-o-Kresol oder Brom-o-Kresolsulfonsäure, in eisessigsaurer Lösung, durch Chromsäure (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 326). — Gelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 93°. Sublimirt in langen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

b. 4-Bromtoluchinon. *B.* Bei der Oxydation von β -Bromhydrotoluchinon (Schmelzpunkt: 160°) (SCHNITER, *B.* 20, 2286). Beim Destilliren von 4-Brom-6-Aminokresol(3) oder 4-Brom-5-Aminokresol(2) mit Eisenchloridlösung (GATTERMANN, *B.* 27, 1931). — Gelbe Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 106°.

Dibromtoluchinon $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{HBr}_2\cdot\text{O}_2$. *a.* α -Derivat. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Toluchinon mit Brom (CANZONERI, SPICA, *G.* 12, 473). — Gelbe Nadeln (aus wässriger Essigsäure). Schmelzp.: 85°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol.

b. 4,6-Derivat. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von Tribrom-m-Kresol in Essigsäure (von 50%) mit Chromsäure oder mit HNO_3 (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] 39, 60). Bei der Oxydation der 2,4-Dibrom-m-Kresol-6-Sulfonsäure mit Chromsäure (und Schwefelsäure) (CLAUS, DREHER, *J. pr.* [2] 39, 370). — Glänzende, goldgelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 115°. Sublimirt schon von 80° an. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 .

Tribromtoluchinon $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{Br}_3\cdot\text{O}_2$. *B.* Durch Versetzen von Toluchinon mit Bromwasser (CANZONERI, SPICA, *G.* 12, 470). Beim Behandeln von käuflichem Kresol mit einem Gemenge aus MnO_2 , H_2SO_4 und KBr (C., Sp.). — Goldgelbe, kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—236°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol. Wird von SO_2 zu Tribromhydrotoluchinon reducirt. Liefert mit verdünnter Kalilauge Dibromoxytoluchinon.

Chlorbromtoluchinon $\text{C}_7\text{H}_4\text{ClBrO} = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{HClBr}\cdot\text{O}_2$. *a.* α -Derivat. *B.* Beim Oxydiren von α -Chlorbromhydrotoluchinon (Schmelzp.: 123°) (SCHNITER, *B.* 20, 2287). — Derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—111°. Sehr leicht löslich in Aether, CHCl_3 und Benzol.

b. β -Derivat. *B.* Bei der Oxydation von β -Chlorbromhydrotoluchinon (Schmelzp.: 120—121°) (SCHNITER, *B.* 20, 2287). — Glänzende gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 150°.

3-Jodtoluchinon $\text{C}_7\text{H}_5\text{JO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{JO}_2$. *B.* Beim Versetzen einer schwefelsauren Lösung von 3-Jod-o-Kresolsulfonsäure(5) mit CrO_3 (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 37, 340). — Sublimirt, unter partieller Zersetzung, in langen, glänzenden, goldrothen Nadeln. Schmelzp.: 116—117° (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 398). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 , CS_2 und Benzol. Mit Wasserdämpfen, unter theilweiser Zersetzung, flüchtig.

3-Jodtoluchinon-5-Oxim $\text{C}_7\text{H}_6\text{JNO} = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{J}(\text{O.N.OH})$. *B.* Aus 3-Jodtoluchinon und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 399). — Goldgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 156°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von konc. Salpetersäure zu Dinitro-o-Kresol oxydirt.

4,6-Dijodtoluchinon $\text{C}_7\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{HJ}_2\cdot\text{O}_2$. *B.* Bei der Oxydation einer schwefelsauren Lösung von 2,4-Dijod-m-Kresolsulfonsäure(6) mit wenig überschüssiger Chromsäure (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 401). Man schüttelt mit Aether aus. — Granatrothe Blätter (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Sublimirt unter partieller Zersetzung. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von kalter, konc. HNO_3 zu Trinitro-m-Kresol oxydirt.

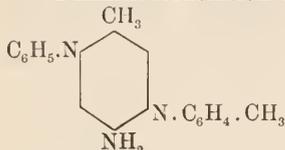
Nitrotoluchinon $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}_2$. *B.* Beim Behandeln der o-Nitrotoluol(?) Verbindung $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\cdot 2\text{CrO}_2\text{Cl}$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 275). — Hellbraune, glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 237°. Sublimierbar.

Ist p-Nitrobenzoesäure(?).

Aminotoluchinon-p-Tolylimid $C_{14}H_{14}N_2O = CH_3 \cdot 1] \cdot C_6H_4(NH_2)[4] \left\langle \begin{matrix} O^{[5]} \\ N^{[2]} \end{matrix} \right\rangle \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

B. Man lässt eine Lösung von 4 g Aminotoluchinondi-p-Tolylimid in 80 cem Alkohol und 5 cem HCl 15 Minuten lang bei 25° stehen, gießt die Lösung in Wasser und fällt die Base durch Natriumacetat (GREEN, *B.* 26, 2775; vgl. Rostoluidin von BARSILOWSKY, *Z.* 19, 146; KLINGER, PITSCHE, *B.* 17, 2442). — Kleine, röthlichbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 143–145°. Leicht löslich in Alkohol mit orange gelber Farbe. HCl spaltet, bei längerem Kochen, p-Toluidin ab.

4-Aminotoluchinon-2-Phenylimid-5-Tolylimid $C_{20}H_{19}N_3 =$



. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von CrO_3 in Eisessig in

eine Lösung von o-Aminoditolyamin und Anilin in Eisessig (GREEN, *B.* 26, 2781). — Dunkelrothe Platten aus (Xylol). Schmelzp.: 204°. Die Lösung in Vitriolöl ist leuchtend blau.

Aminotoluchinondi-p-Tolylimid $C_{21}H_{21}N_3 =$

B. Bei 2–3 stündigem Stehen einer, mit 360 g $K_2Cr_2O_7$ versetzten, Lösung von 212 g p-Toluidin und 400 g H_2SO_4 in 40 l Wasser von 5° (BARSILOWSKY, *A.* 207, 102; PERKIN, *Soc.* 37, 546; KLINGER, PITSCHE, *B.* 17, 2440; GREEN, *B.* 26, 2774). Man löst das Rohprodukt in kaltem Eisessig, verdünnt die Lösung mit Wasser, filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Soda. Den entstandenen Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und krystallisirt ihn dann aus Xylol um. Bei der Oxydation von p-Toluidin $NH_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH_2$ (BARSILOWSKY, *Z.* 19, 141). Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten Lösung von 9 g o-Amino-m-p-Ditolyamin $CH_3[1] \cdot C_6H_4(NH_2)[4] \cdot NH[3] \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und 5 g p-Toluidin in 50 cem Eisessig mit einer Lösung von 6 g CrO_3 in 50 cem Eisessig (GREEN, *B.* 26, 2780). — Dunkelrothe Platten (aus Xylol). Schmelzp.: 227°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol u. s. w. Löst sich in Vitriolöl mit grünlich-blauer Farbe; beim Erhitzen schlägt die Farbe in Bordeauxroth um, während zugleich p-Toluidin abgespalten wird. Zerfällt, beim Stehen mit alkoholischer HCl, in p-Toluidin und Aminotoluchinon-p-Tolylimid $C_{14}H_{14}N_2O$. Bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht Di-p-Tolyltriaminotoluol $C_{21}H_{23}N_3$. Wird von Sn + HCl in p-Toluidin und p-Leukotoluidin gespalten. — $C_{21}H_{21}N_3 \cdot HCl$ (?). Violette Schuppen (KL, *P.*).

Anilintoluchinon $C_{13}H_{11}NO_2 = CH_3 \cdot C_6H_4O_2 \cdot NH(C_6H_5)$. a. α -Derivat. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem Di- und Trianilid, bei der Einwirkung von Anilin auf eine alkoholische Lösung von Toluchinon (HAGEN, ZINCKE, *B.* 16, 1559). — Rothe, glänzende Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 144–145°. Indifferent. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

b. 4- oder 6-Anilintoluchinon. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 4-Anilino-5-Aminokresol(2)-Aethyläther in verd. HCl mit verd. $FeCl_3$ -Lösung (JACOBSON, *A.* 287, 151). — Violetrothe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht das Dianilid $C_{15}H_{16}N_2O_2$.

Dianilintoluchinon $C_{15}H_{16}N_2O_2 = [NH(C_6H_5)]_2 \cdot C_6H(CH_3) \cdot O_2$. *B.* Bei mehrstündigem Digeriren von 1 Thl. 4- (oder 6-)Anilintoluchinon mit 1 Thl. Anilin und Alkohol (JACOBSON). — Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer löslich in heißem Eisessig und Anilin.

Anilintoluchinonanilid $C_{19}H_{16}N_2O = CH_3 \cdot C_6H_4O(NH \cdot C_6H_5)(N \cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Dianilintoluchinonanilid mit 50 cem konzentrierter Zinnchlorürlösung und 50 cem Eisessig (O. FISCHER, HEPP, *A.* 256, 259). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 151°.

o-Nitranilintoluchinon $C_{13}H_{10}N_2O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Toluchinon, gelöst in Eisessig, und o-Nitranilin (LEICESTER, *B.* 23, 2796). — Rothe Krystalle (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 200°. Alkoholisches $(NH_4)_2S$ erzeugt Chinouphenotolazin $C_{13}H_9N_2O_3$.

Chinonphenotolazin $C_{13}H_9N_2O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4O_2 \left\langle \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right\rangle \cdot C_6H_4$. *B.* Aus o-Nitranilintolu-

chinon und alkoholischem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bei 100° (LEICESTER, *B.* 23, 2796). — Kleine, rothe Blättchen. Die Lösung in Eisessig ist grün.

Dianilintoluchinon $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{HO}_2(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$. *B.* Siehe Anilintoluchinon (HAGEN, ZINCKE). — Bräunlichgelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 232 bis 233° . Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heissem Eisessig. Löst sich unzersetzt und mit blutrother Farbe in Vitriolöl. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und verdünnter H_2SO_4 , in Anilin und Anilinoxytoluchinon.

Dianilintoluchinonanilid $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{HO}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Toluchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung (HAGEN, ZINCKE). Wird von dem gleichzeitig in geringer Menge entstehenden Dianilinochinon, durch Lösen in möglichst wenig alkoholischer Salzsäure und Fällen mit NH_3 , getrennt. Entsteht auch beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Nitroso-*o*-Kresol in ein auf 90° erwärmtes Gemisch aus 4 Thln. Anilin und 2 Thln. salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 678). — Breite, dunkelbraune Blätter mit bläulichem Schimmer. Schmelzp.: 167° (Z., H.); 172 – 173° (F., H.). Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und in heisser Essigsäure. Liefert, beim Behandeln mit alkoholischer Schwefelsäure, Anilinoxytoluchinonanilid und Anilinoäthoxytoluchinonanilid. Beim Erwärmen mit Zinnchlorürlösung (+ Eisessig) entsteht Anilintoluchinonanilid $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist schwer löslich in Wasser, lassen sich aber aus Alkohol umkrystallisiren. — $(\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Kleine, dunkle, stark metallglänzende Prismen.

Toluidotoluchinon $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$. *a.* *o*-Tolylderivat. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 5-Amino-4-Tolylamino-*o*-Kresoläthyläther $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3, \text{NH}_2)\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ in verd. HCl mit verd. Eisenchloridlösung (JACOBSON, *A.* 287, 192). — Dunkle, lebhaft schillernde Blättchen. Schmelzp.: 145 – 146° . Schwer löslich in kaltem Alkohol.

b. *m*-Tolylderivat. *B.* Analog dem *o*-Tolylderivat (JACOBSON, *A.* 287, 198). — Purpurrothe, sammtglänzende Nadeln. Schmelzp.: 142° .

***m*-Nitro-*p*-Toluidochinon** $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_3$. *B.* Aus Toluchinon, gelöst in Eisessig, mit 3-Nitro-*p*-Toluidin (LEICESTER, *B.* 23, 2796). — Schwer lösliche, braune Blättchen.

***p*-Ditoluidotoluchinon** $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{HO}_2\cdot(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2$. *a.* 3,6-Derivat. *B.* Durch Kochen von Toluchinon mit *p*-Toluidin (und Alkohol) (O. FISCHER, HEPP, *A.* 256, 259). — Messingfarbene, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 241° .

b. 3,4- oder 4,6-Derivat. *B.* Beim Kochen von 2 g Azotol mit 400 g Holzgeist und 60 g Vitriolöl (O. FISCHER, HEPP, *A.* 262, 251). $(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$. — Braunrothe, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178° . Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol.

***Di-p*-Toluidotoluchinon-*p*-Toluid** $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{HO}(\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_7)(\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_7)_2$. *B.* Beim Eintragen von Nitroso-*o*-Kresol in ein auf 90° erwärmtes Gemisch aus *p*-Toluidin und salzsaurem *p*-Toluidin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 679). — Bordeauxrothe Blättchen. Schmelzp.: 191° .

Toluchinondioxim $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}\cdot\text{OH})_2$. *B.* Bei 10stündigem Erwärmen auf 60 – 70° von 1 Thl. Nitroso-*o*-Kresol oder Nitroso-*m*-Kresol mit 50 – 60 Thln. Wasser, 2 Mol. $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$ und 2 Mol. HCl (NIETZKI, GUTERMAN, *B.* 21, 432). Beim Kochen von 2,5-Dinitrosotoluol mit salzsaurem Hydroxylamin (MEHNE, *B.* 21, 733). Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Ammoniumcarbonat und krystallisirt ihn aus Aether um. Aus 5-Nitroso-2-Aethyltoluidin $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO})\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$, gelöst in Alkohol, und $\text{NH}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$ (O. FISCHER, *A.* 286, 163). — Gelbe (wasserhaltige?) Nadeln, die beim Trocknen farblos werden. Verpufft bei 220° (N., G.), 234° (M.), ohne zu schmelzen. Unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in CHCl_3 und Benzol. Wird durch SnCl_2 zu 2,5-Toluyldiamin reducirt. Wird von rothem Blutlaugensalz und Kali zu Dinitrotoluol oxydirt.

Diacetylderivat $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_6(\text{N}\cdot\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$. *B.* Aus Toluchinondioxim und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, GUTERMAN). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 120° .

Dichloroxytoluchinon $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$ s. Bd. II, S. 962.

Dibromoxytoluchinon $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3 = \text{OH}\cdot\text{C}_6\text{Br}_2(\text{CH}_3)\text{O}_2$. *B.* Beim Behandeln von Tribromtoluchinon mit Kalilauge (von 5%) in der Kälte (SPICA, MAGNANINI, *G.* 13, 312). — Kleine glänzende Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 196 – 197° . Wird von Natriumamalgam zu Kresol reducirt.

Anilinoxytoluchinon $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{HO}_2(\text{OH})\cdot\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$. *B.* Beim Kochen von Dianilintoluchinon mit alkoholischer Schwefelsäure (20procentiger) (HAGEN, ZINCKE,

B. 16, 1560). — Tiefblaue, glänzende Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 250°. Verbindet sich mit Basen; die Salze der schweren Metalle sind meist unlöslich in Wasser. Die Darstellung eines Alkyl- oder Acetylderivates gelang nicht.

Anilinoxytoluchinonanilid $C_{19}H_{16}N_2O_2 = CH_3 \cdot C_6HO(OH) \cdot (N \cdot C_6H_5) \cdot (NH \cdot C_6H_5)$. B. Durch Behandeln der unten beschriebenen Aether mit Säuren oder Alkalien, in alkoholischer Lösung (HAGEN, ZINCKE). — Bräunliche Nadeln (aus heißer Essigsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in reinem Alkohol, reichlicher in säurehaltigem und daraus, durch Wasser, als ein grüner Niederschlag ausfallend. Löslich in Vitriolöl mit tiefgrüner Farbe, in konzentrierter HCl mit blaugrüner Farbe. Liefert mit Basen schwerlösliche Salze. Zerfällt, bei längerem Stehen mit verdünnter Kalilauge, in Anilin und Dioxytoluchinon.

Methyläther $C_{20}H_{18}N_2O_2 = CH_3 \cdot C_6HO(OCH_3) \cdot (N \cdot C_6H_5) \cdot (NH \cdot C_6H_5)$. B. Aus Dianilino-toluchinonanilid, Holzgeist und Schwefelsäure, wie beim Äthyläther (HAGEN, ZINCKE). — Lange, feine, braunrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°.

Äthyläther $C_{21}H_{20}N_2O_2 = C_{19}H_{16}N_2O_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von Dianilino-toluchinonanilid mit alkoholischer Schwefelsäure (von 30—40%). Man verdünnt mit Wasser, filtrirt das gleichzeitig gebildete Anilinoxychinonanilid ab, fällt das Filtrat mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (HAGEN, ZINCKE). — Rothe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116°. Löst sich in verdünnten Säuren mit tiefblauer Farbe, in Vitriolöl mit grüner Farbe. Zerfällt, beim Behandeln (in alkoholischer Lösung) mit Basen oder Säuren, in Anilinoxytoluchinonanilid und Äthylalkohol. — Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist blau, ziemlich beständig und werden nur durch viel Wasser zersetzt. — $(C_{21}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Blaue Krystallkörner (aus Alkohol).

Isobutyläther $C_{23}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{16}N_2O_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Wie der Äthyläther (H., Z.). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 117°.

Aethoxytoluchinontoluid $C_{16}H_{17}NO_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_2(CH_3, OC_2H_5)O$. B. Man löst, unter Erwärmen, 2 g 5-Amino-2-p-Tolylamino-p-Kresoläthyläther in einem Gemisch von 12 g Vitriolöl und 120 g Wasser, trägt, unter Kühlung, 4 g $K_2Cr_2O_7$, gelöst in 40 g Wasser, ein und läßt 2 Stunden stehen (JACOBSON, PIEPENBRINK, B. 27, 2710). — Granatrothe Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 76°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3,6-Dioxytoluchinon $C_7H_6O_4 = CH_3 \cdot C_6H(OH)_2 \cdot O_2$. B. Bei längerem Behandeln von Anilinoxytoluchinonanilid mit stark verdünnter, wässriger Kalilösung (HAGEN, ZINCKE, B. 16, 1562). $CH_3 \cdot C_6HO(OH)(N \cdot C_6H_5)(NH \cdot C_6H_5) + 2H_2O = C_7H_6O_4 + 2NH_2 \cdot C_6H_5$. Man säuert an, filtrirt noch vorhandenes Anilinoxytoluchinonanilid ab und zieht das Filtrat wiederholt mit Aether aus. Das aus dem Aether ausgeschiedene Dioxytoluchinon wird sublimirt. — Breite, bräunlichgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 177°. Sehr leicht sublimirbar. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Verbindungen mit Basen sind meist schwer löslich. Die Darstellung eines Acetylderivates gelang nicht.

Chlordioxytoluchinon, Methylchlorechinonsäure $C_7H_5ClO_3 = (OH)_2 \cdot C_6Cl(CH_3)O_2$. B. Beim Behandeln von Trichlortoluchinon mit konzentrierter Kalilauge und etwas Alkohol (KNAPP, SCHULTZ, A. 210, 177; LEVY, BICKEL, A. 249, 69). — Rothe, metallglänzende Nadeln (aus Wasser). Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren.

Dichlordioxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_4 = (OH)_2 \cdot C_6Cl(CH_2Cl)O_2$. B. Beim Erwärmen von Tetrachlortoluchinon mit verdünnter Kalilauge entsteht das Salz $C_7H_2Cl_2O_4 \cdot K_2$ (BRAEUNINGER, A. 185, 354). — Ziegelrothes Krystallpulver. — $K_2 \cdot C_7H_2Cl_2O_4$. Kleine, rothe Krystalle, die beim Erhitzen ziemlich heftig verpuffen.

4-Nitro-3,6-Dioxytoluchinon, Tolunitranilsäure $C_8H_5NO_6 = CH_3 \cdot C_6(NO_2)(OH)_2 \cdot O_2$. B. Das Kaliumsalz entsteht aus Trichlortoluchinon und KNO_2 (KEHRMANN, BRASCH, J. pr. [2] 39, 378). — D. Man rührt (200 g) rohes Trichlortoluchinon mit Alkohol (von 25%) zu einem dünnen Brei an und trägt, in der Wärme, portionenweise gepulvertes KNO_2 ein, unter zeitweiligem Zusatz von Alkohol. Man saugt ab und kocht den Filtrückstand mit (einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge) Wasser aus. Aus der Lösung scheidet sich, beim Erkalten, der größte Theil des nitranilsauren Kaliums aus, den Rest fällt man durch wenig Kalilauge, filtrirt und fällt das Filtrat mit konc. Kalilauge. Den Niederschlag krystallisirt man aus kalihaltigem Wasser um (K., Br.) — Goldgelbe, lange Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu p-Nitrotetraoxytoluol reducirt. — $K_2 \cdot C_7H_3NO_6 + 3H_2O$. Gelbrothe, lange Prismen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Kalilauge. — $Ba \cdot C_7H_3NO_6 + 4H_2O$. Fällt aus heißer, verdünnter Lösung in dunkelbraun violetten Blättchen nieder.

Trioxytoluchinin $C_7H_6O_5 = CH_3.C_6O_2(OH)_3$. *B.* Bei 2–3stündigem Erhitzen von salzsaurem Aminodiaminoereinhydrochlorid mit Salzsäure (von 10%) auf 140–150° (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2044). $C_7H_9N_3O_2 + 3H_2O = C_7H_6O_5 + 3NH_3$. — Wird aus der Lösung in Alkalien, durch Säuren, in schweren dunklen Flocken gefällt. Kaum löslich in kaltem Alkohol und in Benzol + Aether. Löst sich in kochendem Alkohol zu einer dunkelkirschfarbenen Lösung. Leicht löslich in ätzenden und kohlsauren Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen dunkle, fast unlösliche Niederschläge. Reduktionsmittel (SO_2 , HJ . . .) wirken schwer ein. — $Ag_2.C_7H_3O_5$ (bei 120°). Fast schwarzer Niederschlag. Zeigt, nach dem Trocknen, einen lebhaften, grünlichgelben Metallglanz.

Triacetat $C_{13}H_{12}O_8 = C_7H_3(C_2H_3O_2)_3O_5$. *B.* Aus Trioxytoluchinin und Acetylchlorid bei 100° (MERZ, ZETTER). — Gelblich-metallglänzendes (krystallinisches?) Pulver. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Wird, beim Erwärmen mit Sodalösung, verseift.

Isotoluchinin $(C_7H_6O_2)_x$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von 20 g Toluchinin mit einem Gemisch aus 50 g Vitriolöl und 50 g Wasser (SPICA, *G.* 12, 225). Das ausgeschiedene Pulver wird mit Wasser gewaschen, in Essigsäure gelöst, mit Wasser gefällt und mit kochendem Chloroform gewaschen. — Pulver. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, leicht in Essigsäure. Wird von SO_2 langsam in Isohydrotoluchinin übergeführt.

Isohydrotoluchinin $(C_7H_8O_2)_x$. *B.* Bei tagelangem Einleiten von SO_2 in, mit Wasser übergossenes, Isotoluchinin (SPICA). Man zieht die gebildete Verbindung durch Aether aus. — Perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in Benzol; sehr leicht in Alkohol und Aether. Wandelt sich, an feuchter Luft, allmählich wieder in Isotoluchinin um.

3. Chinone $C_8H_8O_2$.

1. **Aethylchinon** (2, 5) $C_2H_5.C_6H_3O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Aethylindophenol mit verd. H_2SO_4 (BAYRAC, *Bl.* [3] 11, 1130). — Goldgelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 38,2°. Riecht heftig. Sehr leicht löslich in Aether.

2. **1,2-Dimethylchinon** (3, 6), **o-Xylochinon** $(CH_3)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Amino-o-Xylol durch Chromsäure (NÖLTING, FÖREL, *B.* 18, 2673). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 55°. Etwas löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

4,5-Dichlorxylochinon $C_8H_6Cl_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden 4,5-Dichlordiamino-o-Xylols (CLAUS, BERKEFELD, *J. pr.* [2] 43, 584). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 159°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3. **1,3-Dimethylchinon** (2, 5), **m-Xylochinon** $(CH_3)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Beim Erwärmen der Lösung von 5 g Mesidin $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$ in 500 g H_2O und 25 g H_2SO_4 mit 15 g CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1151). Ebenso aus 1,3,5-Xylidin (NÖLTING, FÖREL, *B.* 18, 2679). — Schmelzp.: 72–73°.

4-Chlorxylochinon $C_8H_7ClO_2 = (CH_3)_2.C_6HClO_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-2,5-Diamino-1,3-Xylol mit $FeCl_3$ und Salzsäure (KLAGES, *B.* 29, 314). — Nadeln. Schmelzp.: 218°.

4,6-Dichlorxylochinon $C_8H_6Cl_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2O_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem 4,6-Dichlor-2,5-Diamino-m-Xylol mit Chromsäurelösung in der Kälte (CLAUS, RUNSCHE, *J. pr.* [2] 42, 124). — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

4,6-Dibromxylochinon $C_8H_6Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2O_2$. *B.* Bei der Einwirkung von wasserhaltigem Brom auf 1,3,5-Trimethylphenol (JACOBSEN, *A.* 195, 271). — Große, goldgelbe, spitzwinkelig-rhombische Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirt unverändert bei vorsichtigem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und kohlsauren Alkalien; löst sich in Kalilauge unter Zersetzung.

Oxyxylochinon $C_8H_8O_3 = C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$. *B.* Bei der Destillation von salzsaurem Diaminomesitylen $(CH_3)_2.C_6H(NH_2)_2$ mit Eisenchloridlösung, CrO_3 u. s. w. (FITTE, SIEFERMANN, *A.* 180, 27). — *D.* Man destillirt ein Gemenge von 5 g salzsaurem Diaminomesitylen, 250 g H_2O , 12 g H_2SO_4 und 1 g $K_2Cr_2O_7$, solange noch gelbes Destillat übergeht. Dann wird 1 g $K_2Cr_2O_7$ hinzugegeben, Wasser bis zum ursprünglichen Volumen, wieder destillirt u. s. w. Aus sämtlichen Destillaten gewinnt man das Oxyxylochinon durch Ausschütteln mit Aether. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 103°. Sehr flüchtig

mit Wasserdämpfen. Sublimirt in tiefgoldgelben, langen Nadeln. Riecht wie Chinon $C_6H_4O_2$. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem, äusserst leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Zusatz irgend eines alkalisch reagirenden Körpers (sogar durch $CaCO_3$) rothviolett gefärbt (höchst empfindliche Reaktion — empfindlicher als Lackmustinktur). Wird von SO_2 zu Trioxyisoxylol $C_6H(CH_3)_2(OH)_2$ reducirt. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° entsteht ein bei 124° schmelzender Körper $C_8H_6Cl(C_2H_3O_2)_3$ (?), der (aus Alkohol) in farblosen Prismen krystallisirt, sich nicht in Wasser löst, aber sehr leicht in heissem Alkohol und Aether, schwer in kaltem Alkohol. — $C_8H_7O_3K$. *D.* Man fällt eine Lösung von Oxyxylochinon in Aetheralkohol durch eine, mit Aether versetzte, alkoholische Kalilösung. — Schwarzer, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag. Äußerst leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. Dunkelbraunrother Niederschlag, der aus Alkohol in kleinen, dunkeln Nadeln krystallisirt. Äußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Oxyxylochinhydron. *B.* Bei freiwilligem Verdunsten einer wässrigen Lösung von Trioxyisoxylol an der Luft (F., S.). — Lange, dunkelbraune, metallglänzende Nadeln. Schmelzp.: $142-143^\circ$.

4. **1,4-Dimethylchinon(2,5), Phloron, p-Xylochinon.** *B.* Bei der Destillation der bei $190-220^\circ$ siedenden Antheile des Kresols aus Steinkohlentheer (ROMMER, BOULHON, *J.* 1862, 322; CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 423) oder aus Buchenholztheer (RAD, *A.* 151, 158) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Beim Kochen von Diaminop-Xylol (NIETZKI, *A.* 215, 168) oder von Amino-p-Xylol (CARSTANJEN; NÖLTING, WITF, FOREL, *B.* 18, 2667) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Bei der Oxydation von Pseudocumidin mit CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1151). Beim Erwärmen von Biacetyl mit überessigsiger, verdünnter Natronlauge (PECHMANN, *B.* 21, 1420). $2CH_3.CO.CO.CH_3 = C_8H_8O_2 + 2H_2O$. — *D.* Eine Mischung von 2 Thln. Steinkohlentheerkresol (Siedep.: $190-220^\circ$) und 3 Thln. Vitriolöl bleibt 24 Stunden stehen, bis dieselbe, auf Zusatz von Wasser, kein unverbundenes Kresol mehr abscheidet. Dann fügt man das sechsfache Volumen Wasser hinzu und endlich genügend Braunstein. Beim Erwärmen tritt eine heftige Reaktion und Aufschäumen ein, die man durch Abkühlen mäßigt. Zuletzt wird zum Kochen erhitzt. Ein Theil des Phlorons geht im festen Zustande über, der andere bleibt im wässrigen Destillat gelöst und wird der Lösung, durch Aether, entzogen. Man reinigt das Phloron durch Sublimiren (RAD). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Triklone Prismen (MUTHMANN, *J.* 1889, 1634). Schmelzp.: $123,5^\circ$ (C.); 125° (N.). Sublimirt unzerstört. Schwer löslich in heissem Wasser, sowie in kaltem Alkohol; leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird durch schweflige Säure zu Hydrophloron reducirt. Verbindet sich mit concentrirter Salzsäure zu Chlorhydrophloron $C_8H_9ClO_2$ und Dichlorhydrophloron. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat werden Mono- und Dichlorphloron erhalten. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu p-Nitroso-p-Xylenol.

Dimethylanilimid $C_{16}H_{18}N_2O = O.C_6H_4(CH_3)_2.N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in eine essigsäure Lösung von 1,4-Dimethylphenol und p-Aminodimethylanilin (BAYRAC, *Bl.* [3] 11, 1134). — Rothbraune Tafeln. Schmelzp.: $125-126^\circ$.

Xylochinonoxim $(CH_3)_2.C_6H_2(N.OH).O$ s. Nitrosoxylenol Bd. II, S. 759.

Xylochinondioxim $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(N.OH)_2$. Krystalle (aus Eisessig) (SUTKOWSKI, *B.* 20, 978). Schmelzp.: 254° (PFLUG, *A.* 255, 175). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Rothess Blutlaugensalz erzeugt Dinitrosoxylo.

Diacylderivat $C_{12}H_{14}N_2O_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(N.OC_2H_5O)_2$. *B.* Aus Xylochinondioxim, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SUTKOWSKI). — Kleine, gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 170° . Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Chlorphloron $C_8H_7ClO_2 = (CH_3)_2.C_6HClO_2$. *B.* Beim Ueberleiten von Chlor über erwärmtes Phloron entstehen Mono- und Dichlorphloron. Das Monochlorderivat ist in kaltem, starkem Alkohol löslicher als das Dichlorderivat (RAD). Bei der Oxydation von Chlorhydrophloron (CARSTANJEN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 48° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure. Wird von SO_2 zu Chlorhydrophloron reducirt. Löst sich in kochender, concentrirter Salzsäure unter Bildung von Dichlorhydrophloron.

Dichlorphloron $C_8H_6Cl_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2O_2$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 175° (CARSTANJEN). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, in kochender Essigsäure und in Aether. Wird von SO_2 zu Dichlorhydrophloron reducirt (RAD).

Dibromphloron $C_8H_6Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2O_2$. *D.* Aus Phloron und Bromwasser (CARSTANJEN). — Sehr feine, goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelz-

punkt: 184°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol.

3,6-Dianilino-p-Xylochinon $C_{20}H_{18}N_2O_2 = (C_6H_5 \cdot NH_2) \cdot C_6(CH_3)_2O_2$. Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 264° (PFLUG, A. 255, 171).

4. Chinone $C_9H_{10}O_2$.

1. **Propylchinon(2,5)** $C_3H_7 \cdot C_6H_3 \cdot O_2$. Propylchinonol(4) $C_9H_{10}O_3 = C_3H_7 \cdot C_6H_2(OH)O_2$. Methyläther, Methoxypropylchinon $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_2 \cdot OCH_3$. B. Man reducirt eine Lösung von Asaron in absol. Alkohol mit Natrium und gießt die eisessigsaure Lösung des entstandenen Produkts in, auf -18° gekühlte, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (CIAMICIAN, SILBER, B. 23, 2294). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 111°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

2. **Isopropylchinon(2,5)** $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_3 \cdot O_2$. B. Aus dem entsprechenden Indophenol (BAYRAC, Bl. [3] 13, 984). — Gelbe Prismen. Schmelzpz.: 28,4°. Sehr leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Aether.

3. **1,4-Methyläthylchinon(2,5)** $C_2H_5 \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot O_2$. B. Beim Behandeln der Verbindung $C_{17}H_{20}N_2O$ (s. u.) mit konc. H_2SO_4 (BAYRAC, Bl. [3] 13, 897). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzpz.: 55,3°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht heftig, unangenehm.

Verbindung $C_{17}H_{20}N_2O = O \cdot C_6H_2(CH_3 \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. Bei der Oxydation eines Gemenges von salzsaurem p-Aminodimethylanilin und 1,4-Methyläthylphenol(2), gelöst in Essigsäure, mit $K_2Cr_2O_7$ (BAYRAC). — Kantharidengrüne, lange Nadeln. Schmelzpunkt: 77°.

4. **1,2,4-Trimethylchinon(3,6), Cumochinon** $(CH_3)_3 \cdot C_6H_3 \cdot O_2$. B. Beim Erwärmen der Lösung von 5 g 4-Amino-1,2,3,5-Tetramethylphen in 500 g H_2O und 25 g H_2SO_4 mit 15 g CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, B. 18, 1152). Aus salzsaurem 3,6-Diaminopseudocumol und $FeCl_3$ (NIETZKI, SCHNEIDER, B. 27, 1430). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Schmelzpz.: 11°.

Oxim(6) $C_9H_{11}NO_2 = (CH_3)_3 \cdot C_6H(N.OH) \cdot O$. B. Aus Cumochinon und Hydroxylamin (NIETZKI, SCHNEIDER, B. 27, 1431). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 184°.

5-Chlor-1,2,4-Cumochinon $C_9H_9ClO_2 = (CH_3)_3 \cdot C_6Cl \cdot O_2$. B. Aus 5-Chlor-3,6-Diaminopseudocumol und $FeCl_3$ (NIETZKI, SCHNEIDER, B. 27, 1428). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 72–73°. Liefert, mit SO_2 , das Hydrochinon $C_9H_{11}ClO_2$.

5-Nitrocumochinon $C_9H_9NO_4 = (CH_3)_3 \cdot C_6(NO_2) \cdot O_2$. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen von Pseudocumolchinoncarbonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf dem Wasserbade (NEF, A. 237, 17). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Goldgelbe Blättchen. Schmelzpz.: 113°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von SO_2 zu Nitrohydrocumochinon reducirt.

5. Chinone $C_{10}H_{12}O_2$.

1. **Methyl-4-Propylchinon(2,5)** $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot O_2$. B. Aus dem entsprechenden Indophenylderivat, wie Thymochinon (BAYRAC, Bl. [3] 13, 979). — Erstarrt im Kältegemisch zu goldglänzenden Nadeln und schmilzt dann bei 18°. Nicht destillierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibrom-1,4-Methylpropylchinon $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = CH_3 \cdot C_6Br_2(C_3H_7) \cdot O_2$. B. Durch Oxydation des entsprechenden Dibromdiamino-p-Cymols (CLAUS, HERFELDT, J. pr. [2] 43, 579). — Gelbe Nadeln. Schmelzpz.: 30°.

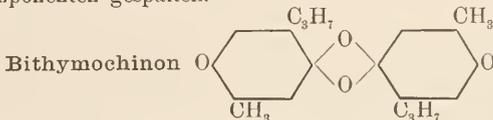
2. **Methyl-2-Isopropylchinon(3,6)** $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot O_2$. **4,5-Dibrom-1,2-Cymochinon** $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7 \cdot C_6Br_2(CH_3) \cdot O_2$. B. Bei der Oxydation des entsprechenden Dibromdiamino-o-Cymols (CLAUS, RAPS, J. pr. [2] 43, 576). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei 40°.

3. **Methyl-3-Isopropylchinon(2,5)** $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot O_2$. **4,6-Dibrom-1,3-Cymochinon** $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7 \cdot C_6Br_2(CH_3) \cdot O_2$. B. Durch Oxydation des entsprechenden 4,6-Dibrom-2,5-Diamino-m-Cymols (CLAUS, HERFELDT, J. pr. [2] 43, 571). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzpz.: 32°.

4. **1-Methyl-4-Methoäthylchinon(2,5), Thymochinon** $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot O_2$. B. Beim Destilliren von Thymol (LALLEMAND, J. 1854, 592), Cymophenol $CH_3 \cdot C_6H_3(C_3H_7) \cdot OH$ (CARTANJEN, J. pr. [2] 15, 410) oder Dithymoläthan $CH_3 \cdot CH(C_{10}H_{12} \cdot OH)$ (STEINER, B. 11, 289) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Aminothymol zerfällt mit Brom-

wasser glatt in Thymochinon und NH_3 (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 172). Man erwärmt 1 Thl. Indothymol (s. u.) 10 Minuten lang mit 10 Thln. Schwefelsäure (von 10%) und schüttelt dann mit Aether aus (D.) (BAYRAC, *Bl.* [3] 7, 99). — D. Man destillirt Aminothymol mit Eisenchloridlösung (ARMSTRONG, *B.* 10, 297). — Man löst 1 Thl. Nitrosothymochinon in 10 Thln. Ammoniak (von 10%), leitet H_2S ein, löst den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag (aus 50 g Thymol) in 900 ccm Schwefelsäure (von 3%), gießt 1 l H_2O und $\frac{1}{2}$ l einer 10 procentigen Lösung von $K_2Cr_2O_7$ hinzu und läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Dann wird der gebildete Niederschlag abgesogen, in 10 Thln. Eisessig gelöst, die Lösung, unter Abkühlen, mit einigen Grammen CrO_3 versetzt, mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3194). Aus Carvakrol und Chromsäuregemisch: REYCHLER, *Bl.* [3] 7, 32. — Gelbe, prismatische Tafeln. Schmelzp.: 45,5° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 53). Siedep.: 232°. Riecht durchdringend. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Aether. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl oder kalter, rauchender Salpetersäure. Wird von SO_2 zu Hydrothymochinon reducirt; mit neutralem Kaliumsulfid entsteht Hydrothymochinonsulfonsäuresalz. Verbindet sich mit Salzsäure zu Chlorhydrothymochinon. Liefert, beim Erhitzen mit Acetylchlorid, Chlorhydrothymochinondiacetat. Mit Benzolsulfinsäure entsteht Dioxymethylpropyldiphenylsulfon. Man erkennt das Thymochinon am besten durch Darstellung von Thymochinhydrone (LIEBERMANN, *B.* 18, 3196).

Thymochinon-Hydrochinonhemiacetal $C_{18}H_{18}O_4 = C_{10}H_{12}O_2 + C_8H_4(OH)_2$. B. Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von 1,7 g Thymochinon und 1 g Hydrochinon (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 20). — Dunkelbraune, cantharidenglänzende, lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 136—137°. Wird durch $CHCl_3$, Benzol oder Ligroin in seine Komponenten gespalten.



B. Bei längerem Stehen einer ätherischen Thymochinonlösung am Licht (LIEBERMANN, *B.* 10, 2177). — D. Man gießt die ätherische Lösung von je $1\frac{1}{2}$ —2 g Thymochinon in Kolben von 3—4 l Inhalt, schwenkt um, läßt einige Tage an der Sonne stehen, wäscht dann das Ausgeschiedene mit absolutem Aether und krystallisirt es aus Alkohol um (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3195). — Lange, hellgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 200—201°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wandelt sich, bei der Destillation, größtentheils in Thymochinon um. Ziemlich schwer löslich in Lösungsmitteln; unlöslich in absolutem Aether. Geht, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure, mit Zinkstaub und NH_3 , mit alkoholischem Schwefelammonium oder beim Destilliren über Zinkstaub in gewöhnliches Hydrothymochinon über. Wird von SO_2 selbst bei 180° nicht angegriffen. Löst sich unzersetzt in heißer, rauchender Salpetersäure. Brom wirkt nur sehr schwach ein. Phenylhydrazin erzeugt ein Phenylhydrazon und Benzolazothymol.

Thymochinondimethylanilimid, Indothymol $C_{18}H_{22}N_2O = O.C_6H_4(CH_3)_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. a. 5-Derivat (N=5). B. Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in eine essigsäure Lösung von p-Aminodimethylanilin und Thymol (BAYRAC, *Bl.* [3] 7, 97). — Violettblaue Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5°. Beständig gegen Alkalien. Mineralsäuren scheiden sofort Thymochinon aus.

b. 2-Derivat. Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in eine essigsäure Lösung von p-Aminodimethylanilin und Carvakrol (BAYRAC, *Bl.* [3] 11, 1135). — Goldgelbe, trikline Prismen. Schmelzp.: 87—88°.

Thymochinonoxim s. Bd. II, S. 772.

Carbanilidothymochinonoxim $C_{17}H_{18}N_2O_3 = C_{10}H_{12} \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NO.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus Thymochinonoxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3106). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 131—132°.

Bithymochinonoxim $C_{10}H_{31}NO_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N.OH \end{matrix}$. B. Man kocht zwei bis drei Stunden lang 10 g Bithymochinon mit 300 ccm Alkohol (von 80%) und 10 g salzsaurem Hydroxylamin (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3198). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Krystallpulver. Schwärzt sich bei 240° und schmilzt bei 264° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge und in kalter, rauchender Salzsäure. Zerfällt, bei längerem Kochen mit HCl , theilweise in Bithymochinon und Hydroxylamin. Wird von Zinn und HCl zu Aminohydrothymochinon reducirt.

Thymochinondioxim $C_{10}H_{14}N_2O_2 = (CH_3, C_6H_7).C_6H_2(N.OH)_2$. *B.* Beim Kochen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Nitrosothymol mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, unter zeitweiligem Zusatz von wenig Soda (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 23, 3558). — Körnige Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 255°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Die Lösung in Natron liefert mit rothem Blutlaugensalz p-Dinitrosocymol.

Acetylderivat $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_{10}H_{13}N_2O_2.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Diacetylderivat (s. d.) und alkoholischer Jodlösung (BÖHM, *B.* 28, 1547). Beim Erhitzen des Diacetylderivats auf 150° (*B.*) — Seideglänzende Kryställchen (aus Ligroin).

Diacetylderivat $C_{14}H_{18}N_2O_4 = C_{10}H_{12}N_2O_2.(C_2H_3O)_2$. a. a-Modifikation. *B.* Beim Erwärmen von Thymochinondioxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) (BÖHM). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 110°. Geht, beim Erwärmen mit Ligroin, wie auch durch Jod, in die b Modifikation über.

b. b-Modifikation. *B.* Beim Erwärmen der a-Modifikation mit Ligroin und etwas Jod (BÖHM). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 110°.

Bithymochinondioxim $C_{10}H_{14}N_2O_2 = (CH_3, C_6H_7)_2C_6H_2(N.OH)_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr, auf 145° von 1 Thl. Bithymochinon mit 1 Thl. salzsaurem Hydroxylamin, $\frac{1}{2}$ Thl. Soda und 5 Thln. Alkohol (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3200). — Pulver. Schmilzt gegen 290° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und Aceton. Löst sich in Kalilauge schwerer, aber in Salzsäure leichter als Polythymochinonoxim. Wird von Reduktionsmitteln in p-Diaminocymol umgewandelt.

Thymochinhydron: LIEBERMANN, *B.* 18, 3196.

Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO = CH_3.C_6H_2(C_6H_7) \begin{matrix} \text{NCl} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$. *D.* Durch Eintropfen einer Chlorkalklösung in eine kaltgesättigte, angesäuerte Lösung von salzsaurem Aminothymol (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 169). Man setzt so lange Chlorkalklösung hinzu, bis das gefällte Oel und die Flüssigkeit gelb geworden sind, schüttelt dann mit Aether aus und reinigt das in Lösung gegangene Thymochinonchlorimid durch Destillation mit Wasserdampf. — Durchdringend chinonartig riechendes Oel, das unter Umständen zu Krystallen erstarrt. Verpufft bei 160—170°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Zerfällt, beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure, in Chloraminothymol, Chlorthymochinon und Dichlorthymochinon. Ebenso entstehen, beim Erwärmen mit mäfsig starker Bromwasserstoffsäure, bromwasserstoffsäures Bromaminothymol, Dibromthymochinon und etwas Bromthymochinon. Mit verdünnter Bromwasserstoffsäure entsteht kein Bromaminothymol, sondern nur Bromthymochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° unverändert; mit Alkohol (von 98 %) entsteht aber, bei dieser Temperatur, Thymochinon. Wird von wässriger, schwefeliger Säure zu Hydrothymochinon reducirt, während mit konzentrierter Natriumdisulfidlösung Aminothymolsulfonsäure und ein bei 169—170° schmelzender stickstoff-, chlor- und schwefelfreier Körper entsteht. Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (spec. Gew. = 1,08) erhält man p-Aminothymol und Hydrothymochinon.

Chlorthymochinon $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_6H_7.C_6HCl(CH_3).O_2$. *B.* Entsteht, neben viel Dichlorthymochinon und Chloraminothymol, beim Erwärmen von Thymochinonchlorimid mit 4—5 Vol. rauchender Salzsäure (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 178). $C_{10}H_{12}ClNO + 3HCl + H_2O = C_{10}H_{11}ClO_2 + NH_4Cl + 2HCl$. Man zieht die gefällten Chlorthymochinone mit Aether aus und destillirt sie mit Wasser, wobei zunächst Chlorthymochinon übergeht.

6-(α -)Chlorthymochinon. *B.* Durch Destillation von Chlorhydrothymochinon (Schmelzp.: 70°) mit Eisenchloridlösung (SCHNITER, *B.* 20, 1317). — Gelbliches Oel. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert mit HCl und $FeCl_3$ Dichlorthymochinon.

3-(β -)Chlorthymochinon. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von 3-Bromthymochinon in $CHCl_3$ (SCHNITER, *B.* 20, 1319) — Flüssig. Nicht destillirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert, bei der Reduktion (durch NH_3O), ein flüssiges Chlorhydrothymochinon. Mit Brom entsteht Chlorbromthymochinon (Schmelzpunkt: 78°).

Chlorthymochinonchlorimid $C_{10}H_{11}Cl_2NO = CH_3.C_6HCl(C_6H_7) \begin{matrix} \text{NCl} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$. *B.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung von Chloraminothymol mit Chlorkalklösung (ANDRESEN). — Oelig. Zerfällt, beim Uebergießen mit konzentrierter Salzsäure, in Chloraminothymol, Dichlorthymochinon und etwas Chlorthymochinon.

Dichlorthymochinon $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_6H_7.C_6Cl_2(CH_3).O_2$. *B.* Siehe Chlorthymochinon. Entsteht, neben wenig Chlorthymochinon, bei der Einwirkung von konzentrierter

Salzsäure auf Chlorthymochinonchlorimid (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 176). Entsteht, neben Chloraminothymol, beim Stehen von Nitrosothymol mit rauchender Salzsäure (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2315). $2C_{10}H_{13}NO_2 + 5HCl = C_{10}H_{10}Cl_2O_2 + OH.C_{10}H_{11}Cl(NH_2).HCl + NH_4Cl + H_2O$. — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von SO_2 nicht reducirt. Geht mit Sn und HCl in Hydrothymochinon über.

Bromthymochinon $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_3H_7.C_6HBr(CH_3).O_2$. a. 6-(oder 3-)(?)-Bromthymochinon. *B.* Entsteht, neben Dibromthymochinon, beim Erwärmen von Thymochinon mit Bromwasser. Dibromthymochinon ist in kaltem Alkohol schwerer löslich als Bromthymochinon (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 55). Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Bromaminothymol mit KNO_3 , dann mit verdünnter H_2SO_4 und darauf folgendes Erhitzen im Dampfströme (MAZZARA, DISCALZO, *G.* 16, 197). Durch Oxydation einer gekühlten Lösung von Dibromthymol in wenig Eisessig und Chromsäure, gelöst in Eisessig, oder durch Oxydation von 6-Brom-2-Aminothymol mit CrO_3 (KEHRMANN, *B.* 22, 3264). — Zolllange Prismen, seltener Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48° (M., D.; K.; vgl. SCHNITER, *B.* 20, 1318). Liefert, bei der Reduktion durch SO_2 , ein bei 52–53° schmelzendes Bromhydrothymochinon.

Monoxim $C_{10}H_{13}BrNO_2 = C_{10}H_{11}BrO.N.OH$. *B.* Aus 6-Bromthymochinon und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, *B.* 22, 3266). — Länge, hell citronengelbe Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich bei 148–152°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Salpetersäure erzeugt Dinitrothymol.

Acetylderivat $C_{12}H_{14}BrNO_3 = C_{10}H_{11}BrNO_2.C_2H_3O$. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 83° (KEHRMANN, *B.* 22, 3266). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. 3-Bromthymochinon. *B.* Durch Oxydation von 3-Brom-5-Aminocarvakrol oder 3-Bromcarvakrol-5-Sulfonsäure mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, *B.* 22, 3268). — Grofse, dunkelorange gelbe, achtseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 54–55°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Das **Monoxim** schmilzt bei 148°, unter Zersetzung.

Beim Behandeln von Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{13}ClNO$ mit mäfsig starker Bromwassertoffsäure entsteht, neben viel Dibromthymochinon, ein flüssiges Bromthymochinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 184). Dasselbe wird von Sn und HCl zu Hydrothymochinon reducirt und giebt mit alkoholischem Kali ein krystallisirtes, sublimirbares Oxythymochinon.

Dibromthymochinon $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6Br_2(CH_3).O_2$. *B.* Aus Thymochinon und Brom (CARSTANJEN). Aus Thymochinonchlorimid und HBr (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 184). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 73,5°. Wird von SO_2 nicht angegriffen. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydrothymochinon. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Kalilauge, unter Bildung von Dioxythymochinon (?). Mit alkoholischer Anilinlösung erhält man purpurviolette Blättchen (Dianilinothymochinon (?)).

Chlorbromthymochinon $C_{10}H_{10}ClBrO_2$. a. 6-Chlor-3-Brom-($\alpha\beta$ -)Thymochinon. *B.* Durch Destillation von 6,3-Chlorbromhydrothymochinon mit Eisenchloridlösung; durch Bromiren von 6-Chlorthymochinon (SCHNITER, *B.* 20, 1318). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Wird von NH_3O (aber nicht von SO_2) zu Chlorbromhydrothymochinon reducirt.

b. 3-Chlor-6-Brom-($\beta\alpha$ -)Thymochinon. *B.* Durch Bromiren von 3-Chlorthymochinon (SCHNITER). — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 78°.

Jodthymochinon $C_{10}H_{11}JO_2 = C_3H_7.C_6HJ(CH_3).O_2$. a. 6-Jodthymochinon. *B.* Durch vorsichtige Oxydation von 2-jodthymol-6-sulfonsaurem Kalium mit verdünnter Chromsäurelösung (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 394). Man saugt den gebildeten Niederschlag ab, destillirt ihn mit Wasserdampf und krystallisirt das Destillat aus Alkohol um. — Gelbrothe Prismen (aus Alkohol von 95%). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2-Oxim $C_{10}H_{13}JNO = C_3H_7.C_6HJ(CH_3)(N.OH).O$. *B.* Bei zweistündigem Kochen einer Lösung von 6-Jodthymochinon in Alkohol (von 75%) mit stark überschüssigem Hydroxylamin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 395). — Zollange, goldgelbe Prismen und Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 130°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Dinitrothymol oxydirt. Beim Behandeln mit Salzsäure und $SnCl_2$ entsteht Jodaminothymol.

Acetylderivat $C_{12}H_{14}JNO_3 = C_{10}H_{11}JNO_2.C_2H_3O$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 69–70° (KEHRMANN). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. 3-Jodthymochinon. *B.* Beim Versetzen einer verd. schwefelsauren Lösung von 3-jodcarvakrol-5-sulfonsaurem Kalium mit überschüssiger, schwefelsaurer Chromsäurelösung (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 188). — Granatrothe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65 bis 66°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

6-Methylaminothymochinon $C_{11}H_{15}NO_2 = NH(CH_3).C_6H(CH_3.C_6H_7).O_2$. *B.* Entsteht, neben Dimethylaminothymochinon, beim Behandeln einer kalten, nicht zu konzentrierten, alkoholischen Lösung von Thymochinon mit Methylamin (ZINCKE, *B.* 14, 97). $C_{10}H_{12}O_2 + NH_2(CH_3) = C_{11}H_{15}NO_2 + H_2$. Die Lösung wird mit viel Wasser gefällt und der Niederschlag mit Wasserdämpfen destilliert. — Dunkelviolette Blättchen (aus sehr schwachem Alkohol), schwarze Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 74°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Die Lösungen sind tief violett gefärbt. Wird, in alkoholischer Lösung, von HCl oder H_2SO_4 sehr leicht gespalten in Methylamin und Oxythymochinon. Schweflige Säure wirkt in höherer Temperatur ein und bildet Hydrothymochinon, Dioxythymochinon u. a. Körper.

6-Dimethylaminothymochinon $C_{12}H_{17}NO_2 = N(CH_3)_2.C_{10}H_{11}.O_2$. *D.* Man vermischt eine alkoholische Thymochinonlösung mit Dimethylamin, fällt nach einiger Zeit mit Wasser und destilliert das ausgefallte Oel mit Wasserdämpfen. Das übergegangene Oel löst man in Aether und verdunstet die entwässerte Lösung (H. SCHULZ, *B.* 16, 900). — Dickes, intensiv gefärbtes Oel. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in verdünnten Säuren mit brauner Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter HCl, in Dimethylamin und Oxythymochinon.

Diaminothymochinon $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_3H_7.C_6(CH_3)(NH_2)_2.O_2$ (?). *B.* Bei dreistündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von je 1 g Anilinooxythymochinon mit konzentriertem, alkoholischem NH_3 (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 115). $C_{16}H_{17}NO_3 + 2NH_3 = C_{10}H_{14}N_2O_2 + C_6H_5.NH_2 + H_2O$. — Dunkelblaue Krystalle. Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol und Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in kochendem Eisessig. Krystallisiert, aus Eisessig, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Eisessig in schwarzen Tafeln. Löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure.

3,6-Bis-Methylaminothymochinon $C_{12}H_{18}N_2O_2 = (NH.CH_3)_2.C_{10}H_{10}.O_2$. *B.* Entsteht, neben Methylaminothymochinon, beim Behandeln einer kalten, konzentrierten, alkoholischen Thymochinonlösung mit Methylamin (ZINCKE, *B.* 14, 94). $C_{16}H_{19}O_2 + 2NH_3(CH_3) = C_{12}H_{18}N_2O_2 + H_4$. Scheidet sich zum größten Theile beim Stehen der Lösung ab, der Rest wird durch wenig Wasser ausgefällt. Entsteht auch bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibromthymochinon (Z.). — Röthlichviolette, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Natronlauge, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Gibt mit Benzoylchlorid ein in Alkalien unlösliches Dibenzoylderivat. Wird, in alkoholischer Lösung, von Kali oder H_2SO_4 leicht zerlegt in Methylamin und Dioxythymochinon. Wässrige, schweflige Säure erzeugt bei 120–130° Oxy- und Dioxyhydrothymochinon.

Oxythymochinon $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_6H(CH_3.C_6H_7).O_2$. a. (α -)6-Oxythymochinon. *B.* Beim Auflösen von 6-Bromthymochinon in Kalilauge (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 57). Bei der Destillation von salzsaurem Diaminothymol oder von salzsaurem Diaminocymophenol mit Eisenchloridlösung (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 399). Beim Behandeln von Methylaminothymochinon mit Alkohol und HCl (ZINCKE, *B.* 14, 97). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schmelzp.: 166–167° (SCHULZ, *B.* 16, 901; vgl. LADENBURG und ENGELBRECHT, *B.* 10, 1220; LIEBERMANN, *B.* 10, 79 u. 613; LADENBURG, *B.* 10, 49). Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und Alkalien mit purpurrother Farbe. Mit Anilin entsteht Anilinoxythymochinon; Aethylamin wirkt nicht ein. Hydroxylamin erzeugt Aminoxythymochinon. SO_2 giebt ein farbloses Reduktionsprodukt, das von Eisenchlorid wieder zu Oxythymochinon oxydirt wird.

Aethyläther $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_{11}.O_2$. *B.* Aus Oxythymochinon und Aethyljodid bei 100° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 60). — Sublimirt in goldgelben Blättchen.

b. (β -)3-Oxythymochinon. *B.* Durch Oxydation von Diaminokarvakrol mit $FeCl_3$ (MAZZARA, *B.* 23, 1392). — Dunkelorange gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 181–183°.

Chloroxythymochinon $C_{10}H_{11}ClO_3 = OH.C_6Cl(CH_3.C_6H_7).O_2$. *B.* Entsteht, neben Oxythymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Chlordinitrocymol (erhalten aus Dinitrothymol und PCl_5) mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1221). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Sublimirt leicht. Ungemein löslich in Alkohol und Toluol. Löst sich mit vio-

letter Farbe in Aetzkali oder Pottasche. Geht, beim Kochen mit Kali, in Dioxythymochinon über.

Aminoxythymochinon $C_{10}H_{13}NO_3 = OH.C_6(NH_2)(CH_3.C_3H_7).O_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oxythymochinon mit $NH_3O.HCl$ (KOWALSKI, *B.* 25, 1661). — Braune Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 190° . Beim Erhitzen mit HCl auf 180° entsteht Dioxythymochinon.

Anilinoxythymochinon $C_{16}H_{17}NO_3 = OH.C_6(NH.C_6H_5)(CH_3.C_3H_7).O_2$. *B.* Beim Kochen von Oxythymochinon mit Anilin und Alkohol (oder Eisessig) (H. SCHULZ, *B.* 16, 902). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol oder verd. Essigsäure um. — Kleine, schwarzviolette, metallglänzende Nadeln. Schmelzp.: $134-135^\circ$. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol mit tieferer Farbe. Löst sich in NH_3 und Alkalicarbonaten mit blauvioletter Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, in Anilin und Dioxythymochinon. Beim Kochen mit Anilin scheint ein Dianilinoxythymochinon zu entstehen. Mit alkoholischem NH_3 entsteht Diaminothymochinon.

p-Toluidooxythymochinon $C_{17}H_{19}NO_3 = OH.C_6(NH.C_7H_7)(CH_3.C_3H_7).O_2$. *B.* Aus Oxythymochinon und p-Toluidin (H. SCHULZ). — Gleicht der Anilinverbindung. Schmelzpunkt: $164-165^\circ$.

Dioxythymochinon $C_{10}H_{12}O_4 = (OH)_2.C_6(CH_3.C_3H_7).O_2$. *B.* Beim Kochen von Oxythymochinon oder von Chloroxythymochinon mit Kalilauge; entsteht, neben Oxythymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Dinitrothymoläthyläther (durch Zinn und Salzsäure) mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1222). Beim Behandeln von 3,6-Bis-Methylaminothymochinon mit Alkohol und H_2SO_4 (ZINCKE, *B.* 14, 95). $C_{12}H_{18}N_2O_2 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + 2NH_2(CH_3)$. — Hellrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° (Z.), 220° (L., E.). Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und nicht leicht in heissem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Derivate: ZINCKE. — $Ba.C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. Dunkelviolette oder schwarzgrüne Nadeln und Blättchen. In Wasser schwer löslich. — $Pb.A.$ Grüner Niederschlag.

Diacetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_{10}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 81° .

Dibenzoat $C_{24}H_{20}O_8 = C_{10}H_{10}(C_7H_5O)_2O_4$. Gelbliche, dicke Prismen oder Nadeln Schmelzp.: 163° .

5. **1,2,4,5-Tetramethylchinon, Durolochin** $C_9(CH_3)_4O_2$. *B.* Durch Versetzen von salzsaurem Diaminodurolo mit Eisenchlorid (NEF, *A.* 237, 5). Beim Erwärmen von Acetylpropionyl $CH_3.CO.CO.C_2H_5$ mit verdünnter Natronlauge (PECHMANN, *B.* 21, 1420). Entsteht, neben Angelikasäure und Aethyl-lakrylsäure, bei 12stündigem Erwärmen von (20 g) 3,3-Dichlorpentanon(2) mit (2 Mol.) K_2CO_3 -Lösung (von 10%) (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 51, 538). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 111° . Sublimirt schon bei 100° in langen, gelben Nadeln. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Ligroin. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht Durenol. Mit Phenylhydrazin entsteht Hydrodurolochinon.

6. **Diisoamylchinon** $C_{16}H_{24}O_2 = [(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2]_2.C_6H_2.O_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 5 g Diisoamylhydrochinon in 50 g Alkohol mit 15 g $FeCl_3$ (KÖNIGS, *MA1*, *B.* 25, 2653). — Hellgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140° . Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin.

C. Chinon $C_nH_{2n-10}O_2$.

5,6,7,8-(Ar-)Tetrahydro-(α -)1,4-Naphtochinon $C_{10}H_{10}O_2 = \begin{matrix} CH_2.CH_2.C.CO.CH \\ CH_2.CH_2.C.CO.CH \end{matrix}$.

B. Man trägt (18 g) Ar-Tetrahydro α -Naphtylamin in ein Gemisch aus (500 g) Wasser und (150 g) Vitriolöl ein und tröpfelt, nach dem Abkühlen auf $5-10^\circ$, eine konc. Lösung von (16 g) $Na_2Cr_2O_7$ hinzu (BAMBERGER, LENGFELD, *B.* 23, 1131). — Schmelzp.: $55,5^\circ$. Gleich ganz dem Chinon $C_8H_4O_2$.

D. Chinone $C_nH_{2n-14}O_2$.

Das α -Naphtochinon und alle übrigen (wasserstoffärmeren) Chinone entstehen leicht beim Behandeln von Kohlenwasserstoffen mit CrO_3 und Essigsäure. Die Oxydation erfolgt stets nach der Gleichung $C_mH_{2m} + O_3 = C_mH_{2m-2}O_2 + H_2O$.

Die Konstitution des α -Naphthochinons ergibt sich aus der Thatsache, dass dasselbe durch Oxydation von 1,4-Naphthylendiamin $C_{10}H_6(NH_2)_2$ entsteht. Da nun, bei der Oxydation von α -Naphthochinon, Phtalsäure entsteht, so müssen beide Sauerstoffatome in einem Benzolkern enthalten sein.

Das β -Naphthochinon entsteht durch Oxydation des 1-Amino- β -Naphthols $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$. Also befinden sich die beiden Sauerstoffatome an der α - und β -Stelle, und zwar, wie sich aus den Eigenschaften des entsprechenden α -Nitro- β -Naphthylamins ergibt (Bildung von Anhydrobase aus Nitroacetyl-naphthalid) in benachbarter Lagerung. Da nun β -Naphthochinon bei der Oxydation ebenfalls Phtalsäure liefert, müssen beide Sauerstoffatome im selben Benzolring enthalten sein.

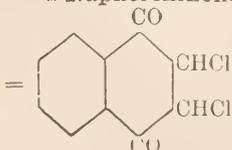
I. Chinone $C_{10}H_6O_2$.



B. Beim Behandeln von Naphtalin mit

CrO_3 und Essigsäure (GROVES, *A.* 167, 357). Bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch auf 1,4-Naphthylendiamin oder 4-Amino- α -Naphthol (LIEBERMANN, *A.* 183, 242), auf α -Naphthalidin, Dimethylnaphthalidin, γ -Naphthalidinsulfonsäure (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* 12, 2306). Bei der Oxydation von α -Naphtholacetat durch CrO_3 und Eisessig, in niedriger Temperatur, werden drei isomere (?) Naphthochinone gebildet (O. MILLER, *B.* 14, 1600). — *D.* 1 Thl. α -Naphthalidin wird in 25 Thln. H_2O und 6 Thln. H_2SO_4 gelöst und in die abgekühlte Lösung allmählich $2\frac{1}{2}$ Thle. pulverisirtes Kaliumdichromat eingetragen. Aus dem entstandenen Niederschlage zieht man, nach dem Trocknen, durch Aether das Chinon aus (MONNET, REVERDIN, NOELTING). — Man löst je 5 g Naphtalin in 30 g Eisessig und giebt allmählich 15 g CrO_3 (gelöst in 10 cm Wasser) hinzu, sodass stets eine lebhaft wirkung erfolgt (PLIMPTON, *Soc.* 37, 634). Oder besser: man giebt, nach erfolgter Einwirkung, 15 cm Wasser hinzu, erhitzt im Wasserbade und lässt auf 20° abkühlen. Dann wird rasch vom Naphtalin abfiltrirt und aus dem Filtrat, durch Zugabe eines gleichen Volumens Wasser und dann von Soda, das Naphthochinon gefällt. Man krystallisirt dieses aus Ligroin um (JAPP, MILLER, *Soc.* 39, 220; vgl. MILLER, *Z.* 16, 417). — Man behandelt 4-Amino- α -Naphthol mit Chromsäuregemisch (siehe Darstellung von β -Naphthochinon) (LIEBERMANN, *B.* 14, 1796; ZINCKE, *A.* 286, 70). Man reinigt das Chinon durch Destillation mit Wasserdämpfen. — Gelbe, trikline Nadeln. Schmelzp.: 125° . Verflüchtigt sich leicht im Wasserdampfstrome. Riecht wie gewöhnliches Chinon $C_6H_4O_2$. Wenig löslich in Ligroin, leicht in Aether, Benzol, CS_2 , $CHCl_3$. Löslich in Alkohol und Eisessig und nicht unbedeutend löslich in Wasser. Löst sich in Alkalien mit röthlich brauner Farbe. Wird von SO_2 , in der Kälte, fast gar nicht angegriffen. Wird, beim Erhitzen mit HJ und Phosphor, zu Hydronaphthochinon $C_{10}H_6(OH)_2$ reducirt. Bei länger dauernder Einwirkung von HJ entsteht α -Dinaphthylidihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4$ (?) (KORN, *B.* 17, 3025). Mit $Sn + HCl$ wird α -Hydronaphthochinon gebildet. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entsteht ein graues, amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, wohl aber theilweise in Eisessig löst, mit blauer Farbe (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178). Liefert mit Schwefelsäure (von 50%) ein violettes Kondensationsprodukt (LIEBERMANN, *B.* 18, 967). Beim Stehen der Lösung in Natronlauge an der Luft entsteht α -Oxynaphthochinon. $HClO$ erzeugt $\alpha\alpha$ -Diketotetrahydronaphthylenoxid $C_{10}H_6O_3$. Nimmt direkt (2 At.) Chlor oder Brom auf. Liefert mit Benzoësäure bei 160° die Verbindung $C_{27}H_{12}O_8$. Ammoniak verwandelt das Naphthochinon in einen braunen, amorphen Körper. Mit primären Alkoholbasen entstehen aber krystallisirte, indifferentere Körper. Die Reaktion verläuft unter Bildung von Hydronaphthochinon. $2C_{10}H_6O_2 + NH_2R = C_{10}H_5(NHR)O_2 + C_{10}H_6(OH)_2$. Sekundäre Basen wirken schwerer, tertiäre gar nicht ein. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Benzolazo- α -Naphthol.

α -Naphthochinondichlorid, $\alpha\alpha$ -Diketo- $\beta\beta$ -Dichlortetrahydronaphthalin $C_{10}H_6Cl_2O_2$



B. Man sättigt eine Lösung von 1 Thl. α -Naphthochinon in

15 Thln. Eisessig mit Chlor und lässt einige Zeit stehen (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2756).

— Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 176° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Natriumacetat entsteht Chlor- α -Naphthochinon. Liefert, beim Stehen mit Kalilauge, Chloroxynaphthochinon $C_{10}H_6ClO_3$.

α -Naphthochinondibromid $C_{10}H_6Br_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine Lösung von 1 Thl. Naphthochinon in 10 Thln. Eisessig (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2757). — Breite Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 92° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Geht leicht in Brom- α -Naphthochinon über.

Naphthochinonchlorimid $C_{20}H_{10}NClO_3 = \overset{C_{10}H_5O_2}{\underset{NCl}{\text{C}_{10}H_5}} \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 4-Amino- α -Naphthol mit Chlorkalklösung (HURSCHE, *B.* 13, 1910). — Hellbraune Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 85° . Explodiert bei 130° . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure.

Naphthochinonphenyldiimid $N(C_6H_5):C_{10}H_6:NH$ s. 1,4-Naphtylendiamin.

α -Naphtholblau, α -Naphthochinondimethylanilenimid, Dimethylaminophenonaphthazon $C_{18}H_{16}N_2O = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \diagdown O \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Nitrosodimethylanilin und α -Naphthol mit Zinkstaub oder Glykose; bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Dimethyl-*p*-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ und α -Naphthol (MÖHLAU, *B.* 16, 2851). Beim Erwärmen von Dibrom- α -Naphthol mit einer wässrigen Lösung von Dimethyl-*p*-Phenylendiamin, unter zeitweiligem Zusatz von Soda oder Natron (M.). — *D.* Man reducirt die Lösung von 32,5 Thln. salzsaurem *p*-Nitrosodimethylanilin in 2500 Thln. Wasser mit Zinkstaub, säuert die filtrirte Lösung mit HCl an, gießt die Lösung von 30 Thln. salzsaurem α -Naphthylamin in 500 Thln. Wasser hinzu und dann eine Lösung von 30 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in 500 Thln. H_2O . Den gebildeten Niederschlag filtrirt man ab und mischt ihn mit 500 Thln. H_2O , 50 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,4) und 100 Thln. einer 10procentigen Glykoselösung, erwärmt einige Zeit auf 80° und leitet in die filtrirte Lösung Luft (MÖHLAU, *B.* 18, 2917). — Blauviolette, bronze-glänzende Krystalle (aus Alkohol). Absorptionsspektrum: A. 289, 129. Unlöslich in Wasser, in Alkohol leichter als in Aether löslich. Löst sich in Säuren mit gelber Farbe; die Lösung hält bald α -Naphthochinon-*p*-Dimethylaminoanilin.

Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Naphthochinon mit 3 Thln. Benzoesäure auf 160° (JAPP, MILLER, *Soc.* 39, 221). $2C_{10}H_6O_2 + C_7H_6O_2 = C_{27}H_{12}O_3 + 3H_2O$. Den gleichzeitig entstehenden Farbstoff entfernt man durch Auskochen mit Anilin. Entsteht nicht bei der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Naphthochinon. — Hellröthlichbraune, kleine Nadeln. Schmilzt oberhalb 360° . Unlöslich in den gewöhnlichen, indifferenten Lösungsmitteln und in Natronlauge; löst sich bei 300° in Anilin. Wird von Chromsäuregemisch oxydirt, ohne Benzoesäure zu liefern. Mit $KMnO_4$ entsteht Phthalsäure. HJ (mit Phosphor) ist bei 250° ohne Wirkung. Entwickelt mit Zinkäthyl bei 100° kein Gas.

Hydroxylaminderivate des α -Naphthochinons. α -Naphthochinonoxim siehe 4-Nitroso- α -Naphthol Bd. II, S. 860.

Dibromnaphthochinonoxim = Bromnitroso- α -Naphthol s. Bd. II, S. 862.

α -Naphthochinondioxim $C_{10}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6(N.OH)_2$. *B.* Man vertheilt 1 Thl. 4-Nitroso- α -Naphthol in 500 Thln. Wasser, fügt 2 Mol. $NH_3O.HCl$ hinzu und so viel Alkohol, dass sich beim Erwärmen Alles löst, und kocht 2 Tage lang (NIETZKI, GUTERMAN, *B.* 21, 433). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 207° unter Zersetzung. Wird von rothem Blutlaugensalz und Kali zu 1,4-Dinitronaphthalin oxydirt.

Diäcetylderivat $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_{10}H_6(N.OC_2H_3O)_2$. *B.* Aus Naphthochinondioxim und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, GUTERMAN, *B.* 21, 433). — Verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt: 160° .

2-Chlornaphthochinon $C_{10}H_5ClO_2$. *B.* Nebenprodukt der Darstellung von 2,3-Dichlornaphthochinon aus 2,4-Dinitronaphthol mit HCl und $KClO_3$ (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). Beim Erwärmen von 2,4-Dichlor- α -Naphthol mit CrO_3 und Eisessig (CLEVE, *B.* 21, 873). Beim Kochen von Trichlorketonaphthalin (S. 170) mit wasserhaltigem Alkohol oder Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1038). $C_{10}H_5Cl_3O + H_2O = C_{10}H_5ClO_2 + 2HCl$. Bei der Oxydation von 1,2,4-Trichloraphthalin mit CrO_3 und Eisessig (CLEVE, *B.* 23, 955). Beim Kochen von α -Naphthochinondichlorid mit Natriumacetat und Eisessig (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2757). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: $117-118^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Giebt, mit Anilin, Chloranilino- α -Naphthochinon $C_{10}H_4ClO_2.NH.C_6H_5$ (Schmelzpunkt: $202-203^\circ$).

Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$, *a.* α -2,3-Dichlornaphtochinon. *B.* Bei $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen von 100 g Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_2Cl_4$ mit 600 cem Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (LAURENT, *A.* 35, 299; HELBIG, *B.* 28, 505). Beim Behandeln einer essigsäuren Naphthalinlösung mit CrO_2Cl_2 (CARSTANJEN, *B.* 2, 633). Beim Behandeln von 2,4-Dinitro- α -Naphthol mit HCl und $KClO_3$ (GRAEBE, *A.* 149, 3). Beim Behandeln von 2,3-Dichlor- α -Naphthol mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, KNVRIM, *B.* 18, 2928). Durch Oxydation von *v*-Tetrachlornaphtalin (Schmelzpt.: 140°) mit HNO_3 oder mit CrO_3 (CLAUS, MIELCKE, *B.* 19, 1184). Beim Erhitzen von Pentachlortetrahydronaphtenon $C_{10}H_5Cl_5O$ (S. 164) mit verd. Alkohol oder mit verd. Essigsäure auf 120 – 130° (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1045). Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von 1,4-Naphtochinonchlorimid mit viel konc. HCl (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 249). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Chlor- α -Naphtochinon in Eisessig (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2757). — *D.* Ein Gemenge von 1 Thl. 2,4-Dinitro- α -Naphthol und 3–4 Thlu. $KClO_3$ wird in Salzsäure (gleiche Volume rohe Säure und Wasser) eingetragen. Zuletzt giebt man noch so lange $KClO_3$ hinzu, bis das gebildete rothgelbe Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt. Diese werden erst mit heissem Wasser, dann mit kaltem Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE). Man übergiebt (1 Thl.) salzsaures α -Amino- α -Naphthol mit (5 Thln.) Eisessig und leitet, unter Kühlung, Chlor ein, bis die Lösung stark nach Chlor riecht. Das abgeschiedene Dichlornaphtochinon krystallisirt man aus heissem Eisessig um (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 371). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzpt.: 189° (GRAEBE); 196° (HELBIG). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol. Kalte Natronlauge wirkt langsam ein; löst sich leicht in kochender Natronlauge, mit carmoisinrother Farbe, unter Bildung von Chloroxynaphtochinon. Wird beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) langsam in Phtalsäure verwandelt; daneben entsteht etwas Trichlornaphtochinon. SO_2 wirkt sehr schwer ein. Alkalisulfite bewirken aber sehr leicht die Bildung einer Oxynaphtochinonsulfonsäure. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor tritt Reduktion zu Dichlorhydronaphtochinon ein. Sehr leicht erfolgt diese Reduktion auch durch Sn und HCl, dabei wird aber auch zugleich ein Theil des Chlors gegen Wasserstoff ausgetauscht. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° entsteht 1,2,3,4,8-Pentachlornaphtalin. Beim Erhitzen mit Braunstein und konc. HCl auf 160° entsteht Tetrachlor- α -Diketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O_2$. Mit Kaliumnitrit entsteht Nitroxynaphtochinon. Liefert mit Anilin Chloranilinonaphtochinon. Aehnlich verläuft die Einwirkung von primären und sekundären Basen überhaupt. [Es gelingt nicht, das andere Chloratom zu eliminiren.] Die gebildeten Amine lösen sich in, mit einigen Tropfen versetzter, Natronlauge mit rother oder tiefvioletter Farbe. Beim Kochen mit Natron oder Säuren zerfallen sie in Choroxyaphtochinon und die Basen (PLAGEMANN, *B.* 15, 484). Mit Diphenylamin verbindet sich Dichlornaphtochinon nicht.

Dichlornaphtochinondiimid $C_{10}H_6Cl_2N_2$. *B.* Beim Versetzen einer kalten Lösung von 1,4-Naphtylendiamin in überschüssiger Salzsäure mit Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, *B.* 22, 591). — Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 136 – 137° . Riecht intensiv nach Chinon. Wird von $SnCl_2$ in 1,4-Naphtylendiamin zurückverwandelt. B im Versetzen der eisessigsäuren Lösung mit konc. HCl scheidet sich 2,3-Dichlornaphtochinon aus.

b. β -Dichlornaphtochinon. Nebenprodukt der Darstellung von 2,3-Dichlornaphtochinon aus 2,4-Dinitro- α -Naphthol (PLAGEMANN). — Schmelzpt.: 152 – 153° .

c. 5,8-(*p*)-Dichlornaphtochinon. *B.* Entsteht, neben Dichlorphtalid, beim Versetzen einer Lösung von 10 g 1,4-Dichlornaphtalin in 150 cem Eisessig mit einer Lösung von 30–35 g CrO_3 in 300–400 cem Eisessig (GUARESCHI, *B.* 19, 1155). Man verdünnt mit dem 7–8fachen Volumen Wasser und krystallisirt das gefällte Dichlornaphtochinon aus Alkohol um. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 173 – 174° . Sublimirt in Nadeln. Löslich in Aether.

Anilid $C_{16}H_{10}ClNO_2 = NH(C_6H_5)_2C_{10}H_4Cl_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von 5,8-Dichlornaphtochinon mit Anilin (GUARESCHI, *B.* 19, 1156). — Granatrothe Nadeln. Schmelzpt.: 183 – 185° .

d. 7,8-Dichlornaphtochinon. *B.* Bei der Oxydation einer eisessigsäuren Lösung von 1,2-Dichlornaphtalin mit CrO_3 , gelöst in Eisessig (HELLSTRÖM, *B.* 21, 3269). — Sublimirt in langen, gelben Nadeln. Schmelzpt.: 181° . Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

e. Dichlornaphtochinon. *B.* Beim Behandeln von 2,6-Dichlornaphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3073). Man krystallisirt das Rohprodukt aus Benzol und Ligroin um, wobei man die ersten Krystallisationen, welche Dichlornaphtalin enthalten, entfernt. Den Rest an diesem Körper entfernt man durch Sublimiren bei 115 bis 120° . Bei 125 – 130° sublimirt dann Dichlornaphtochinon. — Feine, intensiv gelbe

Nadeln. Schmelzp.: 148–149°. Liefert, mit alkoholischem Kali, Chloroxynaphtochinon. Mit Anilin entsteht Chlornaphtochinonanilid.

Trichlornaphtochinon $C_{10}H_6Cl_3O_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von 2,3-Dichlornaphtochinon mit rauchender Salpetersäure (CLAUS, STRUCK, *B.* 15, 1403; CLAUS, LIPPE, *B.* 16, 1017). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 250°. Sublimiert in Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol; versetzt man die Lösung mit Wasser, so fallen farblose Blättchen eines Hydrates (?) aus, die bei 95° schmelzen. Löst sich in alkoholischer Natronlösung mit intensiv rother Farbe; aus der Lösung fällen Säuren farblose Krystalle.

Tetrachlornaphtochinon $C_{10}H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4.C_4H_2O_2$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. 1,2,3,4,8-Pentachlornaphtalin mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), im Rohr, auf 110–120° (CLAUS, LIPPE, *B.* 16, 1018). — Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Sublimiert unzersetzt. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Metallchloriden. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200°, Heptachlornaphtalin. Wandelt sich beim Erhitzen mit konc. Salpetersäure, im Rohr, in Tetrachlorphtalsäure um. Mit alkoholischem Kali entsteht Trichloroxynaphtochinon.

β -**Pentachlornaphtochinon** $C_{10}HCl_5O_2 = C_6Cl_4.C_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OCl} \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Tetrachlorphtalsäure, bei 5–6stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 1 Thl. β -Heptachlornaphtalin mit 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1166). Man fällt mit Wasser, entzieht dem Niederschlage, durch alkoholhaltiges Wasser, die Tetrachlorphtalsäure und durch Alkohol von 90% das unveränderte Heptachlornaphtalin. — Goldgelbe Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 217°. Sublimiert in langen Nadeln. Wird von CrO_3 zu Tetrachlorphtalsäure oxydirt. Mit alkoholischem Kali entsteht Tetrachloroxynaphtochinon. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 250° wird Perchlornaphtalin gebildet. Anilin erzeugt Anilinetetrachlornaphtochinon.

Perchlornaphtochinon $C_{10}Cl_6O_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Hexachlornaphtalin mit Salpetersäure (LAURENT, *Gm.* 7, 66). — Gelbe Blättchen (aus Aether). Schmilzt in hoher Temperatur und verflüchtigt sich fast unzersetzt. Unlöslich in Alkohol; sehr wenig löslich in siedendem Aether, ziemlich leicht in siedendem Steinöl. Wird von Alkalien in Pentachloroxynaphtochinon übergeführt.

2-Brom- α -Naphtochinon(1,4) $C_{10}H_5BrO_2$. *B.* Beim Kochen von α -Naphtochinondibromid mit Eisessig und Natriumacetat (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2758). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Benzol und Aether. Kalilauge erzeugt Bromoxynaphtochinon.

Dibromnaphtochinon $C_{10}H_4Br_2O_2$, a. α -Dibromnaphtochinon. *D.* Man erhitzt 1 Thl. α -Naphtol oder 2,4-Dinitro- α -Naphtol mit 2 Thln. Jod, 7 Thln. Brom und viel Wasser, am Kühler. Das Produkt wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1065). — Kleine Körner. Schmelzp.: 149,5°; die sublimirte Substanz schmilzt bei 151,5°. 1 Thl. löst sich bei 13° in 102 Thln. Alkohol (von 98%). Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und kaltem Eisessig; leicht in siedendem Weingeist oder Eisessig. Sublimiert nicht ganz unzersetzt. Wird von Alkalien leicht zersetzt in HBr und Bromoxynaphtochinon.

b. 2,3-Dibromnaphtochinon. *D.* Man löst 1 Thl. α -Naphtochinon in 16 Thln. Eisessig, giebt $\frac{1}{2}$ Thl. Jod und 2 $\frac{1}{2}$ Thle. Brom hinzu und erhitzt am Kühler. Ist die Reaktion beendet, so verjagt man, durch Kochen, das freie Brom und den Bromwasserstoff und wäscht das, beim Erkalten auskrystallisirte, Produkt mit Alkohol (MILLER, *Z.* 16, 419; MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 809). Beim Stehen einer essigsäuren Lösung von 4-Brom-2-Diazo- α -Naphtol mit Brom (MELDOLA, STRETFIELD, *Soc.* 57, 809). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 218°. Löst sich bei 14° in mehr als 1000 Thln. Alkohol (von 98%). Wenig löslich in Aether, Ligroin und Essigsäure. Krystallisirt unverändert aus warmer, rauchender Salpetersäure. Liefert mit Anilin Bromanilinonaphtochinon.

c. 5,8-(?)-Dibromnaphtochinon. *B.* Entsteht, neben Dibromphtalid $C_8H_4Br_2O_2$, beim Vermischen der Lösung von 30 g 1,4-Dibromnaphtalin in 800 g Eisessig mit der Lösung von 60 g CrO_3 in 400 g Eisessig (GUARESCHI, *A.* 222, 280). Nach beendeter Reaktion erhitzt man 1 Stunde lang auf dem Wasserbade und fällt dann mit dem 4–5fachen Volumen Wasser. Hierbei bleibt Dibromphtalid gelöst. Das gefällte Dibromnaphtochinon wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171–173°. Sublimiert nicht unzersetzt, verflüchtigt sich aber mit Wasserdämpfen. 1 Thl. löst sich bei 16° in 200 Thln. Alkohol (von 95%).

Ist ein Derivat des β -Naphtochinons?

Tetrabromnaphtochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$. a. α -Derivat. *B.* Beim Kochen von Pentabrom- α -Naphtol mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2489). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 265°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, reichlich in Benzol und Eisessig. Sublimirt in goldgelben Blättchen.

b. 2,3,5,8(?)-Derivat. *B.* Bei 1½ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade der Lösungen von 1 g 1,4,6,7-Tetrabromnaphthalin in 120 g Eisessig und von 5 g CrO_3 in 90 g Eisessig (GUARESCHI, *G.* 16, 150). — Orangegelbe prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—225°. Sublimirt in gelben Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

2-Aminonaphtochinon(1,4) $C_{10}H_7NO_2 = NH_2.C_{10}H_5O_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von Acetaminonaphtochinon (s. S. 376) mit Vitriolöl (MEERSON, *B.* 21, 2517). Beim Kochen von Aminonaphtochinonimid mit NH_3 -haltigem Wasser (KEHRMANN, *B.* 27, 3338). Durch kalte, verd. Natronlauge wird das gleichzeitig gebildete Oximinonaphtol entfernt. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 3-Jod-2-Aminonaphtochinon(1,4) mit $SnCl_4 + HCl$ (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* 28, 348). — Granatrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202—203°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub, Triacetylamino-naphtohydrochinon. — $C_{10}H_7NO_2.H_2SO_4$. Röhliche Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

2-Amino-1-Naphtochinonoxim(4) $C_{10}H_9N_2O_2 = NH_2.C_{10}H_5:(N.OH).O$. *B.* Aus 1 Mol. 2-Amino-1,4-Naphtochinon, 2 Mol. $NH_3.O.HCl$ und Natronlauge (+ Alkohol) (KEHRMANN, HERTZ, *B.* 29, 1419). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220—230°. Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure (+ Alkohol) entsteht 1-Amino-2,4-Dioxy-naphthalin.

Methylaminonaphtochinon $C_{11}H_9NO_2 = (NH.CH_3).C_{10}H_5O_2$. *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von α -Naphtochinon mit einer überschüssigen, durch Essigsäure neutralisirten, Lösung von Methylamin, verdunstet nahe zur Trockne, giebt dann Wasser hinzu, löst den Niederschlag in Alkohol und behandelt die Lösung mit Thierkohle (PLIMPTON, *Soc.* 37, 639). — Hellrothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 232°. Leicht löslich in Alkohol.

Dimethylaminonaphtochinon $C_{12}H_{11}NO_2 = [N(CH_3)_2].C_{10}H_5O_2$. *D.* Durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von α -Naphtochinon mit essigsaurem Dimethylamin an der Luft (PLIMPTON). — Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 118°. Wird durch Sn und HCl leicht reducirt.

Aethylaminonaphtochinon $C_{12}H_{11}NO_2 = (NH.C_2H_5).C_{10}H_5O_2$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 139—140° (PLIMPTON). Sublimirt unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroin.

2-Anilinonaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_2 = (NH.C_6H_5).C_{10}H_5O_2$. *B.* Entsteht nicht nur aus α -Naphtochinon und Anilin, sondern auch beim Stehen einer alkoholischen, mit Anilin versetzten, Lösung von α -Hydro-naphtochinon, an der Luft (PLIMPTON). Beim Kochen von Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Anilin (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 82). Entsteht, neben wenig Anilinonaphtochinon u. a. Körpern, bei 8 stündigem Kochen von Benzolazo- α -Naphtol mit Eisessig oder beim Erhitzen auf 130° von Benzolazophenyl- α -Naphtylamin mit Essigsäure (von 80%) (O. FISCHER, HEPP, *B.* 25, 2732). Bei kurzem Kochen von 3-Jod-2-Oxynaphtochinon mit Anilin und Eisessig (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* 28, 348). — *D.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von (1 Thl.) Naphtochinon mit überschüssigem (2 Thle.) Anilin, fällt die Lösung mit Wasser und Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus wässrigem Alkohol um. — Glänzende, rothe, lange Nadeln. Schmelzp.: 190—191°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in heissem Alkohol, in Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroin; unlöslich in kalter Natronlauge; löst sich mit Purpurfarbe in alkoholischen Kali. Wird von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Alkohol oder beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, in Anilin und Oxynaphtochinon. Mit Zn und HCl oder mit $(NH_4)_2S$ entsteht ein farbloses, unbeständiges Reduktionsprodukt. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Anilin (und Alkohol) auf 200°.

β -Anilinonaphtochinon- α -Anilid, Naphtochinondianilid $C_{22}H_{16}N_2O = (NH.C_6H_5).C_{10}H_6$
 $C_{10}H_6 \begin{cases} O \\ \diagdown \\ (N.C_6H_5) \end{cases}$ ($O:NH.C_6H_5:N.C_6H_5 = 1:2:4$). *B.* Beim Erhitzen gleicher Theile Anilin und salzsauren α -Diminonaphtols auf 100—130° (GÖES, *B.* 13, 124). $2C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_8.N_2O = 2NH_3 + C_{22}H_{16}N_2O$. Beim Erwärmen von 2-Nitroso- α -Naphtol oder $\alpha\alpha$ -Diketotetrahydro-naphthylenoxyd $C_{10}H_6O_2$ (ZINCKE, *B.* 25, 3607) mit Anilin und Essigsäure auf 100° (FUCS, *B.* 8, 1023). $2C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_6(NO)OH = C_{22}H_{16}N_2O + NH_3 + H_2O$. Durch Kochen einer mit überschüssigem Anilin versetzten, heissen, alkoholischen Lösung von β -Naphtochinon. Entsteht auch aus dem Monoanilid und dessen Aethern durch Er-

hitzen mit Anilin und Essigsäure (ZINCKE, *B.* 15, 481). Durch Kochen einer essigsäuren Lösung von Oxynaphtochinonäthyläther (ZINCKE, *B.* 14, 1900) oder Oximinonaphtol (ZINCKE, *B.* 15, 481) mit Anilin. Beim Erhitzen von 2,4-Dibrom- α -Naphtol mit Anilin (MELDOLA, *Soc.* 45, 156). Beim Behandeln von 1,4-Naphtochinonchlorimid oder 1-Naphtochinon-2-Chlorimid (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 243) oder von Trichlorketonaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O$ (S. 170) mit Anilin (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1039). Beim Erhitzen von 2-Nitroso- α -Naphtol, von 1-Nitroso- β -Naphtol oder von Naphtol- β -Imino- α -Oxim $C_{10}H_8N_2O$ (s. Bd. II, S. 596) mit Anilin und Eisessig (BRÖMME, *B.* 21, 393). Durch Erhitzen von Benzolazo- α -Naphtol (oder Benzolazo- α -Naphtylamin, Nitrosophenyl- α -Naphtylamin, Benzolazoäthyl- α -Naphtylamin) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100° (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 679; *A.* 256, 234). Hierbei wird gleichzeitig ein Körper $C_{34}H_{28}N_4$ gebildet, der bei 191° schmilzt und sich sehr schwer in Alkohol löst (F., H.). Beim Schmelzen von p-Chlorbenzolazo- α -Naphtol mit Anilin (F., H.). — *D.* Man erhitzt eine essigsäure Lösung von salzsaurem Diiminonaphtol mit Anilin (ZINCKE, *B.* 15, 481). — Lange, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 187° (kor.). Sublimirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Ligroin und Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren. Leicht löslich in konzentrierten Säuren mit violetter Farbe. Löst sich in Essigsäure mit tiefvioletter Farbe, unter Bildung eines Acetates, das aber schon durch Wasser fast völlig zerlegt wird. Unlöslich in verdünnter Natronlauge (Unterschied und Trennung von Naphtochinonmonoanilid). Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Wird von alkoholischer Schwefelsäure, beim Kochen, sehr langsam zersetzt, unter Abscheidung von Oxynaphtochinon. Salpetrige Säure, konzentrierte Salpetersäure und Brom wirken substituierend. Reduktionsmittel bewirken die Bildung farbloser Verbindungen, die sich an der Luft schnell röthen. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure auf 150° erfolgt Spaltung in Anilin und Anilino- α -Naphtochinon; bei 180° wird Oxynaphtochinon gebildet. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in Naphtalin und Anilin. — Die Salze sind goldgrün bis schwarzviolett und in Alkohol unzersetzt löslich; Wasser spaltet die Salze in freie Säure und Naphtochinondianilid.

Salze: ZINCKE, *B.* 15, 483. — $C_{22}H_{16}N_2O.HCl$. Goldgrüne Krystalle oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.ZnCl_2$. Breite, schwarzgrüne Blättchen oder Krystalle. Wird von Alkohol zerlegt. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, braune Blättchen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (Goës). Violettes Krystallpulver (BRÖMME). — $C_{22}H_{16}N_2O.HJ$. Schwarze Nadelchen; sehr beständig. — $C_{22}H_{16}N_2O.H_2SO_4$. Rothbraun, metallglänzend.

Dichloranilinonaphtochinonanil $C_{22}H_{14}Cl_2N_2O$. *B.* Beim Schmelzen von Nitroso- α -Naphtol oder Nitroso- β -Naphtol mit p-Chloranilin und salzsaurem p-Chloranilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 681). Entsteht auch aus Benzolazo- α -Naphtol und p-Chloranilin (F., H.). — Schmelzp.: $217-218^\circ$.

Dibromanilinonaphtochinonanil $C_{22}H_{14}Br_2N_2O$. *B.* Beim Schmelzen von Nitroso- α -Naphtol oder Nitroso- β -Naphtol mit p-Bromanilin und salzsaurem p-Bromanilin (FISCHER, HEPP). — Lange, rothe, verfilzte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 235° . Außerst schwer löslich in Alkohol, leichter in kochendem Benzol.

p-Bromanilinonaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_5O_2$. *B.* Beim Behandeln von α -Naphtochinon oder Oxynaphtochinon mit p-Bromanilin; beim Kochen von p-Bromanilobromnaphtochinon mit alkoholischem Kali (BALTZER, *B.* 14, 1902). — Rothe Nadeln (aus Essigsäure oder Toluol). Schmelzp.: $266-269^\circ$. Zerfällt, durch Alkalien oder Säuren, in Oxynaphtochinon und p-Bromanilin.

Nitranilinonaphtochinon $C_{16}H_{10}N_2O_4 = NH(C_6H_4.NO_2).C_{10}H_5O_2$. *a.* o-Nitranilid. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen von α -Naphtochinon mit o-Nitranilin und wenig Eisessig auf 120° (LEICESTER, *B.* 23, 2797). — Strohgelbe Krystalle (aus Alkohol). Alkoholisches $(NH_4)_2S$ erzeugt Naphtochinonphenazin $C_{16}H_8N_2O_2$.

Naphtochinonphenazin $C_{16}H_8N_2O_2 = C_{10}H_4O_2 \langle \underset{N}{\text{N}} \rangle C_6H_4$. *B.* Aus o-Nitranilino- α -Naphtochinon mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ bei 100° (LEICESTER, *B.* 23, 2797). — Grüne Blättchen (aus Alkohol).

b. m-Nitranilid. *B.* Durch längeres Kochen von α -Naphtochinon mit m-Nitranilin und Alkohol (BALTZER, *B.* 14, 1904). — Gleich dem p-Nitranilid. Schmilzt oberhalb 270° . Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

c. p-Nitranilid. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Anilino-naphtochinon mit salpetriger Säure oder mit rauchender Salpetersäure; beim Kochen von α -Naphtochinon mit p-Nitranilin und Alkohol oder von Oxynaphtochinon mit p-Nitranilin

und Eisessig (BALTZER). — Flache, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 270°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heissem Toluol und Eisessig, leicht in Vitriolöl; unlöslich in Soda. Wird, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, langsam zerlegt in Oxynaphtochinon und p-Nitranilin.

Naphtochinonphenylendiamin $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_5O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Nitranilinnaphtochinon mit alkoholischem Schwefelammonium (BALTZER). — Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 175—177°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Toluol. Liefert, bei der Spaltung, Oxynaphtochinon.

p-Dinitroderivat $C_{22}H_{14}N_4O_5 = NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot C_{10}H_5 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \cdot C_6H_4(NO_2) \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von Anilinnaphtochinonanilid in Salpeterschwefelsäure (BRÖMME, *B.* 21, 394); aus den Nitrosnaphtolen mit p-Nitranilin und Essigsäure (BRÖMME). — Schmelzpt.: 143°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Natronlauge.

Aethylanilinonaphtochinon $C_{15}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot C_{10}H_5O_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. α -Naphtochinon, 5 Thln. Eisessig und 3 Thln. Aethylanilin (ELSBACH, *B.* 15, 1810). Daneben entsteht ein gelblichgrüner, krystallinischer Körper $C_{20}H_{10}O_4$ (α -Dinaphtodichinon?), der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Man versetzt, nach beendeter Reaktion, die Flüssigkeit mit etwas Alkohol, filtrirt und krystallisirt die aus dem Filtrate sich ausscheidenden Krystalle aus Alkohol um. — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 155°. Unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, löslich in Eisessig und Alkohol mit violetter, in Aether mit rosa Farbe. Wird von concentrirter Natronlauge schwer angegriffen. Schwache Base. — $C_{18}H_{15}NO_2 \cdot HCl$. Fällt in hellgelben Nadeln aus, wenn eine ätherische Lösung von Aethylanilinonaphtochinon mit salzsäurehaltigem Aether versetzt wird. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230°. Unlöslich in Aether, wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Diphenylaminonaphtochinon $C_{22}H_{17}NO_2 (?) = [N(C_6H_5)_2] \cdot C_{10}H_5O_2$. *B.* Diphenylamin verbindet sich mit α -Naphtochinon nur bei Gegenwart von HCl. Die Lösung beider Körper in Alkohol wird mit starker Salzsäure (10 ccm auf je 5 g Naphtochinon) versetzt, 20 Minuten lang im Wasserbade gekocht und dann mit Wasser gefällt. Den Niederschlag löst man in Alkohol, fällt die heisse Lösung mit HCl, erwärmt den Niederschlag mit Sodalösung und fällt ihn dann wiederholt, aus seiner Lösung in Benzol, durch Ligroin. Schliesslich wird die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt (PLIMPTON, *Soc.* 37, 642). — Purpurfarbene Nadeln. Schmelzpt.: 164°. Wird von wässriger, schweflicher Säure bei 150° in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das an der Luft wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht.

Acetylderivat $C_{24}H_{19}NO_3 = C_{23}H_{16}(C_2H_3O)NO_2$. *D.* Durch Erhitzen von Diphenylaminonaphtochinon mit Essigsäureanhydrid auf 120° (P.). — Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzpt.: 172—173°.

Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = NH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_5O_2$. *a.* o-Derivat. *B.* Aus o-Toluidin und α -Naphtochinon. Wird leichter rein erhalten durch Kochen von Oxy- α -Naphtochinon mit (2 Thln.) o-Toluidin und etwas Alkohol (ELSBACH, *B.* 15, 689). — Hellrothe, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 140—142°. Unlöslich in Alkalien.

b. p-Derivat. *B.* Aus α -Naphtochinon und p-Toluidin (PLIMPTON). Beim Erhitzen von Oxynaphtochinon mit p-Toluidin und Alkohol (ELSBACH). Beim Erhitzen von p-Toluido- β -Naphtochinon mit Eisessig auf 150° (ELSBACH). — Rothe Nadeln. Schmelzpt.: 200° (P.); 202—203° (E.). Unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge; löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe.

m-Nitro-p-Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{12}N_2O_4 = C_{10}H_5O_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 120° von α -Naphtochinon mit 3-Nitro-p-Toluidin und wenig Eisessig (LEICESTER, *B.* 23, 2797). — Orangerothe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Alkoholisches $(NH_4)_2S$ erzeugt α -Naphtochinontolazin $C_{17}H_{10}N_2O_2$.

Naphtochinontolazin $C_{17}H_{10}N_2O_2 = C_{10}H_4O_2 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Nitro-p-Toluidonaphtochinon mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ bei 100° (LEICESTER, *B.* 23, 2797). — Stahlblaue, grünschimmernde Blättchen (aus Alkohol).

Acetaminonaphtochinon $C_{12}H_9NO_3 = NH(C_2H_5O) \cdot C_{10}H_5O_2$. *B.* Diamino- α -Naphtoltriacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot NH \cdot C_2H_3O_2$ löst sich langsam in verdünnter Kalilauge. Säuert man die Lösung mit HCl an und giebt $FeCl_3$ hinzu, so fällt Acetaminonaphtochinon aus (MEERSON, *B.* 21, 1196). Diacetimino- α -Naphtol löst sich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) unter Bildung von Acetaminonaphtochinon (MEERSON). Aus 2-Acetamino-1,4-Naphtohydrochinon und $FeCl_3$ (KERNMANN, *B.* 27, 3344). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus

Alkohol). Schmilzt bei 198° unter Zersetzung (M.); Schmelzpz.: 202° (K.). Mit Vitriölöl entsteht Aminonaphtochinon.

4-Oxim $C_{12}H_{10}N_2O_3 = NH(C_2H_5O).C_{10}H_5(N.OH).O$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei $195-200^\circ$, ohne zu schmelzen (KEHRMANN). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von $SuCl_2 (+ HCl)$ in 2,4-Diaminonaphtol(1) übergeführt.

Bromacetaminonaphtochinon $C_{12}H_8BrNO_3 = NH(C_2H_5O).C_{10}H_4BrO_2 (?)$. B. Aus Acetaminonaphtochinon und Brom, gelöst in Eisessig (MEERSON, B. 21, 1199). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 205° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol.

Methylaminochlornaphtochinon $C_{11}H_8ClNO_2 = NH(CH_3).C_{10}H_4ClO_2$. D. Aus 2,3-Dichlornaphtochinon und Methylamin, in alkoholischer Lösung (PLAGEMANN, B. 15, 485). — Röthlichgelbe Nadeln. Schmelzpz.: 150° . Leicht löslich in Alkohol.

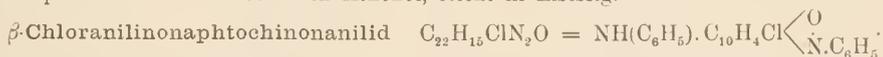
Dimethylaminochlornaphtochinon $C_{12}H_{10}ClNO_2 = N(CH_3)_2.C_{10}H_4ClO_2$. B. Aus 2,3-Dichlornaphtochinon und Methylamin (PLAGEMANN). — Scharlachrothe Nadeln. Schmelzpunkt: 85° . Leicht löslich in Alkohol.

Aethylaminochlornaphtochinon $C_{12}H_{10}ClNO_2 = NH(C_2H_5).C_{10}H_4ClO_2$. B. Aus 2,3-Dichlornaphtochinon und Aethylamin (PLAGEMANN). — Bräunlichrothe Nadeln. Schmelzpunkt: 110° . Leicht löslich in Alkohol.

Anilinochlornaphtochinon $C_{16}H_{10}ClNO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4ClO_2$. a. α -Derivat. B. Aus 2,3-Dichlornaphtochinon (KNAPP, SCHULTZ, A. 210, 189) oder 2-Chlor- α -Naphtochinon (CLEVE, B. 21, 893; ZINCKE, KEGEL, B. 21, 1039) mit Anilin und Alkohol, in der Wärme. — Lange, kupferrothe Nadeln. Schmelzpz.: 202° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, leicht in heißem Eisessig. Löst sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe. Löslich in Vitriölöl mit fuchsinrother Farbe. Wird von Zinnchlorür zu Chloranilinohydronaphtochinon reducirt.

Nitrosoderivat $C_{16}H_9ClN_2O_3 = N(NO)(C_6H_5).C_{10}H_4ClO_2$. D. Man leitet einen langsamen Strom von salpêtriger Säure auf, in wenig Eisessig suspendirtes, Anilinochlornaphtochinon, mit der Vorsicht, dass das Gemisch sich nicht zu hoch erhitzt. Dann wird sofort mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, gepresst, über H_2SO_4 getrocknet und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt (PLAGEMANN, B. 16, 895). — Gelbe, breite Nadeln oder Blätter. Schmelzpz.: 126° . Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Benzol. Liefert, beim Auflösen in heißem Eisessig, p-Nitranilinochlornaphtochinon. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge, in Anilinooxynaphtochinon um.

b. β -Derivat. B. Durch Kochen von Dichlornaphtochinon (Schmelzpz.: 149°) mit Anilin und Alkohol (CLAUS, MÜLLER, B. 18, 3075). — Dunkelrothviolette Kryställchen. Schmelzpz.: 155° . Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.



B. Beim Versetzen einer heißen, essigsäuren Lösung von 2,2,3,4,4-Pentachlortetrahydronaphtenon (S. 164) mit überschüssigem Anilin (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 1046). — Tiefrothe, glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzpz.: 157° . Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. Zerfällt, beim Kochen Alkohol und HCl, leicht in Chloranilinonaphtochinon und Anilin. — $(C_{22}H_{15}ClN_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, schwarzviolette, metallglänzende Blättchen.

p-Bromanilinochlornaphtochinon $C_{16}H_9ClBrNO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_4ClO_2$. B. Durch Erhitzen eines Gemenges von 2,3-Dichlornaphtochinon, p-Bromanilin und Eisessig auf $170-180^\circ$; durch Uebergießen von, in CS_2 vertheiltem, Anilinochlornaphtochinon mit Brom (PLAGEMANN, B. 15, 486). — Kirschroth. Schmelzpz.: 262° . Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Nitranilinochlornaphtochinon $C_{18}H_9ClN_2O_4 = NH(C_6H_4.NO_2).C_{10}H_4ClO_2$.

a. m-Nitrosoderivat. B. Aus 2,3-Dichlornaphtochinon und m-Nitranilin (PLAGEMANN, B. 15, 485). — Gelbrothe, schwerlösliche Nadeln. Schmelzpz.: 245° .

b. p-Nitrosoderivat. B. Aus p-Nitranilin und 2,3-Dichlornaphtochinon; beim Erwärmen einer essigsäuren Lösung von Anilinochlornaphtochinon mit Salpetersäure (PLAGEMANN, B. 15, 485). Beim Erhitzen des Nitrosoderivates von Anilinochlornaphtochinon mit Eisessig (PLAGEMANN, B. 16, 895). — Ziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzpz.: 282° . Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig.

o-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{12}ClNO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_4ClO_2$. a. α -Derivat. D. Aus 2,3-Dichlornaphtochinon und o-Toluidin (PLAGEMANN, B. 15, 487). — Kupferroth, metallglänzend. Schmelzpz.: 152° .

b. β -Derivat. *B.* Aus Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°) und *o*-Toluidin (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3075). — Schmelzp.: 175°.

Brom-*o*-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClBrNO_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot C_{10}H_7ClO_2$.
D. Durch Bromiren von *o*-Toluidochlornaphtochinon (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Kirschroth. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

Nitro-*o*-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClNO_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_{10}H_7ClO_2$.
D. Durch Nitriren von *o*-Toluidochlornaphtochinon (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Ziegelroth. Schmelzp.: 230°.

p-Toluidochlornaphtochinon $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7ClO_2$. a. α -Derivat. *D.* Aus 2,3-Dichlornaphtochinon, *p*-Toluidin und Alkohol oder Eisessig (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Metallglänzende, carmoisinrothe Prismen. Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich in Natron mit tiefvioletter Farbe.

b. β -Derivat. *B.* Aus Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°) und *p*-Toluidin (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3075). — Schmelzp.: 164°.

Brom-*p*-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClBrNO_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot C_{10}H_7ClO_2$.
D. Durch Eintragen von Brom in, mit CS_2 übergossenes, *p*-Toluidochlornaphtochinon (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Kirschrothe, seidglänzende, pilzförmig zusammengewachsene Nadelchen. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Die Lösung in Natron ist tief violett gefärbt.

Nitro-*p*-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClNO_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_{10}H_7ClO_2$.
D. Durch Versetzen einer eisessigsuren Lösung von *p*-Toluidochlornaphtochinon mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Ziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 236–240°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Anilindichlornaphtochinon $C_{16}H_9Cl_2NO_2 = NH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_3Cl_2O_2$. a. Derivat aus Trichlornaphtochinon. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Trichlornaphtochinon (erhalten durch Oxydation von Trichlornaphtalin [aus β -Naphthol- β -Disulfonsäure und PCl_5]) mit Anilin (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 3178). — Rothviolette Blättchen. Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in Alkohol.

b. Anilino-7,8-Dichlornaphtochinon. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 7,8-Dichlornaphtochinon mit Anilin (HELLSTRÖM, *B.* 21, 3270). — Sublimirt in karmoisinrothen Nadeln mit grüner Bronzefarbe. Schmelzp.: 254–255°. Sehr schwer löslich in Eisessig und noch schwerer in Alkohol.

Anilinetetrachlornaphtochinon $C_{16}H_7Cl_4NO_2 = C_6Cl_4 \cdot C_4 \begin{matrix} \diagup O.NH(C_6H_5) \\ \diagdown O.H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von β -Pentachlornaphtochinon mit Anilin und Alkohol (CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1169). — Dunkelrothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°.

Bromaminonaphtochinon $C_{10}H_6BrNO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.C.NH_2 \\ \diagdown CO.C.Br \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von β -Bromaminonaphtochinonimid $C_{10}H_7BrN_2O$ (S. 379) mit viel Wasser, unter mehrmaligem Zusatz von etwas H_2SO_4 , bis die Lösung nicht mehr durch NH_3 gefällt wird (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1514). — Intensiv orangefarbene, seidglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 205°. Sublimirt unzersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Alkalien, in NH_3 und Bromoxy- α -Naphthochinon. Brom erzeugt die Verbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ u. a. Körper.

Acetylderivat $C_{12}H_8BrNO_3 = NH(C_2H_3O) \cdot C_{10}H_4BrO_2$. Schwefelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 136–137° (ZINCKE, GERLAND).

Isomere (?) Verbindung s. S. 377.

Anilino**br**omnaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_4BrO_2$. a. α -Derivat $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.C.Br \\ \diagdown CO.C.NH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Bromoxynaphtochinon und Anilin (BALTZER, *B.* 14, 1902). Beim Behandeln von Brom- β -Naphthochinon (Schmelzp.: 200°) mit Anilin und Eisessig (BRÜGGE, *B.* 21, 389). — Rubinrothe, vier- und achtseitige Prismen. Schmelzp.: 165–166°. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und heisser Essigsäure. Zerfällt, schon beim Lösen in kalter Natronlauge, in Anilin und Bromoxynaphtochinon.

b. Anilino-2,3-Bromnaphtochinon. *B.* Beim Kochen von 10 Thln. 2,3-Dibromnaphtochinon mit 10 Thln. Anilin und 400 Thln. Alkohol (MILLER, *Z.* 16, 420). Aus Brom- α -Naphthochinon und Anilin in alkoholischer Lösung (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2758). — Rothe, metallglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge oder mit verd. H_2SO_4 , in Anilin und Bromoxynaphtochinon.

p-Bromanilinobromnaphtochinon $C_{16}H_9Br_2NO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_7BrO_2$. *B.* Beim Behandeln von Anilinonaphtochinon mit (2 Mol.) Brom, in Gegenwart von CS_2 oder Eisessig; bei längerem Kochen von Bromoxychinon mit p-Bromanilin und Eisessig (BALTZER, *B.* 14, 1901). — Tiefrothe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 238 bis 240°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, in p-Bromanilin und Bromoxynaphtochinon. Löst sich mit blauer Farbe in alkoholischem Kali und liefert, beim Kochen damit, Bromanilino-naphtochinon.

3-Jod-2-Aminonaphtochinon (1,4) $C_{10}H_6JNO_2 = NH_2.C_{10}H_4J.O_2$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von 3-Jod-2-Oxynaphtochinon(1,4)-Methyläther mit alkoholischem NH_3 (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* 28, 348). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Liefert, mit $SuCl_2 + HCl$, 2-Amino-1,4-Naphtochinon.

2-Anilino-3-Nitronaphtochinonanilid (1,4) $C_{22}H_{15}N_3O_3 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4(NO_2) \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von Anilin auf 4-Chlor-3 Nitro- β -Naphtochinon (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3389). — Dunkelviolette, metallglänzende Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 249—250°. Unlöslich in Alkalien.

Naphtochinonchlorimid $C_{10}H_6ClNO = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown C(NCl).CH \end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine eiskalte, mit HCl angesäuerte Lösung von 1 Thl. (reinem) 1,4-Aminonaphtolhydrochlorid in 50 Thln. Wasser rasch mit Chlorkalklösung, bis der entstandene Niederschlag eine rein eigelbe Farbe annimmt (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 239). — Haarfeine, eigelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 109,5°. Zersetzt sich bei 130—133°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Ligroin und Benzol. Liefert mit $NaHSO_3$ (und Eisessig) eine Aminonaphtolsulfonsäure. Mit Eisessig + HCl entsteht bei 25—30° 2,3-Dichlor-1,4-Naphtochinon. Beim Erwärmen mit $NH_3.O.HCl$ entsteht 4-Nitroso-1-Naphtol. Anilin erzeugt β -Anilinonaphtochinon- α -Anilid.

Aminonaphtochinonimid, Diiminonaphtol $C_{10}H_8N_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown C(NH).CH \end{matrix} . C.NH_2$. *B.* Bei der Oxydation von 2,4-Diaminonaphtol(1) (MARTIUS, GRIESS, *A.* 134, 377). $C_{10}H_{10}N_2O + O = C_{10}H_8N_2O + H_2O$. — *D.* Man reducirt Dinitro- α -Naphtol mit Sn und HCl, fällt das gelöste Zinn durch Zinkstreifen und versetzt die vom Zink abgegebene Lösung mit Eisenchlorid. Das gefällte salzsaure Diiminonaphtol wird mit verd. Salzsäure gewaschen und dann durch NH_3 zerlegt (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 312). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht, beim Erwärmen mit Wasser, in Oximinonaphtol $C_{10}H_7NO_2$ und etwas 2-Aminonaphtochinon(1,4) und mit Alkalien in Oxynaphtochinon $C_{10}H_6O_3$ über. Wie die Alkalien, so wirkt auch verdünnte Salzsäure bei 120°. Reduktionsmittel (H_2S , Natriumamalgam, Sn und HCl, Zn und H_2SO_4 ...) bewirken Reduktion zu Diamino- α -Naphtol. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Diphenyldiiminonaphtol. Liefert mit Brom die Verbindungen $C_{10}H_6Br_3NO_3$, Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$ u. s. w. Liefert, mit Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat), 2-Acetamino-1,4-Naphtochinon und 4-Acetamino-1,2-Naphtochinon (KEHRMANN, *B.* 27, 3346).

Salze: GRAEBE, LUDWIG. — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Dunkelrothe, metallgrün glänzende, monokline Säulen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in starker Salzsäure. — $(C_{10}H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, rothe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_8N_2O.H_2SO_4$. Rothe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_8N_2O.H_2CrO_4$. Rothe Nadeln. 1 Thl. löst sich in 767 Thln. Wasser von 12,5°, viel leichter in heißem Wasser (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1316).

β -Bromamino- α -Naphtochinonimid $C_{10}H_7BrN_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown C(NH).CH \end{matrix} . C.NH_2$. *B.* Man zerreibt 10 g des Zinndoppelsalzes des 2,4-Diamino- α -Naphtols mit Eisessig und lässt langsam 5—6 cem Brom zufließen (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1513). Man wäscht das Produkt mit Eisessig, zerlegt es durch conc. NH_3 und krystallisirt es dann aus Alkohol um. — Orange gelbe Nadeln. Schmelzp.: 200,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 , in NH_3 und Bromaminonaphtochinon. Beim Kochen mit Alkalien erfolgt Spaltung in NH_3 und Bromoxynaphtochinonimid $C_{10}H_6BrNO_2$. Brom erzeugt die Verbindungen $C_{10}H_6Br_3NO_3$ und $C_9H_4Br_2O_2$. — Einsäurige Base. — $C_{10}H_7BrN_2O.HCl + 2H_2O$. Rothe Nadeln. — $(C_{10}H_7BrN_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Braune Nadeln (aus Alkohol).

Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3 = CBr_3.CO.C_6H_4.C(NH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$, beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine

warme, wässrige Lösung von salzsaurem Aminonaphthochinonimid (KRONFELD, *B.* 17, 716). $C_{10}H_8N_2O + 6Br + 2H_2O = C_{10}H_6Br_3NO_3 + 3HBr + NH_3$. Der erhaltene gelbe, kristallinische Niederschlag wird mit $CHCl_3$ behandelt, wodurch der Körper $C_9H_4Br_2O_2$ in Lösung geht. Den Rückstand kristallisiert man zunächst aus Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und dann aus heißem Alkohol oder Toluol um. Die Verbindungen $C_{10}H_6Br_3NO$ und $C_9H_4Br_2O_2$ entstehen auch bei der Einwirkung von Brom auf eine heiße, wässrige Lösung von Bromaminonaphthochinonimid $C_{10}H_7BrN_2O$ und auf Bromoxynaphthochinonimid (Z., G., *B.* 20, 3218). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° . Zerfällt, bei stärkerem Erhitzen, in CO_2 , Brom und den Körper C_9H_6BrNO . Wird von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien, schon in der Kälte, zersetzt, unter Bildung von Bromoform und Phtalimid.

Verbindung C_9H_6BrNO . *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3$ über den Schmelzpunkt oder besser mit Vitriolöl auf 140° (KRONFELD, *B.* 17, 718). $C_{10}H_6Br_3NO_3 = C_9H_6BrNO + CO_2 + Br_2$. — Lange, gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 237° . Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$, unlöslich in Wasser. Unzersetzt löslich in heißen, verdünnten Alkalien. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkalien. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen CO_2 , HBr , Phtalsäure und Brom.

Oxynaphthochinon $C_{10}H_6O_3 = OH.C_{10}H_5O_2$, a. 5- α -Oxynaphthochinon, Juglon, Nucin. *B.* Bei der Oxydation des in den grünen Theilen des Walnussbaumes vorkommenden α -Hydrojuglons (MYLIUS, *B.* 17, 2411; vgl. VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1858, 533; R., *B.* 10, 1544). Bei eintägigem Stehen von 1,5- oder 1,8-Dioxynaphthalin $C_{10}H_6(OH)_2$ mit Chromsäuregemisch (BERTHSEN, SEMPER, *B.* 20, 939). Beim Stehen einer Lösung von α -Naphthochinon in verd. Natronlauge an der Luft (KOWALSKI, *B.* 25, 1659). — *D.* Man digerirt je 4 kg frischer, reifer Walnusschalen 24 Stunden lang mit je 3 kg Aether, in der Kälte, schüttelt die ätherische Lösung mit Chromsäurelösung (10 g $K_2Cr_2O_7$, 13 g H_2SO_4 , 500 g Wasser), um beigemengtes Hydrojuglon zu oxydiren, verdunstet dann die ätherische Lösung und kocht das auskrystallisirte Juglon wiederholt mit kleinen Mengen Aether aus. Es wird dann in nicht zu wenig Chloroform gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Ligroin versetzt und nach dem Filtriren verdunstet (BERTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 204). — Gelbrothe bis braunrothe Nadeln oder Prismen (aus $CHCl_3$). Wird oberhalb 125° allmählich dunkler und ist bei 160° tief braunschwarz. Schmilzt bei 151 bis 154° (B., S., vgl. *B.* 17, 1947). Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimirt nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in heißem Eisessig, wenig in Aether und Ligroin. Löst sich in sehr verd. Natronlauge mit Purpurfarbe, die bald braun wird. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen färben die Haut langsam tief gelbbraun. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit intensiv blutrother Farbe. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft zu Oxyjuglon. Wird von $KMnO_4$ total verbraunt. Wird von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zu 3-Oxyphtalsäure oxydirt. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Dinitro-3-Oxyphtalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphtalin. Geht, durch Reduktion, in α -Hydrojuglon $C_{10}H_8O_3$ über. Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. Hydroxylamin.

Beim Kochen von Juglon mit Wasser entsteht ein grünbraunes Pulver $C_{20}H_{20}O_7$ (?), das in Wasser, Alkohol u. s. w. unlöslich ist, sich aber in Alkalien mit tiefvioletter Farbe löst (MYLIUS, *B.* 18, 474).

$Cu(C_{10}H_5O_3)_2$. Wird durch Versetzen einer alkoholischen Juglonlösung mit Kupferacetat in bronzefarbenen, metallglänzenden, kleinen Krystallen erhalten (R.). Dunkelviolette, mikroskopische Prismen; unlöslich in Wasser (MYLIUS, *B.* 18, 464).

Acetyljuglon $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_5O_3.C_2H_3O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Juglon mit (4–5 Thln.) Essigsäureanhydrid (BERTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 206). Beim Behandeln von 1,5-Dioxynaphthalindiacetat mit überschüssiger Chromsäure (BERTHSEN, SEMPER, *B.* 20, 940). — Hellgelbe, fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 154 – 155° . Sublimirt in langen, dünnen Blättern. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, mäßig leicht in Aether, CS_2 und Ligroin, leicht in Benzol, ungemein leicht in $CHCl_3$. Wird schon durch verdünnte, kalte, wässrige Natronlauge verseift. Löst sich in alkoholischen Kali mit grüner Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung schmutzig violettbraun. Liefert, beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin, Jugloxim.

Jugloxim $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_{10}H_5(N.OH)O$. *B.* Bei 1–2stündigem Kochen von je 5 g Juglon mit 100 g Alkohol und 4,2 g reinem Hydroxylaminhydrochlorid und einigen Tropfen Salzsäure (BERTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 208; 20, 940). Man füllt mit Wasser und krystallisiert den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus verd. Alkohol und dann aus Eisessig um. — Rothe, stark glänzende Nadeln oder dünne Prismen. Schmilzt, unter lebhafter Zersetzung, bei 187 – $187,5^\circ$. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol oder Eisessig, weniger

in Aether, sehr wenig in Wasser. Löst sich in Vitriolöl und in verd. Natronlauge mit intensiv blutrother Farbe.

Juglondioxim $C_{10}H_8N_2O_3 = OH.C_{10}H_5(N.OH)_2$. *B.* Aus Juglon und 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin bei 140° (BERNTSEN, SEMPER, *B.* 19, 168). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Verpufft bei 225° . Schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Eisessig weit schwerer als Jugloxim. Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe.

b. **β -2-Oxynaphtochinon**. *B.* Beim Kochen von Oximinonaphtol $C_{10}H_8NO$ (s. u.) mit Salzsäure (MARTIUS, GRIESS, *A.* 134, 377) oder mit Alkalien (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 321). $C_{10}H_7NO_2 + H_2O = C_{10}H_6O_3 + NH_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Diiminonaphtol mit verd. Salzsäure auf 180° (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1315). $C_{10}H_8N_2O + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)_2 + 2NH_3$. Beim Kochen von Anilino- α -Naphtochinon mit Natronlauge oder besser mit Alkohol und Schwefelsäure (BALTZER, *B.* 14, 1900). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Anilino- β -Naphtochinon mit Eisessig auf 140 – 150° (ZINCKE, *B.* 14, 1496). Leichter erfolgt diese Zerlegung beim Erhitzen von Anilino- β -Naphtochinon mit HCl (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 80). Beim Einleiten von Luft in eine alkalische Lösung von $\alpha\alpha$ -Dinaphtyl- β -Dichinon $C_{20}H_{16}O_4$ (KORN, *B.* 17, 3021; HOOKER, WALSH, *Soc.* 65, 323). — *D.* Man trägt in mäßig concentrirte, siedende Sodaulösung salzsaures Diiminonaphtol portionenweise ein und fällt die Lösung mit HCl (DIEHL, MERZ). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190° (LIEBERMANN, JACOBSON). Sublimirt, zum Theil unzersetzt, in röthlichgelben Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, Trioxynaphtalin $C_{10}H_5(OH)_3$ und, beim Glühen mit Zinkstaub, Naphtalin. Beim Kochen mit Aldehyden (+ Alkohol) entstehen Kondensationsprodukte: $2C_{10}H_5(OH).O_2 + CH_3.CHO = CH_3.CH[C_{10}H_5(OH).O_2]_2 + H_2O$. Giebt, beim Kochen mit Anilin und Essigsäure, Anilino- α -Naphtochinon. Beim Kochen mit *o*-Aminophenol (+ Essigsäure) entsteht Naphthophenoxazon $C_{15}H_9NO_2$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Benzolazonaphtoresorcin $C_6H_5.N_2.C_{10}H_5(OH)_2$. Mit Benzoyl-*o*-Phenylendiamin entsteht die Verbindung $C_{23}H_{16}N_2O_3$. Mit Benzoyl-*o*-Phenylendiamin entstehen Benzylrosindulon und die Verbindung $C_{16}H_9N_2.OH$. Oxynaphtochinon und NH_3 : LUDWIG, MAUTHNER, *J.* 1880, 734. — Ziemlich starke Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind roth und in Wasser löslich.

Das rothe Natriumsalz wird, aus der wässrigen Lösung, durch Natron gefällt. — Das Baryumsalz löst sich leicht in heissem Wasser und bildet rothe Krystalle (GRAEBE, LUDWIG). — Ag. $C_{10}H_5O_3$. Zinnoberrothe Nadeln (aus heissem Wasser) (G., L.).

Aethyläther $C_{12}H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_5O_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethylbromid (BALTZER). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126 – 127° . Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäure und Anilin, β -Naphtochinondianilid.

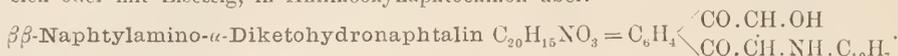
2-Oxynaphtochinonoxim(I), Nitrosnaphtoresorcin $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_{10}H_5(O.N.OH)$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Oxy- α -Naphtochinon in (2 Mol.) verd. Natronlauge mit einer Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin (KOSTANECKI, *B.* 22, 1343). Man fällt durch HCl. — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, in Alkalien und Soda. Färbt gebeizte Stoffe.

1,3-Dinitrosnaphtoresorcin(2,4) $C_{10}H_5N_2O_4 + H_2O = C_{10}H_4(O.N.OH)_2 + H_2O$. *B.* Beim Eingieflen einer Lösung von (1 Mol.) Nitrosnaphtoresorcin $C_{10}H_7NO_3$ und (1 Mol.) $NaNO_2$ in verd. Natronlauge, in verd. Säure (KOSTANECKI, *B.* 22, 1346). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165° . Wird von Zinn und Salzsäure zu Aminonaphtalinsäure $C_{10}H_4(OH.NH_2)_2$ reducirt. Wird durch Kochen mit verd. Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Färbt gebeizte Zeuge.

1,4-($\alpha\alpha$)-Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \langle CO.CH \\ CO.CH \rangle O \end{matrix}$. *B.* Man verreibt (1 Thl.) α -Naphtochinon mit (30 Thln.) Chlorkalklösung (von 3,5–4% HClO) und lässt einen Tag lang stehen (ZINCKE, *B.* 25, 3602). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136° . Löst sich in etwa 60 Thln. Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Aether und Ligroin. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entsteht Isonaphtazarin $C_{10}H_6O_4$. Natronlauge erzeugt Oxynaphtochinon. Beim Erhitzen mit verd. HCl entsteht Chloroxynaphtochinon; mit $SnCl_2$ (und wenig HCl) entsteht Chloroxyhydro-naphtochinon. Verbindet sich mit Anilin, in Gegenwart von Alkohol, zu Anilinooxy- α -Diketotetrahydronaphtalin und Anilinooxynaphtochinon und, in Gegenwart von Essigsäure, zu Oxynaphtochinonanilid und Anilinonaphtochinonanilid. Liefert, mit *o*-Phenylendiamin, die Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O$, $\alpha\beta$ -Dioxynaphtophenazin $C_{16}H_{10}N_2O_2$ und Naphtodiphenazin $C_{22}H_{12}N_4$.



B. Entsteht, in geringer Menge, neben Anilinoxy- α -Naphtochinon, bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. α -1,4-Diketotetrahydronaphtylenoxyd, gelöst in 50 Thln. Alkohol, mit überschüssigem Anilin (ZINCKE, *B.* 25, 3605). Man trennt die beiden gefällten Körper durch verd. Natron, in welchem nur Anilinoxy-naphtochinon sich löst. — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Geht, beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig, in Anilinoxy-naphtochinon über.



B. Aus 1,4-Diketotetrahydronaphtalin und β -Naphtylamin, wie beim analogen Anilinderivat (ZINCKE, WIEGAND, *A.* 286, 73). — Goldglänzende Nadeln. Kaum löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol.

Oximinonaphtol, 2-Oxynaphtochinon(1,2)-Imid(4) $C_{10}H_7NO_2 = C_{10}H_5(OH) \begin{array}{l} O \\ \text{NH} \end{array}$
 $= C_{10}H_5(NH_2)O_2$. *B.* Beim Kochen von Diimino- α -Naphtol mit Wasser (MARTIUS, GRIESS, *A.* 134, 377). [Man versetzt salzsaures Diimino-naphtol mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion und kocht (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 318)]. $C_{10}H_8N_2O + H_2O = C_{10}H_7NO + NH_3$. — Gelblichrothe Nadeln. Sublimirt nur zum geringeren Theile unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in kalten verdünnten Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Oxynaphtochinon. Durch Reduktionsmittel entsteht Aminooxynaphtol $NH_2.C_{10}H_5(OH)_2$. Verbindet sich mit *o*-Phenylendiamin zu α -Aminonaphtazin $C_{16}H_{11}N_3$. Beim Erwärmen mit *o*-Aminophenol und Essigsäure entsteht Naphtophenoxazin $C_{16}H_{10}N_2O$. — Ag. $C_{10}H_6NO_2$. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oximinonaphtol mit 1 Mol. Natriumäthylat fällt das Salz $Na.C_{10}H_6NO_2$ in gelben Nadeln aus. Dasselbe giebt mit $AgNO_3$ einen voluminösen, dunkelrothen Niederschlag des Silbersalzes (KRONFELD, *B.* 17, 714).

Oxynaphtochinonimidoxim $C_{10}H_8N_2O_2$. $\alpha = OH.C_{10}H_5(NH).N.OH$, $\beta = O.C_{10}H_5(NH_2).N.OH$. *B.* Beim Ansäuern mit verd. Essigsäure der mit $1\frac{1}{2}$ Mol. $NH_3O.HCl$ versetzten Lösung von 1 Mol. Oxynaphtochinonimid in überschüssiger, kalter, verd. Natronlauge scheiden sich ziegelrothe Nadelchen der α -Modifikation aus; erhitzt man dagegen die angesäuerte Lösung zum Sieden, so scheiden sich gelbe Nadelchen der β -Modifikation aus (KEHRMANN, HERTZ, *B.* 29, 1416). — Die β -Modifikation krystallirt, aus Alkohol, in seidenglänzenden, hellgelben Nadeln und schmilzt, unter Zersetzung, gegen 200° . Sie löst sich sehr langsam in kalter, verd. Natronlauge mit gelber Farbe, und geht, beim Ansäuern der Lösung mit verd. Essigsäure, in die α -Modifikation über, die sich spielend in kalter, verd. Natronlauge löst. Die α -Modifikation lässt sich, schon durch Kochen mit Wasser, in die β -Modifikation umwandeln. Beim Erwärmen mit $SnCl_2 + HCl$ (+ Alkohol) entsteht 1,4-Diamino-2-Naphtol.

2 Oxy-1,4-Naphtochinondiimid $C_{10}H_8N_2O = OH.C_{10}H_6(NH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Luft in die, mit wenig überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$, versetzte wässrige Lösung von salzsaurem 1,4-Diaminonaphtol(2) (KEHRMANN, HERTZ, *B.* 29, 1417). — Gelbbraune Nadeln. Zerfällt schon beim Umkrystallisiren, wie auch mit verd. HCl , in Oxynaphtochinonimid und NH_3 . Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl wird 1,4-Diamino- β -Naphtol zurückgebildet.

Chloroxynaphtochinon $C_{10}H_5ClO_3 = OH.C_{10}H_4Cl.O_2$. *a.* 3-Chlor-2-Oxynaphtochinon(1,4), Chlornaphtalinsäure. *B.* Beim Kochen von Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl_4$ mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* 35, 293). Beim Behandeln von 2,3-Dichlor-naphtochinon mit alkalischem Kali (LAURENT). Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Bromoxynaphtochinon oder beim Kochen desselben mit konc. HCl (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3222). Bei kurzem Kochen einer Lösung von Monochlor- β -Naphtochinonoxim $C_{10}H_6ClNO_2$ in Eisessig mit konc. Salzsäure (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 142). Beim Erwärmen von Chloroxy- α -Naphtochinonimid, $C_{10}H_6ClNO_2$, gelöst in Eisessig, mit Vitriolöl (Z., SCH.). Beim Erwärmen von Tetrachlorketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_6Cl_4O$ (S. 165) mit verd. Alkohol und überschüssiger Natronlauge (Darstellung von Chloroxynaphtochinon). Darstellung im Großen: P. und E. DEPOUILLE, *Z.* 1865, 507. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 215° (ZINCKE; vgl. GRAEBE, *A.* 149, 14). Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Phtalsäureanhydrid entsteht auch beim Glühen des Kalium- oder Baryumsalzes. Wird von Reduktionsmitteln in einen farblosen Körper $[C_{10}H_4Cl(OH)_3?]$ übergeführt, der sich aber sehr rasch wieder zu Chloroxynaphtochinon oxydirt. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Pentachlor-naphtalin; beim Glühen mit Natronkalk wird Benzol gebildet. Chlor erzeugt 2,2-Dichlor-

tetrahydronaphtenion(1,3,4) $C_{10}H_6Cl_2O_4$ und Brom die analoge Verbindung $C_{10}H_6ClBrO_4$. — Kräftige Säure. Die Salze sind gelb oder roth und meist sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Salze: LAURENT; WOLFF, STRECKER, A. 75, 14; GRAEBE; P. und E. DEPOUILLY. — $K_2C_{10}H_4ClO_3$ (bei 100°). Carmoisinrothe Nadeln (L.). — $Ba_2\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, silberglänzende, eigelbe Nadeln (L.; G.). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem. — Anilinsalz $C_{10}H_5ClO_3 \cdot C_6H_5(NH_2)$. Krystalle (ZINCKE, GERLAND, B. 20, 3222). Schmelzp.: 183° . Leicht löslich in Alkalien. Wird durch Säuren gespalten.

Aethyläther. Existirt in 2 Formen, die bei $96-97^\circ$ und $149-150^\circ$ schmelzen (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 1043).

β -Chlor- β -Oxynaphtochinonimid $C_{10}H_6ClNO_2 = OH \cdot C_{10}H_4Cl \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH \end{matrix}$. B. Beim

Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung von 3-Chlor- β -Naphtochinon oder Dichlor- β -Naphtochinon mit alkoholischem NH_3 (ZINCKE, B. 19, 2499). — Dunkle, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 260° . Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe. Liefert, bei längerem Kochen mit HCl, Chloroxynaphtochinon.

β -Chlor- β -Oxynaphtochinonanilid $C_{16}H_{10}ClNO_2 = OH \cdot C_{10}H_4Cl \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Wie das Imid $C_{10}H_6ClNO_2$ (ZINCKE). — Dunkle, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 253° .

b. (β)6-Chlor-2-Oxynaphtochinon(1,4). B. Durch Kochen von 2,6-Dichlornaphtochinon(1,4) mit alkoholischem Kali (CLAUS, MÜLLER, B. 18, 3074). — Feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 205° . Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Sublimirt unzersetzt. — $Pb_2\bar{A}_2$. Gelbrother Niederschlag. — $Ag_2\bar{A}$. Braunrother, pulveriger Niederschlag.

Chloroxynaphtochinonoxim, Chlornitrosonaphtoresorcin $C_{10}H_6ClNO_3 = OH \cdot C_{10}H_4Cl(N \cdot OH) : O$. B. Aus Chlornaphtalinsäure $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$, gelöst in Alkali, und salzsaurem Hydroxylamin (KOSTANECKI, B. 22, 1344). Beim Erwärmen einer Lösung von Dichlor- β -Naphtochinonoxim in Vitriolöl (ZINCKE, SCHMUNK, A. 257, 148). $C_{10}H_6Cl_2NO_2 + H_2O = C_{10}H_6ClNO_3 + HCl$. Man fällt durch Wasser. — Goldgelbe Nadeln (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 178° (K.). Schmilzt unter Zersetzung, bei $187-188^\circ$ (Z., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroin. Löst sich in Soda. Färbt gebeizte Stoffe.

Trichloroxynaphtochinon $C_{10}H_3Cl_3O_3 = OH \cdot C_{10}H_2Cl_3O_2$. B. Beim Kochen von Tetrachlornaphtochinon mit alkoholischem Kali (CLAUS, B. 19, 1141). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 235° . Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Tetrachloroxynaphtochinon $C_{10}H_2Cl_4O_3 = C_6Cl_4 \cdot C_4 \begin{matrix} \diagup O \cdot OH \\ \diagdown O \cdot H \end{matrix}$. B. Beim Erwärmen von β -Pentachlornaphtochinon mit alkoholischer Kalilauge (CLAUS, WENZLIK, B. 19, 1168). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 265° . — $Ag \cdot C_{10}HCl_4O_3$. Rother Niederschlag.

Pentachloroxynaphtochinon $C_{10}HCl_5O_3 = OH \cdot C_{10}Cl_5O_2$. D. Durch Behandeln von Perchlornaphtochinon mit Kali (LAURENT, *Gm.* 7, 66). — Gelbe Krystalle. Löslich in Alkohol und Aether. Die Alkalisalze sind roth.

2,3-Bromoxynaphtochinon $C_{10}H_5BrO_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot \bar{C}Br \end{matrix}$. B. Durch Kochen von Dibrom- α -Naphtochinon mit Sodalösung; beim Kochen von 2-Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Brom, unter Zusatz von Jod (DIEHL, MERZ, B. 11, 1066). Beim Kochen von Bromanilinobromnaphtochinon mit verd. Natronlauge oder mit Alkohol und Schwefelsäure oder bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Anilino- α -Naphtochinon (BALZER, B. 14, 1901). Beim Kochen von 12 Thln. o-Anilinobromnaphtochinon mit 6 Thln. KOH, 60 Thln. Alkohol und 200 Thln. Wasser bis zu völliger Lösung (MILLER, *Z.* 16, 420). Beim Behandeln von β -Brom- β -Naphtochinon mit kalter, verd. Natronlauge (ZINCKE, B. 19, 2495). Entsteht, in kleiner Menge, beim Bromiren von β -Naphtochinon (ZINCKE). Durch Kochen von Bromaminonaphtochinon (S. 378) mit verd. Natronlauge oder von Bromoxynaphtochinonimid (s. S. 384) mit konc. HCl (ZINCKE, GERLAND, B. 20, 1515). Dibromtriketonaphtalinhydrat $C_{10}H_6Br_2O_4$ (S. 314) zerfällt, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Benzol, mit verd. Alkohol oder Essigsäure, in HBrO und Bromoxynaphtochinon (ZINCKE, GERLAND, B. 20, 3220). Beim Behandeln von Brom- β -Naphtochinon (Schmelzp.: 200°) oder 2,3-Dibrom- α -Nitroso- α -Naphtol mit Natronlauge oder mit alkoholischem NH_3 (BRÖMME, B. 21, 389). Aus α -Naphtochinonbromid und Kalilauge (+ Alkohol) (ZINCKE, SCHMIDT, B. 27, 2758). — Gelbe Nadeln oder Schuppen (aus wässrigem Alkohol).

Schmelzp.: 196,5°. Sublimirt unter starker Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Benzol, leicht in kochendem Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3 , Phtalsäure. Brom erzeugt 2,2-Dibromtetrahydronaphtentrion. Wandelt sich, beim Kochen mit HCl oder auch beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas, in Chloroxynaphtochinon um. Die Salze sind meist wenig löslich. — $\text{K}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{BrO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Kleine, dunkelrothe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $\text{Ba}_2\text{A}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Löslich in 1464 Thln. Wasser von 13°. — Ag_2A . Kirschlorther, körniger Niederschlag.

Bromoxynaphtochinonimid $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrNO}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{CO} - \text{C.OH} \\ \diagdown \text{C(NH).ÖBr} \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen

von Bromaminonaphtochinonimid (S. 379) mit verd. Natronlauge (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1514). Man setzt von Zeit zu Zeit Alkohol hinzu, lässt absetzen, dekantirt und kocht den Rückstand auf's neue mit verd. Natronlauge. Die alkalischen Lösungen werden durch HCl gefällt. Entsteht auch aus Brom- β -Naphtochinon und NH_3 . — Tiefbraunrothe, glänzende, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 265°. Schwer löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl , in NH_3 und α -Bromoxynaphtochinon. Verbindet sich mit Basen. Brom erzeugt die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{NO}_3$ und Dibromdiketohydrinden $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$. — Das Acetylderivat bildet haarfeine, rothe Nadeln, die bei 270° schmelzen.

3-Jod-2-Oxynaphtochinon (1,4), Jodnaphtalinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{JO}_3 = \text{OH.C}_{10}\text{H}_4\text{JO}_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Umschütteln, von (5 Mol.) NaJ und (1 Mol.) Natriumjodat, gelöst in Wasser, in die bei 50° gesättigte und mit verd. H_2SO_4 versetzte Lösung von 2-Oxynaphtochinon in Eisessig (KEHRMANN, MASCIANI, *B.* 23, 345). — Gelbbraune, starkglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 170° unter Zersetzung. Gut löslich in Alkohol, Aether und Eisessig mit goldgelber Farbe. Die Lösung in verd. Kalilauge ist blutroth. Mit SnCl_2 und HCl entsteht 1,2,4-Trioxynaphtalin. Beim Kochen mit Anilin entsteht 2-Anilino- α -Naphtochinon. Beim Kochen mit Phenylendiamin entstehen 4-Oxy-1,2-Naphtophenazin und Diaminophenazin. Beim Kochen mit Phenyl-*o*-Phenylendiamin entstehen Rosindon und die Base $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$. — $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{JO}_3$ (bei 100°). Dunkelroth. — $\text{Ag}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{JO}_3$. Dunkelzinnoberrother, krystallinischer Niederschlag.

Methyläther $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{JO}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_4\text{JO}_3\text{.CH}_3$ (bei 100°). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (KEHRMANN, MASCIANI). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert, mit SnCl_2 (+ HCl und Alkohol), das Hydrochinon $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{JO}_3$.

Aethyläther $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{JO}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_4\text{JO}_3\text{.C}_2\text{H}_5$ (bei 100°). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129° (KEHRMANN, MASCIANI).

Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{JNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{JO:N.OH} + 2\text{H}_2\text{O}$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen (KEHRMANN, MASCIANI, *B.* 23, 351). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol und Ligroin. Liefert, mit SnCl_2 und HCl , 4 Amino-1,3-Dioxynaphtalin.

3-Nitro-2-Oxynaphtochinon $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_5 = \text{OH.C}_{10}\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$. *B.* Die Lösung von 1 Thl. 2-Oxynaphtochinon in 10 Thln. Vitriolöl wird, unter Abkühlen, mit der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 48 Stunden gießt man die Masse in Schnee und krystallisirt den Niederschlag aus CHCl_3 um (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1317). Entsteht auch beim Erwärmen von 2,3-Dichlor- α -Naphtochinon mit (3 Mol.) KNO_2 (KEHRMANN, *B.* 21, 1780; KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 180). — Kleine, hellgelbe Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser, wenig in kaltem Chloroform, Ligroin, Benzol. Zersetzt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in HCN und Phtalsäure. Wird von verd. Salpetersäure sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Aminotrioxynaphtalin reducirt. — $\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{NO}_5$. Goldgelbe Prismen. — $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{NO}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln. — $\text{K}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{NO}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Lange, goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. — Ba_2A_2 . Orangerothe Schuppen; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $\text{Pb}_2\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Scheidet sich, aus heißen Lösungen, in kurzen, rothen Prismen ab. Krystallisirt, aus kalten (verdünnten) Lösungen, mit $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in sehr langen, feinen, goldgelben Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Ag_2A . Dunkelgelbe Spiefse, leicht löslich in heißem Wasser.

3-Amino-2-Oxynaphtochinon $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3 = \text{OH.C}_{10}\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{O}_2$. *D.* Durch Uebergießen von 1 Thl. 3-Nitrooxynaphtochinon und $1\frac{1}{2}$ Thln. Zinn mit 3 Thln. rauchender Salzsäure; oder durch Behandeln von Nitrooxynaphtochinon mit alkoholischem Schwefelammonium und Füllen der Lösung mit Essigsäure (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1319). — Dunkelbraunrothe Nadeln. Färbt sich gegen 100° schwarz. Lässt sich nur unter starker Zersetzung sublimiren. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig mit blutrother Farbe, wenig in der Kälte. Löst sich in ätzenden

und kohleensauren Alkalien mit tiefblauer Farbe. Wird von verd. Salpetersäure leicht zu Phthalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Sn und HCl entsteht eine farblose Lösung [Bildung von Aminotrioxynaphthalin $C_{10}H_4(NH_2)(OH)_3$?]. Spaltet sich, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 180° , in NH_3 und Dioxynaphtochinon. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$. Dunkelviolettblauer Niederschlag. — Ag.Ä. Dunkelgrauer, pulveriger Niederschlag.

Oxim, Aminonitrosonaphtoresorcin (?) $C_{10}H_8N_2O_3 = OH \cdot C_{10}H_4(NH_2)O \cdot N \cdot OH$. ($N \cdot OH : OH : NH_2 : O = 1 : 2 : 3 : 4$) (?). Hellgrünlichgelber Niederschlag (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 185). Unlöslich in Alkohol u. s. w. und in Eisessig, leicht löslich in Alkalien und in verd. Mineralsäuren.

3-Anilino-2-Oxynaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \left\langle CO \cdot C \cdot OH \\ CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des Nitrosoderivates des Anilinochlornaphtochinons mit verd. Alkali (PLAGEMANN, *B.* 16, 896). $C_{16}H_9ClN_2O_3 + 2KOH = C_{16}H_{11}NO_3 + KCl + KNO_2$. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erwärmen von $\alpha\alpha$ -Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_{10}H_6O_3$ (S. 381) mit Anilin (ZINCKE, *B.* 25, 3605). Beim Erhitzen von Anilinooxy- α -Diketotetrahydronaphtalin (S. 382) für sich oder mit Eisessig (Z.). — Tief indigoblaue, metallglänzende Nadelchen. Schmelzp.: 210° . Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Spaltet, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, Anilin ab. Beim Erhitzen mit Brom und Eisessig entstehen Isonaphtazarin und Tribromanilin. Löst sich in verd. NH_3 und Natronlauge. Bildet mit den schweren Metallen unlösliche Salze.

2-Anilino-7-Oxynaphtochinon(1,4) $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{10}H_4O(N \cdot C_6H_5)(OH)_2 = NH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_4(OH)O_2$. *B.* Aus 7-Oxy-1,2-Naphtochinon-4-Sulfonsäure und Anilin (BÖNIGER, *B.* 27, 3051). — Feuerroth. Schmilzt oberhalb 240° unter Zersetzung.

3-Toluidino-2-Oxynaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \left\langle CO \cdot C \cdot OH \\ CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$.
a. *o*-Toluidinoderivat. *B.* Wie bei Anilinooxynaphtochinon (ZINCKE, WIEGAND, *A.* 286, 74). — Schmelzp.: 172° .
b. *p*-Toluidinoderivat. Tiefblaue, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 188° (Z., W).

3-Naphtylamino-2-Oxynaphtochinon $C_{20}H_{13}NO_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \left\langle CO \cdot C \cdot OH \\ CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$.
a. α -Naphtylaminoderivat. Tiefblaue Blättchen. Schmelzp.: 174° (Z., W., *A.* 286, 74). Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Liefert, mit Brom, ein Tetrabromderivat.
b. β -Naphtylaminoderivat. Dunkelblaue Blättchen. Schmelzp.: 178° (Z., W).

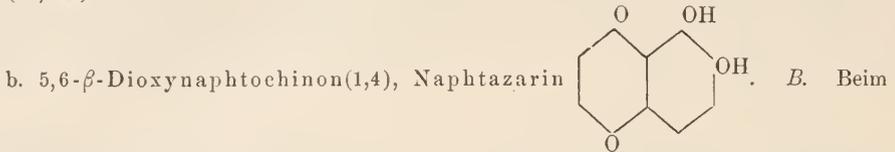
Acetaminooxynaphtochinon $C_{12}H_9NO_4 = OH \cdot C_{10}H_4O_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O$. *B.* Bei anhaltendem Behandeln von Tetracetylaminotrioxynaphtalin mit konzentrierter kalter Kalilauge (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 183). Aus Aminonaphtalinsäure und Essigsäureanhydrid (K., W.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: $219-220^\circ$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Eisessig und Benzol. Die Lösung in Alkalien ist blutroth.

Oxim $C_{12}H_{10}N_2O_4 = C_{12}H_9NO_3(N \cdot OH)$. Glänzende, goldgelbe Nadelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei $190-200^\circ$ (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 184). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Xylol.

Dioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_4 = (OH)_2 \cdot C_{10}H_4O_2$. *a.* 2,3- α -Dioxynaphtochinon, Isonaphtazarin $C_6H_4 \begin{matrix} \left\langle CO \cdot C \cdot OH \\ CO \cdot \dot{C} \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Aminooxynaphtochinon mit verdünnter Salzsäure auf 180° (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1322). $C_{10}H_4(NH_2)(OH)_2 + H_2O = C_{10}H_4(OH)_2O_2 + NH_3$. Man schüttelt eine Lösung von $HClO$ (dargestellt aus 35 g Chlorkalk + 135 g Wasser und 26 g Pottasche, gelöst in 40 g Wasser und Versetzen der, nach zwei Stunden filtrirten, Lösung mit 20 g Borsäure) mit (2,5 g) β -Naphtochinon, ohne zu kühlen (BAMBERGER, KITSCHOLT, *B.* 25, 134; ZINCKE, SCHARFENBERG, *B.* 25, 409). Man versetzt, sobald die Lösung hellorange gelb geworden ist, mit konc. Salzsäure und kocht bis zum Eintreten einer dunkelrothen Färbung. Beim Erhitzen von $\alpha\alpha$ -Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_{10}H_6O_3$ (S. 381) mit Wasser auf 140° oder beim Erhitzen von 3-Anilinooxy- α -Naphtochinon mit Brom und Eisessig (ZINCKE, *B.* 25, 3606). — Orangerothe Blättchen mit grünem Reflex. Sublimirt in metallglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 276° . Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Aether und Benzol, leicht in Aceton. Die Lösung in Natronlauge ist kornblumenblau, die in Soda und NH_3 veilchenblau. Wird von verdünnter Salpetersäure leicht zu Phthalsäure oxydirt. Die Salze sind meist dunkel gefärbt und wenig löslich in

Wasser. — $\text{Ba.C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4$. Schwarzvioletter Niederschlag. — $\text{Pb.}\bar{\text{A}}$. Dunkelblauer Niederschlag. — $\text{Ag}_2.\bar{\text{A}}$. Graublau Fällung; nimmt, nach dem Trocknen, messingfarbenen Glanz an.

Diacetat $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Braune Schüppchen (aus verdünntem Alkohol) (D., M.).



Erhitzen von 1,5-Dinitronaphtalin mit Zink und Vitriolöl auf 200° (ROUSSIN, *J.* 1851, 955; AGUIAR, BAYER, *B.* 4, 251). Man reducirt 1,2,5,8-Tetranitronaphtalin mit (4-5 Thln.) Sn und (20 Thln.) rauch. HCl, kocht das ausgeschiedene Zinndoppelsalz mit Wasser und Nadeln (von 10 %) und erhitzt die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mit verd. Salzsäure (WILL, *B.* 28, 2334). — *D.* Man erhitzt ein Gemisch von 400 g gewöhnlicher und 40 g rauchender Schwefelsäure auf 200°, trägt 40 g 1,5-Dinitronaphtalin ein und dann 5-10 g granulirtes Zink in kleinen Antheilen, so dass die Temperatur des Gemisches zwischen 195-200° bleibt. Nach 1/4 Stunde gießt man die Flüssigkeit in das zehnfache Volumen Wasser, filtrirt kochend heiß und reinigt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch Sublimation (LIEBERMANN, *A.* 162, 330). — Sublimirt in rothbraunen Nadeln. Wenig löslich in Aether und in kochendem Wasser, ziemlich schwer, mit rother Farbe, in Alkohol und krystallisirt daraus in grünbraun glänzenden Nadeln. Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe und in Vitriolöl mit Fuchsinfarbe. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat) entsteht Tetracetylhydronaphtazarin, und mit Zinn, Eisessig und Salzsäure Tetraoxynaphtalindihydrid $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Naphtalin und beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) Oxalsäure, aber keine Phtalsäure. Absorbirt direkt 2 At. Chlor. — Beim Füllen einer ammoniakalischen Lösung von β -Dioxynaphtochinon mit BaCl_2 entsteht ein blauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag ($\text{Ba.C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4$) $_2$. $\text{Ba.}(\text{OH})_2$ (bei 120°) (LIEBERMANN).

Diacetat $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{O}_2.\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Blättchen und goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 189° (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* 286, 36); 191° (LIEBERMANN, *B.* 28, 1457). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

Dioxim $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2(\text{N.OH})_2$. Hellbraune Nadelchen (aus verd. Alkohol). Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 27, 3464). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in CHCl_3 .

Naphtazarindichlorid(3,4) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4 = (\text{OH})_2.\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{CO.CHCl} \\ \text{CO.C}\bar{\text{H}}\text{Cl} \end{matrix}$. B. Beim Einleiten, unter Kühlung, von Chlor in ein Gemenge aus 1 Thl. Naphtazarin und 20 Thln. CHCl_3 (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* 286, 41). — Dunkelgelbe Prismen (aus CHCl_3). Zersetzt sich bei 220°. Schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in CHCl_3 . Beim Kochen mit Alkohol oder mit Natriumacetat (+ Eisessig) entsteht Chlornaphtazarin.

5,6-Dioxy-2-Chlornaphtochinon(1,4), Chlornaphtazarin $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClO}_4 = (\text{OH})_2.\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{CO.CH} \\ \text{CO.C}\bar{\text{H}}\text{Cl} \end{matrix}$. B. Man erwärmt die Lösung von 1 Thl. Naphtazarindichlorid in zwölf Thln. heißem Eisessig mit der gesättigten, wässrigen Lösung von überschüssigem Natriumacetat längere Zeit auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* 286, 42). — Schwarzgrüne, metallschimmernde Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 176°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsäure Lösung entsteht die Verbindung $\text{C}_{10}\text{Cl}_6\text{O}_4$ u. s. w.

Diacetat $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClO}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClO}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzpt.: 192° (Z., SCHM.).

Hexachlortetraketohexahydronaphtalin $\text{C}_{10}\text{Cl}_6\text{O}_4 = \begin{matrix} \text{CCl}_2.\text{CCl}_2.\text{C.CO.CCl} \\ \text{CO.CO.C}\bar{\text{C}}.\text{CO.C}\bar{\text{C}} \end{matrix}$. B. Bei mehrtägigem Stehen einer wiederholt mit Chlor gesättigten Lösung von 1 Thl. Chlornaphtazarin in 20 Thln. Eisessig (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* 286, 43). — Nadelchen (aus Benzol). Zerfällt, in der Hitze, in Chlor und Tetrachlornaphtochinon. Wird, durch Erhitzen mit konc. HCl auf 160°, durch alkoholisches Kali, und durch SnCl_2 in Tetrachlornaphtazarin umgewandelt. Bei der Zersetzung durch HCl wird daneben Dichlormaleinsäure gebildet.

Tetrachlor- α -Naphtodichinon, Tetrachlortetraketotetrahydronaphtalin

$C_{10}Cl_4O_4 = \begin{matrix} CCl:CCl.C.CO.CCl \\ \text{CO.CO.C.CO.CCl} \end{matrix}$ B. Beim Erhitzen von Hexachlortetraketo-hexahydronaphtalin für sich (ZINCKE, SCHMIDT, A. 286, 51). — Goldglänzende Blättchen. Sublimirbar. Sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Eisessig + $SnCl_2$ entsteht Tetrachlor-naphtazarin.

2, 3, 7, 8 - Tetrachlor - 5, 6 - Dioxynaphtochinon (I, 4), Tetrachlor-naphtazarin
 $C_{10}H_2Cl_4O_4 = (OH)_2.C_{10}Cl_4O_2$. B. Entsteht, neben Dichlormaleinsäure, bei 12 stündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thln. Hexachlortetraketo-hexahydronaphtalin $C_{10}Cl_6O_4$ mit 5 bis 6 Thln. HCl (ZINCKE, SCHMIDT, A. 286, 45). Bei der Reduktion dieses Körpers (Z., SCH.) — Dunkelrothe, metallglänzende, dünne Tafeln oder flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 244° . Schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether. Verbindet sich, in essigsaurer Lösung, direkt mit Chlor zu Hexachlortetraketo-hexahydronaphtalin. Mit Anilin entsteht das Anilinderivat $C_{10}H_2Cl_3O_4.NH(C_6H_5)$, mit o-Phenylendiamin die Verbindung $C_{16}H_7Cl_3N_2O_3$. Die Salze sind tiefblau.

Diacetyl-derivat $C_{14}H_6Cl_4O_6 = C_{10}Cl_4O_2(C_2H_3O_2)_2$. Goldgelbe Nadeln und Blättchen (aus Eisessig). Schmelzpt.: 244° (Z., SCH.).

Anilinotrichlor-naphtazarin $C_{16}H_5Cl_3NO_4 = NH(C_6H_5).C_{10}Cl_3(OH)_2O_2$. B. Beim Erhitzen einer essigsaurer Lösung von Tetrachlor-naphtazarin mit Anilin (ZINCKE, SCHMIDT, A. 286, 48). — Braune Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 224° .

d. Oxyjuglon. B. Beim Stehen einer alkalischen Juglonlösung an der Luft; bei der Oxydation von α -Hydrojuglon durch rothes Blutlaugensalz und Natron; Dimethylaminojuglon zerfällt, beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure, in Dimethylamin und Oxyjuglon (MYLIUS, B. 18, 469). — D. Man trägt allmählich 10 g mit Wasser angerührtes α -Hydrojuglon in die kalte Lösung von 100 g rothem Blutlaugensalz und 30 g NaOH in 1 l Wasser ein, fällt mit H_2SO_4 , kocht den getrockneten Niederschlag mit Benzol aus und verdunstet die Benzollösung. Den Rückstand löst man in heisser Natronlauge (von 10 %) auf und zerlegt das auskrystallisirte Natriumsalz durch HCl oder H_2SO_4 . — Kleine, citronengelbe, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich, unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung, gegen 220° . Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und Aceton. Löst sich in Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Sublimirbar. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelbrother Farbe. Färbt die Haut blutroth. — $Na_2.C_{10}H_4O_4$. Ziegelrothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in concentrirter Natronlauge. — $Cu.C_{10}H_4O_4$ (bei 100°). Karminrother, amorpher Niederschlag, der bei 100° fast schwarz wird. — $Ag_2.C_{10}H_4O_4$. Niederschlag.

Dibenzoyl-ester $C_{24}H_{14}O_6 = C_{10}H_4O_4(C_7H_5O)_2$. B. Aus Oxyjuglonnatrium und Benzoylchlorid (MYLIUS, B. 18, 472). — Kleine Krystallkörner. Schmelzpt.: $169-170^\circ$. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

Dimethylaminojuglon $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_5O_3.N(CH_3)_2$. B. Beim Stehen von Juglon oder α -Hydrojuglon mit überschüssiger Dimethylaminlösung an der Luft (MYLIUS, B. 18, 464). $C_{10}H_6O_3 + NH(CH_3)_2 = C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O$. — Brauviolette Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $149-150^\circ$. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Ligroin und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich leicht und unzerstört in kaltem Vitriolöl mit purpurrother Farbe. Wird durch Zinnchlorür zu Dimethylaminohydrojuglon reducirt. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, in Dimethylamin und Oxyjuglon.

Anilinojuglon $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{10}H_5O_3.NH.C_6H_5$. B. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von Oxyjuglon mit Anilin und Alkohol (MYLIUS, B. 18, 473). — Rothe Tafeln. Schmelzpt.: 230° . Außerst schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Schwer löslich mit purpurrother Farbe in Alkalien. Sublimirbar. Wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Anilin und Oxyjuglon gespalten.

Trioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_5 = (OH)_2.C_{10}H_4O_2$. B. Beim Erhitzen von 5, 6-Dioxynaphtochinon mit Vitriolöl auf 200° . Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von 5, 6-Dioxynaphtochinon aus 1, 5-Dinitronaphtalin, Zn und H_2SO_4 (AQUAR, BAYER, B. 4, 439). Der in Wasser unlösliche Antheil des rohen 1, 5-Dioxynaphtochinons wird mit cheswefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, dann in Natron gelöst und mit HCl gefällt. — Amorph, schwarz; nimmt, nach dem Trocknen, einen röthlichen Metallglanz an. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in einem heißen Gemisch von Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Naphtalin.

Naphtochinon-2-Sulfonsäure $C_{10}H_6SO_5 = C_{10}H_5O_2SO_3H$. *B.* Beim Lösen von je 5 g 1,4-Aminonaphtol-2-Sulfonsäure in 10 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (SEIDEL, *B.* 25, 425; CONRAD, W. FISCHER, *A.* 273, 115). Entsteht auch beim Einleiten von N_2O_3 in einen Brei aus Aminonaphtolsulfonsäure und Alkohol (SEIDEL). — $NH_4C_{10}H_5SO_5$. Hellorange-farbene Blätter (aus verd. Alkohol) oder Nadeln. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, oberhalb 230° . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Kochen mit Anilin entsteht ein Derivat $C_{22}H_{16}N_2SO_4$ (s. u.). — $K.C_{10}H_5SO_5 + H_2O$. Glänzende; goldgelbe Blättchen.

Verbindung $C_{22}H_{16}N_2SO_4 = C_6H_5.NH.C_{10}H_4(SO_3H) \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von naphtochinonsulfonsaurem Ammonium mit Anilin und Alkohol (SEIDEL, *B.* 25, 427). Man fällt durch HCl . — Zersetzt sich oberhalb 220° , unter Bildung von β -Anilidonaphtochinon-anilid $N(C_6H_5).C_{10}H_5O.NH.C_6H_5$ (S. 374).

2,3-Dichlornaphtochinon-7-Sulfonsäure $C_{10}H_4Cl_2SO_5 = SO_3H.C_6H_3.C_4Cl_2O_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 100 g $NaClO_3$ in ein Gemisch aus 100 g Naphtolgelb (dinitro-naphtolsulfonsaures Natrium) und 3 l Salzsäure (spec. Gew. = 1,09) (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 181). Man läßt 1 Tag stehen und verdunstet dann auf die Hälfte. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird mit $BaCl_2$ gefällt und das Baryumsalz durch H_2SO_4 zerlegt. — Kleine, hellgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelz-p.: 229° . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Wird von Alkalien leicht in HCl und Chloroxynaphtochinonsulfonsäure zerlegt; Anilin erzeugt Chloranilino-naphtochinonsulfonsäure. Beim Erhitzen mit KOH auf 220° entsteht 4-Oxyphtalsäure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. — $Na.C_{10}H_3Cl_2SO_5$. Gelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). — $Ba.A_2$. Hellgelbes Krystallpulver, kaum löslich in kaltem Wasser. — $Pb.A_2$. Mattgelbes Krystallpulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.A$. Mattgelbes Krystallpulver, wenig löslich in kaltem Wasser.

Chloranilidonaphtochinonsulfonsäure $C_{16}H_{10}ClNSO_5 = NH(C_6H_5).C_{10}H_3Cl(SO_3H).O_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von (2 Mol.) Anilin in eine heisse, wässrige Lösung von dichlor-naphtochinonsulfonsaurem Natrium (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 190). Das gebildete Natriumsalz fällt man mit $BaCl_2$ und zerlegt das Baryumsalz durch H_2SO_4 . — Dunkelrothe Blättchen. Schmelz-p.: 190° . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Färbt Seide und Wolle roth. — $Ba.A_2$. Karminrother, krystallinischer Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_{16}H_9ClNSO_5 + Ag_2SO_4$. Rother, krystallinischer Niederschlag.

Oxynaphtochinonsulfonsäure. *B.* Beim Lösen von Dichlornaphtochinon in sauren oder neutralen Alkalisulfiten scheiden sich Salze einer Trisulfonsäure aus (GRABBE, *A.* 149, 9). $C_{10}H_4Cl_2O_2 + 3KHSO_3 = (SO_3K)_2.C_{10}H_4(OH)(O.SO_3K) + 2HCl$. Durch Behandeln mit Alkalien geht dann das Trisulfonsäuresalz in Oxynaphtochinonsulfonsalz über. $(SO_3K)_2.C_{10}H_4(OH)(O.SO_3K) + 2KOH = C_{10}H_4(OH)(SO_3K)_2 + 2K_2SO_3 + H_2O$.

Salz der Oxynaphtochinonsulfonsäure. $C_{10}H_4SO_6.K_2$ (bei 140°). Gelbrothe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in concentrirten Alkalien, unlöslich in Alkohol. Giebt mit $BaCl_2$ einen gelben Niederschlag.

Salze der Trisulfonsäure. $C_{10}H_5S_3O_{11}.Na_3 + 3H_2O$. Undeutliche Tafeln. In Wasser sehr leicht löslich. — $C_{10}H_5S_3O_{11}.K_3 + 2H_2O$. Große Oktaeder. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von Chlorbaryum und Bleiacetat nicht gefällt.

Chloroxynaphtochinonsulfonsäure $C_{10}H_5ClSO_6$. a. Säure. $SO_3H.C_6H_3.C_4Cl(OH).O_2$. *B.* Beim Behandeln von Dichlornaphtochinonsulfonsäure mit Alkalien (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 184). — Gelbe, unendlich krystallinische Masse. Schmilzt bei 211° unter Zersetzung. Die wässrige Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt. Die primären Salze sind gelbroth, die sekundären dunkelrubinroth. — $Na_2.C_{10}H_3ClSO_6 + 2H_2O$. Dunkelrothe, glänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $Ba.C_{10}H_3ClSO_6 + 2H_2O$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. Löst sich wenig in heissem Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, mikroskopischen Nadeln. — $Ag_2.A + H_2O$. Gelatinöser Niederschlag, der sich beim Kochen in ein feuerrothes Krystallpulver umwandelt. Spurenweise löslich in heissem Wasser.

b. Säure $OH.C_{10}H_3Cl(SO_3H)O_2 = ClO.C_{10}H_4(SO_3H)O_2$ (?). *B.* Entsteht, neben Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_7ClO_6$, beim Behandeln von Naphtalin mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure (HERMANN, *A.* 151, 83). — *D.* Siehe Chloroxynaphtalinsäure (s. Bd. II, S. 1963). Die wässrige, von der Chloroxynaphtalinsäure durch Aether befreite, Lösung scheidet, bei längerem Stehen, Krystalle des Salzes $K.C_{10}H_4ClSO_6$, ab, welche man mit Wasser wäscht und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

$K_2C_{10}H_4ClSO_6$. Braune, krystallinische Masse. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Liefert beim Erhitzen Naphtochinon (?). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. — Bei einigen Darstellungen erhielt HERMANN, statt des Salzes $K_2C_{10}H_4ClSO_6$, ein Salz $K_2C_{20}H_8Cl_3S_3O_{12}$. Dasselbe glied ersterem Salze, war aber in Alkohol weniger schwer löslich.

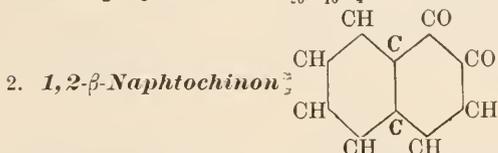
Chlorphenoxynaphtochinonsulfonsäure $C_{16}H_9ClSO_6 = SO_3H.C_6H_5.C_4Cl(O.C_6H_5).O_2$. B. Beim Versetzen einer siedenden, wässrigen Lösung von dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natrium mit einer heißen Lösung von Phenol in Kalilauge (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 186). — Zäher, orangegelber Syrup, der beim Trocknen faserig wird. Schmilzt bei 121° unter Zersetzung. — $Ba(C_{16}H_9ClSO_6)_2 + 2C_6H_5.OH$. Dunkelgelbe, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_{16}H_9ClSO_6)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2C_6H_5.OH$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Ag.C_{16}H_9ClSO_6 + C_6H_5.OH$. Niederschlag; dunkelgelbe Nadeln (aus heißem Wasser).

Chloracetoxynaphtochinonsulfonsäure $C_{12}H_7ClSO_7 = SO_3H.C_6H_5.C_4Cl(C_2H_3O_2).O_2$. B. Bei 8stündigem Erhitzen von 1 Thl. chloroxynaphtochinonsulfonsaurem Natrium $Na_2.C_{10}H_5ClSO_6$ mit 3 Thln. Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 188). — $Na.C_{12}H_6ClSO_7$. Hellgelbe Nadelchen. Sehr beständig gegen Säuren. Wird durch Erwärmen mit Alkalien in Essigsäure und Chloroxynaphtochinonsulfonsäure zerlegt. — Na.Ä. Hellgelb. — $Ba(C_{12}H_6ClSO_7)_2 + BaCl_2$. Hellrother Niederschlag. Krystallisiert aus heißem Wasser in braunen, kleinen Nadeln. — $Pb(C_{12}H_6ClSO_7)_2 + 2Pb(C_2H_3O_2)_2$. Pulveriger Niederschlag. Krystallisiert, aus heißem Wasser, in dunkelrothen, seideglänzenden, kleinen Nadeln. — $Ag.C_{12}H_6ClSO_7 + 2AgNO_3$. Dunkelrother Niederschlag; feuerrothe, seideglänzende, feine Nadelchen (aus heißem Wasser).

3-Nitro-2-Oxynaphtochinonsulfonsäure (7) $C_{10}H_5NSO_8 = OH.C_{10}H_3(NO_2)O_2.SO_3H$. B. Beim Behandeln von Dichlornaphtochinonsulfonsäure (Schmelzp.: 229°) mit KNO_2 (KEHRMANN, B. 21, 1782). — $K_2.C_{10}H_3NSO_8$ (bei 100°). Gelbe, haarfeine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_3NSO_8$ (bei 100°). Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Benzoylnaphtochinon $C_6H_5.CO.C_{10}H_5.O_2$ s. S. 254.

α -Dinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$ s. S. 396.



B. Beim Behandeln von 1-Amino-

β -Naphtol mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE, GROVES, A. 189, 153). — D. Man gießt ein Gemisch von 30 g salzsaurem 1-Amino-2-Naphtol, 50 g H_2SO_4 und 100 g H_2O in die eiskalte, wässrige Lösung von 15 g $K_2Cr_2O_7$. Das Chinon scheidet sich sofort aus (STENHOUSE, GROVES, A. 194, 202; LIEBERMANN, JACOBSON, A. 211, 49; GRANDMOUGIN, MICHEL, B. 25, 982; vgl. GROVES, Soc. 45, 298). Man löst je 1 Thl. 1,2-Hydrornaphtochinon in 50 Thln. warmem Wasser, setzt etwas SO_2 zu, lässt auf 40° erhalten und filtrirt in überschüssiges $FeCl_3$ (ZINCKE, A. 268, 275). — Man erwärmt 1-Nitrosnaphtol (dargestellt aus 50 g β -Naphtol) mit 300 cem Natronlauge (von 10 %) und 900 cem Wasser und leitet H_2S ein. Das entstandene Aminonaphtol wird abfiltrirt, gewaschen und mit 700 cem auf 75° erwärmter H_2SO_4 (von 5 %) übergossen. Man filtrirt und wäscht den abfiltrirten Schwefel mit 700 cem H_2SO_4 (von 5 %). Die Lösung des schwefelsauren Aminonaphtols wird durch Eis schnell abgekühlt und mit einer Lösung von 35 g $K_2Cr_2O_7$ oxydirt (LAGODZINSKI, HARDN, B. 27, 3076). — Kleine rothe Nadeln (aus Aether); hellorangefarbene Blättchen (aus siedendem Benzol). Erweicht, unter Schwärzung und Zersetzung, bei $115-120^\circ$. Unterscheidet sich von α -Naphtochinon durch seine Farbe, Geruchlosigkeit und Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Leicht zersetzbar. Löslichkeit wie bei α -Naphtochinon. Wird von SO_2 in β -Hydrornaphtochinon übergeführt, während mit $Sn + HCl$ Binaphtyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4$ (S. 397) entsteht. Bei kurzem Kochen mit höchst konc. HJ entsteht β -Naphtol (JAPP, KLINGEMANN, Soc. 63, 774). Liefert, bei längerer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder beim Behandeln von $KMnO_4$, Phtalsäure. Beim Erwärmen mit verdünntem Mineralsäuren entsteht Binaphtyldichinhydrone. Die Lösung von Naphtochinon in verdünntem Alkali ist gelb und absorbiert lebhaft Sauerstoff. $HClO$ erzeugt Isonaphtazarin $C_{10}H_4(OH)_2O_2$ und o-Phenylglycerincarbonsäure $C_{10}H_{10}O_6$. Chlorkalklösung erzeugt zunächst 1,2-Diketo-3,4-Dioxytetrahydrornaphtalin $C_{10}H_8O_4$. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf. Chlor, in eine eissigsäure Lösung von β -Naphtochinon geleitet, erzeugt zunächst Naphtochinondichlorid, dann Chlornaphtochinon und Trichlordiketohydrornaphtalin $C_{10}H_4Cl_3O_2$. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin 2-Nitroso- α -Naphtol und mit salzsaurem Methyl-

hydroxylamin 2-Nitroso- α -Naphtholmethyläther. Liefert mit Anilin Anilinonaphthochinon und bei überschüssigem Anilin Naphthochinondianilid. Beim Kochen mit Ammoniumacetat entsteht β -Naphthazin $C_{20}H_{12}N_2$. Mit Harnstoff entsteht die Verbindung $C_{11}H_8N_2O_2$ (GRIMALDI, *G.* 25 [1] 79). Mit Benzolsulfinsäure entsteht Dioxyphenylnaphtylsulfon.

β -Naphthochinondichlorid $C_{10}H_6Cl_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Man leitet Chlor in β -Naphthochinon, vertheilt in (10 Thln.) Eisessig, und gießt auf 30 Thle. Eis (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2759). — Blätter und flache Nadeln. Schmilzt bei 86° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, schwer in $CHCl_3$. Mit Chlorkalk entsteht Dichlor- β -Oxy- α -Hydrozimmtcarbonsäure. Mit Natronlauge entsteht Monochlor- α -Vinylbenzoylcarbonsäure $C_{10}H_7ClO_3$. SO_2 erzeugt Monochlor- β -Hydronaphthochinon.

β -Naphthochinondibromid $C_{10}H_6Br_2O_2$. *B.* Aus β -Naphthochinon, suspendirt in $CHCl_3$, und Brom (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2761). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei 65° unter Zersetzung. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol, sehr schwer in Ligroin und Eisessig. Sekr unbeständig; schon beim Erwärmen mit Eisessig entsteht Brom- β -Naphthochinon.

Naphthochinonchlorimid $C_{10}H_6ClNO = C_6H_4 \begin{matrix} \left\langle \text{CO.C(NCl)} \\ \text{CH:CH} \right\rangle \end{matrix}$. a. α -1-Naphthochinon-2-Chlorimid. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten salzsauren Lösung von 2-Amino-1-Naphthol mit Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 241). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 98° , ohne zu schmelzen. $NaHSO_3$ erzeugt 2-Amino-1-Naphthol-4-Sulfonsäure. Mit Anilin entsteht β -Anilinonaphthochinon- α -Anilid.

b. 2-Naphthochinon-1-Chlorimid $C_6H_4 \begin{matrix} \left\langle \text{C(:NCl).CO} \\ \text{CH} = \dot{\text{C}}\text{H} \right\rangle \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von 1-Amino-2-Naphthol mit Chlorkalklösung (und HCl) (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 240). — Eigelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: $86-87^\circ$. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und in Ligroin, leicht in Aether und Benzol. $NaHSO_3$ erzeugt 1-Amino-2-Naphthol-4-Sulfonsäure. $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ erzeugt 1-Nitroso-2-Naphthol. Mit Anilin entsteht β -Naphthochinon. Unbeständig.

1,2-Naphthochinondichlorimid $C_{10}H_6Cl_2N_2 = C_{10}H_6(NCl)_2$. *B.* Bei raschem Versetzen einer salzsauren Lösung von 1,2-Naphtylendiamin mit Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 243). — Feine, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 105° . Zersetzt sich bei 120° .

3-Chlornaphthochinon $C_{10}H_6ClO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \left\langle \text{CO.CO} \\ \text{CH:CCl} \right\rangle \end{matrix}$. *B.* Man leitet Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. β -Naphthochinon und 10 Thln. Eisessig, bis sich alles gelöst hat, gießt die Lösung in 33 Thle. heißen Wassers und kocht (ZINCKE, *B.* 19, 2497; *B.* 27, 737). Beim Erwärmen einer eisessigsäuren Lösung von 1,3-Dichlor- β -Naphthol mit konc. HNO_3 (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3386). Beim Behandeln von Tetrachlor- β -Keto- β -Naphthalin $C_{10}H_6Cl_4O$ (s. S. 165) mit Sodalösung (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3552). — Rothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 172° . Unlöslich in Soda. Löst sich, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, dabei in Chloroxy- α -Naphthochinon übergehend. Wird von SO_2 zu Chlorhydronaphthochinon reducirt. NH_3 erzeugt Chloroxy- α -Naphthochinonimid, Anilin das entsprechende Anilid. Chlorkalklösung erzeugt das Anhydrid $C_{10}H_6Cl_2O_4$ der α -Dichlor- β -Oxy- α -Dihydrozimmtcarbonsäure, 3-Chlorphtalsäure und 6,6-Dichlordiketohydrinen (S. 275).

3,4-Dichlornaphthochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \left\langle \text{CO.CO} \\ \text{CCl:CCl} \right\rangle \end{matrix}$. *B.* Durch Chloriren von β -Naphthochinon. Entsteht leichter durch Einleiten von Chlor in ein nicht gekühltes Gemisch aus 10 g 1-Amino-2-Naphthol und 100 g Eisessig (ZINCKE, *B.* 19, 2499; *A.* 283, 347). Man fällt die filtrirte Lösung durch Wasser. Bei der Oxydation einer eisessigsäuren Lösung von Dichlor- β -Naphthochinonoxim $C_{10}H_5Cl_2NO_2$ mit konc. HNO_3 (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 147). — Rothe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 184° . Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich in $CHCl_3$. Liefert mit NH_3 und Anilin dieselben Produkte wie Chlornaphthochinon. SO_2 reducirt zu Dichlorhydronaphthochinon. Löst sich in kalter, verdünnter Natronlauge, dabei in die Säure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ übergehend. Liefert, mit Methylamin, die Verbindung $OH.C_{10}H_4ClO.N.CH_3$ (s. u.). Chlorkalk erzeugt β -Dichlor- γ -Keto- α -Oxyhydrindencarbonsäure, β -Dichlor- α -Diketohydrinden und Trichloracetophenencarbonsäure.

Verbindung $C_{11}H_8ClNO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \left\langle \text{CO.C.OH} \\ \text{C(N.CH}_3\text{).CCl} \right\rangle \end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von

alkoholischem Methylamin auf Dichlornaphtochinon oder Trichlordiketohydronaphtalin (ZINCKE, FRÜLICH, *B.* 20, 2893). — Intensiv rothe, metallglänzende Schuppen. Schmelztp.: 200°. Löslich in Alkalien.

Bromnaphtochinon $C_{10}H_5BrO_2$. a. 3-Derivat. *B.* Man zersetzt 5 Thle. 1,2-Naphtochinon, vertheilt in 75 Thln. Eisessig, mit 6 Thln. Brom, gießt, nach erfolgter Lösung, in 250 Thle. heissen Wassers und kocht (ZINCKE, *B.* 19, 2495; 27, 738). — Rothe Nadeln oder Prismen. Schmelztp.: 177—178°. Sublimirt unzersetzt. Ziemlich löslich in warmem Alkohol, Benzol oder Eisessig. Unlöslich in Soda. Löst sich langsam in verdünnter, kalter Natronlauge, dabei in Bromoxy- α -Naphtochinon übergehend. Liefert mit

Anilin ein Bromoxynaphtochinonanilid $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{C.OH} \\ \text{C(N.C}_6\text{H}_5\text{).} \end{matrix} \text{ÖBr}$, das von Alkalien nicht zerlegt wird (BRÖMME, *B.* 21, 390). Chlorkalklösung erzeugt das Anhydrid $C_{10}H_6ClBrO_4$ der α -Chlorbrom- β -Oxy- α -Dihydrozimtmearbonsäure.

b. 6-Derivat. *B.* Beim Behandeln von 1,6-Dibrom-2-Naphtylamin mit salpetriger Säure, in der Hitze (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 54). — Gelbe Nadelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 150°.

Dibromnaphtochinon $C_{10}H_4Br_2O_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsuren Lösung von 3-Bromnaphtochinon oder besser von 1-Amino- β -Naphtol mit reinem Brom (ZINCKE, *B.* 19, 2496). — Dicke, rothe Blätter oder Täfelchen (aus Eisessig). Schmelztp.: 172—174°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Liefert, mit NH_3 und Anilin, dieselben Produkte wie Bromnaphtochinon.

Tetrabromnaphtochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von je 10 g Pentabrom- β -Naphtol mit 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (FLESSA, *B.* 17, 1481). — Zinnoberrothe Krystallkörner. Schmelztp.: 164°. Wenig löslich in warmem Alkohol und Aether, etwas reichlich in siedendem Eisessig und $CHCl_3$, leicht in heissem Benzol, unlöslich in Ligroin. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in warmer Kalilauge. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 , im Rohr, Tribromphtalsäure.

3-Nitronaphtochinon(1,2) $C_{10}H_5(NO_2)O_2$. *D.* Man erwärmt ein Gemisch von je 10 g β -Naphtochinon und 450 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38—1,40) kurze Zeit auf 80—90° und gießt in Wasser (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 203; ZÄRTLING, *B.* 23, 175; ZINCKE, *A.* 268, 275). — Rothe Krystalle. Schmelztp.: 158°. Wenig löslich in Wasser und in Aether; unlöslich in CS_2 , löslich in Benzol und kochendem Alkohol, sehr leicht in heissem Eisessig. Wird von $SnCl_2$ erst zu 3-Nitro-1,2-Hydronaphtochinon und dann zu Amino-1,2-Hydronaphtochinon reducirt. Liefert mit Anilin Nitronaphtochinonanilid (siehe S. 392). Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsure Lösung entsteht α -Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure $CHCl(NO_2).CHCl.C_6H_4.CO.CO_2H$. Beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung des Nitronaphtochinons in $CHCl_3$ entsteht das Additionsprodukt $C_{10}H_5(NO_2)O_2Cl_2 + H_2O$. Beim Stehen mit Chlorkalklösung resultirt das Anhydrid $C_9H_5Cl_2(NO_2)O_2$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Phtalsäure. Wird von concentrirter Salpetersäure nicht verändert. Hydroxylamin erzeugt ein Additionsprodukt. Mit Phenylhydrazin entsteht Nitro- β -Naphtohydrochinon. Verbindet sich direkt mit 2 Mol. Holzgeist, aber nicht mit Propylalkohol oder Fuselöl.

Verbindung mit Hydroxylamin $C_{10}H_5NO_4.NH_2.OH$. Gelbliches, hygroskopisches Pulver (ZÄRTLING, *B.* 23, 180). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 140—141°. Beim Kochen mit Essigsäure entsteht Nitro- β -Naphtohydrochinon.

α -Methoxy- β -Nitrodiketohydronaphtalinmethylat $C_{12}H_{13}NO_6 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO.C(OH).OCH}_3 \\ \text{CH(OCH}_3\text{).C:NO.OH} \end{matrix}$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von 1 Thl. 3-Nitronaphtochinon(1,2) in 5 Thln. Methylalkohol (ZINCKE, NEUMANN, *A.* 278, 188). — Grofse, glänzende Tafeln. Schmilzt bei 143° unter Zersetzung. Schwer löslich in Holzgeist, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von konc. HNO_3 oder H_2SO_4 in Holzgeist und Nitronaphtochinon zerlegt. Trockenes Chlor erzeugt das Chlorderivat $C_{12}H_{12}ClNO_6$. Chlorkalklösung erzeugt Dichlornitromethoxy-Aethylbenzoylcarbonsäuremethylester $C_{12}H_{11}Cl_2NO_6$ und Dichlornitromethoxy-Aethylbenzoesäure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$.

Chlorderivat $C_{12}H_{12}ClNO_6 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{C(OH).OCH}_3 \\ \text{CH(OCH}_3\text{).} \end{matrix} \text{ÖCl.NO}_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. des Methylates $C_{12}H_{13}NO_6$ (s. o.) und 10 Thln. $CHCl_3$ (Z., N., *A.* 278, 200). — Glänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelztp.: 117—123°. Leicht löslich in heissem Benzol, weniger in Ligroin. Wird von Natronlauge sofort zerlegt in Chlornitromethoxy-Aethylbenzoylcarbonsäure $C_{11}H_{10}ClNO_6$ und Holzgeist. Beim Kochen mit HNO_3 oder Acetylchlorid entstehen Holzgeist und

der Körper $C_{11}H_{10}ClNO_6$. Verhält sich gegen Chlorkalklösung wie das Methylat $C_{12}H_{13}NO_6$.

Verbindung $C_{11}H_{10}ClNO_6 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \text{---} C(OH)_2 \\ CH(OCH_3) \cdot Cl \cdot NO_2 \end{array} \right.$. B. Beim Erhitzen des

Chlorderivates $C_{12}H_{12}ClNO_6$ mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (Z., N., A. 278, 201). — Nadeln oder Prismen (aus Aether + Ligroin). Schmelzpt.: 137° . Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroin. Beim Kochen mit Holzgeist entsteht wieder das Chlorderivat $C_{12}H_{12}ClNO_6$.

Nitronaphtochinonanilid $C_{16}H_{10}N_2O_4 = OH \cdot C_{10}H_4(NO_2) \left\langle \begin{array}{l} O \\ N \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$. B. Entsteht,

neben Nitro- β -Tetrahydronaphtochinon, bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von 3-Nitro- β -Naphtochinon mit 2—3 Mol. Anilin (KORN, B. 17, 908; BRAUNS, B. 17, 1133). — Rothe, glänzende Nadeln (aus Xylol). Schmelzpt.: 253° (K.), 246 — 248° (B.). Schwer löslich in siedendem Xylol u. s. w. Löslich in verdünnten kalten Alkalien. Wird von salpetriger Säure nicht verändert.

Nitrotetrahydronaphtochinon $C_{16}H_{14}N_2O_4$. B. Bei längerem Stehen von, in Benzol suspendirtem, Nitronaphtochinon mit überschüssigem Anilin (BRAUNS, B. 17, 1134). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 186° . Löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer löslich in verdünnter Natronlauge, unlöslich in Ammoniak. Durch Natriumäthylat wird Anilin abgespalten.

Nitronaphtochinon-p-Bromanilid $C_{16}H_9BrN_2O_4 = OH \cdot C_{10}H_4(NO_2) \left\langle \begin{array}{l} O \\ N \cdot C_6H_4Br \end{array} \right.$.

B. Aus 3-Nitro- β -Naphtochinon und p-Bromanilin (BRAUNS, B. 17, 1136). — Roth. Schmelzpunkt: 245 — 246° .

4-Chlor-3-Nitronaphtochinon(1,2) $C_{10}H_4ClNO_4 = C_{10}H_4Cl(NO_2) \cdot O_2$. B. Beim Erwärmen einer eisessigsäuren Lösung von 1,4-Dichlor- β -Naphtol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 3388). — Rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 184° . Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in heißem Benzol oder Eisessig. Wird von konc. Kalilauge intensiv grünblau gefärbt. Liefert, mit Anilin, Anilinonitronaphtochinonanilid.

Anilidonaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot C(OH) \\ C(N \cdot C_6H_5) \end{array} \right\rangle CH$.

D. Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. β -Naphtochinon mit einer alkoholischen Lösung von $1\frac{1}{2}$ Thln. Anilin (LIEBERMANN, JACOBSON, A. 211, 75) (ZINCKE, B. 14, 1494). Aus $\alpha\alpha$ -Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_{10}H_6O_2$ (S. 381), gelöst in verd. Essigsäure und Anilin (ZINCKE, B. 25, 3607). Beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung von 1 Thl. 2-Naphtochinon-1-Chlorimid mit $1\frac{1}{2}$ —2 Thln. Anilin (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, B. 27, 242). — Rothe, gold- bis grünglänzende Nadeln. Schmilzt bei 240° (L., J.), bei 265° (F., R.) und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in heißem Benzol, viel leichter in heißem Eisessig. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Säuren (Salzsäure), in Anilin und Oxy- α -Naphtochinon; die gleiche Umwandlung erfolgt beim Kochen mit Alkohol und etwas H_2SO_4 , beim Erhitzen mit C_2H_5Br und durch Behandeln des Silber-salzes $Ag \cdot C_{16}H_{10}NO_2$ mit Acetylchlorid. Wandelt sich daher, bei längerem Kochen mit Eisessig, in das Anilino- α -Naphtochinon um. Erhitzt man Anilidonaphtochinon mit Essigsäure auf 140 — 150° , so entsteht daneben noch etwas Oxy- α -Naphtochinon. Brom, in eine Lösung des Anilids in CS_2 eingetragen, erzeugt ein Additionsprodukt, das sich unter Bildung von Naphtochinon-p-Bromanilid (auch aus β -Naphtochinon und p-Bromanilin darstellbar) zerlegt. Wird von SO_2 , in der Wärme, nicht reducirt. Unterscheidet sich von Anilino- α -Naphtochinon durch seine Löslichkeit in kalten Alkalien. Verhält sich wie eine schwache Säure: bildet Salze und Alkylderivate; die Einführung von Säureradikalen gelingt aber nicht.

Salze: ZINCKE. — Die Alkalisalze sind harzig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Alkalilauge. — $Ca(C_{16}H_{10}NO_2)_2$. Gleich dem Baryumsalz. — $Ba \cdot \bar{A}_2$. Kleine, dunkelrothe Nadeln (aus Alkohol); sehr wenig löslich in Wasser. — Das Zink- und Quecksilberoxydsalz krystallisiren. — $Ag \cdot \bar{A}$. Braunrother Niederschlag.

Die Aether erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Anilids mit (1 Atom.) Natrium und etwas überschüssigem Alkylbromid. Man erwärmt einige Zeit, setzt etwas Natronlauge hinzu, um unverändertes Anilid gelöst zu halten, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (ZINCKE, B. 15, 282). — Die Aether werden durch Natronlauge etwas verharzt, aber nicht verseift. Sie lösen sich leicht in heißer Essigsäure; die Lösung färbt sich beim Kochen violett und hält dann Anilino- β -Naphtochinon, neben etwas Anilino- α -Naphtochinon.

Methyläther $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2 \cdot CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (*Z.*) — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2 \cdot C_2H_5$. Orange gelbe, monokline Krystalle. Schmelzp.: 104° (*Z.*). Leicht löslich in heißem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in Ligroin. Liefert, beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, Oxynaphtochinon und bei 106° schmelzende Nadeln. Beim Erwärmen mit Vitriolöl werden bei 105—106° schmelzende, gelbe Nadeln erhalten, aber kein Anilino- β -Naphtochinon (*Z.*, *B.* 15, 283).

Propyläther $C_{19}H_{17}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2 \cdot C_3H_7$. Schmelzp.: 103—104° (*Z.*).

Isopropyläther $C_{16}H_{10}NO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Große, röthlichgelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 99—100° (*Z.*). Leicht löslich in Aether und in heißem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, bei 111—113° schmelzende, gelbe Nadeln und, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Anilino- β -Naphtochinon.

β -Anilinonaphtochinon und salpetrige Säure (ZINCKE, *B.* 15, 284). Leitet man salpetrige Säure zu, in Alkohol vertheiltem, Anilinonaphtochinon, unterbricht das Einleiten, ehe völlige Lösung erfolgt ist, und lässt kalt stehen, so scheiden sich farblose Nadeln einer Alkoholverbindung des Nitrosonaphtochinonanilids $C_{16}H_{10}(NO)NO_2 \cdot C_2H_5O$ (?) aus. Beim Erwärmen verliert die Verbindung Alkohol und hinterlässt freies Nitrosonaphtochinonanilid, das man auch sofort erhält, wenn man Anilinonaphtochinon mit Alkohol und Essigsäure übergießt und salpetrige Säure einleitet. Die Nitroverbindung bildet rothe Nadeln. Sie löst sich sehr wenig in Alkohol und Benzol, etwas leichter in heißer Essigsäure. Unlöslich in NH_3 und Soda. Wird von Natronlauge in einen gelben Körper $C_{16}H_9N_2O$ (?) umgewandelt, der aus Alkohol in feinen, schwefelgelben Nadeln krystallisiert und bei 217° schmilzt.

Nitrosonaphtochinonanilid löst sich in einer Kaliumdisulfidlösung, beim Erwärmen. Säuren fällen aus der Lösung Aminonaphtochinonanilid $C_{16}H_{10}(NH)NO_2$ in blauen Flocken. Getrocknet gleicht dieser Körper ganz dem Indigo. Er löst sich wenig in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in heißer Essigsäure. Mit Säuren liefert er sehr unbeständige Salze (das salzsaure Salz bildet kleine, dunkle Nadeln). Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat $C_{16}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_2$, das aus Alkohol in goldgelben Blättern krystallisiert und bei 215° schmilzt.

Erwärmt man Aminonaphtochinonanilid mit Essigsäure und Salpetersäure, so entsteht ein gelbrother Körper $C_{16}H_9(NH)NO_2$, der aus heißer Essigsäure in feinen Blättchen krystallisiert und bei etwa 275° schmilzt. Von reducirenden Mitteln wird er in Aminonaphtochinonanilid übergeführt, mit Alkali liefert er den gelben Körper $C_{16}H_9N_2O$.

p-Bromanilinonaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} & \text{C.OH} \\ \text{C(N.C}_6\text{H}_4\text{Br).CH} \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Naphtochinon-1-Chlorimid und p-Bromanilin (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 243). — Braungelbe Blättchen. Schmelzp.: 252°.

Aethylanilinonaphtochinon $C_{18}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6O_2$. *D.* Durch Erhitzen von β -Naphtochinon mit Aethylanilin und Alkohol (ELSBACH, *B.* 15, 691). — Derbe, dunkelrothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in verdünnter, kalter Natronlauge. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Alkalien, aber nicht durch Wasser gefällt. Zerfällt leicht, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Oxynaphtochinon und Aethylanilin.

Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = OH \cdot C_{10}H_5 \begin{matrix} \text{N(C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \\ \text{O} \end{matrix}$. a. o-Derivat. *D.*

Durch Kochen gleicher Theile β -Naphtochinon und o-Toluidin mit Alkohol (ELSBACH). — Feine, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Löslich in verdünnter, kalter Natronlauge mit gelber, in Vitriolöl mit rother Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 130°, in Toluidin und Oxynaphtochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Eisessig, auf 150° unverändert.

b. p-Derivat. *D.* Durch Aufkochen von 1 Thl. β -Naphtochinon mit 2 Thln. p-Toluidin und etwas Alkohol (ELSBACH). — Rothe, grünglänzende Nadeln. Schmelzp.: 246°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in kalter verdünnter Natronlauge. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Eisessig auf 150°, um in p-Toluidin- α -Naphtochinon. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°, in p-Toluidin und Oxynaphtochinon.

Aether des Toluidonaphtochinons: ZINCKE, BRAUNS, *B.* 15, 1970. Beim Kochen der Aether mit Essigsäure entsteht Naphtochinonditoluid. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird aus ihnen Naphtochinontoluid abgeschieden. Bei längerer Einwirkung von HCl entsteht Oxynaphtochinon.

Methyläther $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{17}H_{12}NO_2 \cdot CH_3$. Hellrothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°.

Aethyläther $C_{19}H_{17}NO_2 = C_{17}H_{12}NO_2 \cdot C_2H_5$. Grofse, rothe Krystalle. Schmelzp.: 135—137°.

Isopropyläther $C_{20}H_{19}NO_2 = C_{17}H_{12}NO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Gleich dem Aethyläther. Schmelzp. 137—139°.

Toluidonaphtochinon und salpetrige Säure (ZINCKE, BRAUNS, *B.* 15, 1970).

a. Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von Naphtochinontoluid mit Kaliumnitrit entsteht die Nitrosoverbindung $C_{34}H_{22}N_4O_6$. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig in kleinen, rothen Nadeln. Wird von CrO_3 in einen in Nadeln krystallisirenden Körper übergeführt, der bei 212—214° schmilzt. Liefert, beim Erwärmen mit Natronlauge, einen gelben, bei 224° schmelzenden Körper. Wendet man bei der Darstellung der Nitrosoverbindung Alkohol und salpetrige Säure an, so entsteht eine Alkoholverbindung der Nitrosoverbindung, welche beim Erhitzen den Alkohol abgiebt.

b. **Blaue Verbindung** $C_{34}H_{26}N_4O_4$. *B.* Beim Behandeln der Nitrosoverbindung $C_{34}H_{22}N_4O_6$ mit Reduktionsmitteln, am besten mit K_2SO_3 . — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Liefert mit Säuren rothe, mit Alkalien grüne Salze.

Tetracetylderivat $C_{42}H_{34}N_4O_8 = C_{34}H_{22}(C_2H_5O)_4N_4$. Krystalle. Schmelzp.: 190 bis 191°.

c. **Gelbrothe Verbindung** $C_{34}H_{22}N_4O_4$. *B.* Beim Oxydiren der blauen Verbindung $C_{34}H_{28}N_4O_4$ mit HNO_3 , in essigsaurer Lösung. — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 260 bis 265°. Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure. Wird durch Reduktionsmittel in die blaue Verbindung zurückverwandelt.

Nitronaphtochinontoluid $C_{17}H_{12}N_2O_4 = OH \cdot C_{10}H_7(NO_2) \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \cdot C_7H_7 \end{matrix}$. a. o-Derivat.

B. Entsteht, neben einer bei 144° schmelzenden gelben Verbindung, beim Behandeln von Nitro- β -Naphtochinon mit o-Toluidin (BRAUNS, *B.* 17, 1136). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 240°. Liefert mit Anilin einen bei 144° schmelzenden Körper.

b. p-Derivat. *B.* Entsteht, neben einer bei 222° schmelzenden gelben Verbindung, aus Nitronaphtochinon und p-Toluidin (BRAUNS, *B.* 17, 1136). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 241°. Liefert mit Anilin einen bei 155° schmelzenden Körper.

Naphtochinondi-p-Toluid, Toluidonaphtochinontoluid $C_{21}H_{20}N_2O = (NH \cdot C_7H_7) \cdot$

$C_{10}H_7 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \cdot C_7H_7 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) salzsaurem Diiminonaphtol (*S.* 379) mit (2 Mol.) p-Toluidin auf 100—130° (GOES, *B.* 13, 125; KRONFELD, *B.* 17, 715). Beim Erhitzen von 2-Nitroso- α -Naphtol mit Essigsäure und p-Toluidin (FUCHS, *B.* 8, 1025). Aus 4-Nitroso- α -Naphtol oder 1-Nitroso- β -Naphtol mit p-Toluidin und Eisessig (BRÜMME, *B.* 21, 394). Beim Kochen von 2,4-Dibrom- α -Naphtol mit p-Toluidin (MELDOLA, *Soc.* 45, 159). — Lange, orangefarbene, seidigglänzende Nadeln oder metallgrüne, rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 183° (kor.). Unlöslich in Aether. — $C_{24}H_{20}N_2O \cdot HCl$. Krystallpulver mit kantharidengrünem Schimmer (*B.*). Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — Pikrat: $C_{24}H_{20}N_2O \cdot C_6H_5(NO_2)_3O$. Blaues Krystallpulver (*B.*).

Naphtochinondipseudocumidid. Schmelzp.: 181° (kor.) (BRÜMME).

Naphtochinondinaphtalid $C_{30}H_{20}N_2O = NH(C_{10}H_7) \cdot C_{10}H_5 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$. a. α -Derivat.

Schmelzp.: 178° (kor.) (BRÜMME, *B.* 21, 395). Leicht löslich in Alkohol.

b. β -Derivat. *B.* Beim Kochen von Dibrom- α -Naphtol mit β -Naphthylamin (MELDOLA, *Soc.* 45, 160). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 246—247°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heissem Toluol und $CHCl_3$.

4-Acetamino-1,2-Naphtochinon $C_{12}H_9NO_3 = C_{10}H_7O_2 \cdot NH \cdot C_2H_5O$. *B.* Aus 4-Acetamino-1,2-Naphtohydrochinon, gelöst in Eisessig, und CrO_3 (KEHRMANN, *B.* 27, 3342). — Lange, hellgranatrothe Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 260°. Fast unlöslich in benzol und kaltem Alkohol. Mit o-Phenylendiamin entsteht 4-Acetamino-1,2-Naphtophenazin. Mit Benzyl-o-Phenylendiamin entstehen Aminonaphtazin und Benzylrosindulin.

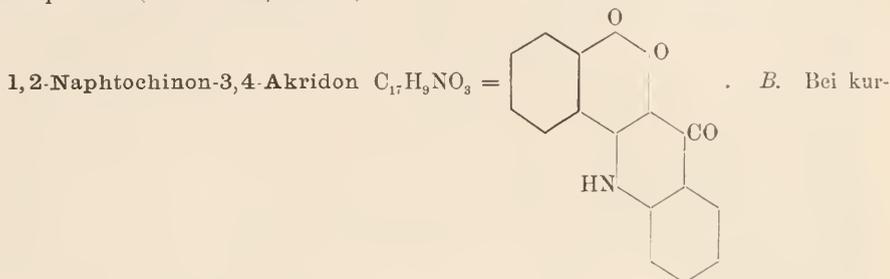
Oxim (?) $C_{12}H_{10}N_2O_3$ (bei 120°). Schwefelgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 196 bis 200° (KEHRMANN, *B.* 27, 3343).

Säuren $C_{17}H_{11}NO_4$. a. 2-Oxynaphtochinon-4-Anilino-o-Methylsäure $OH \cdot C_{10}H_6O \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt in eine heisse Lösung von (1 Thl.) 1,2-Naphtochinon in (10 Thln.) Eisessig $1\frac{1}{2}$ Thl. Anthranilsäure ein und kocht 5 Minuten lang (LAOODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3072). — Dunkelrothe, metallglänzende Nadeln (aus Alko-

hol). Schmelzp.: 270—271°. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren, in Anthranilsäure und 2-Oxynaphtochinon(1,4).

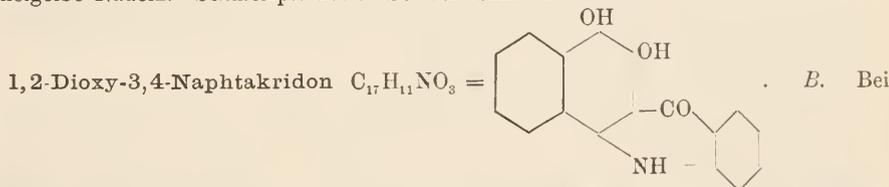
b. 1,2-Naphtylchinon-4-Anthranilsäure $C_{10}H_8O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Anthranilsäure, gelöst in Alkohol (VON 20 %), mit 2 Thln. 1,2-naphtochinon-4-sulfonsaurem Kali, gelöst in Wasser (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3073). — Dunkelrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 250°. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge oder Säuren, in Anthranilsäure und 2-Oxynaphtochinon(1,4). Geht, beim Erhitzen auf 190° mit Vitriolöl, in 1,2-Naphtochinonakridon über (Unterschied von 2-Oxynaphtochinon-4-Anilino-*o*-Methylsäure).

Methylester $C_{18}H_{13}NO_4 = C_{17}H_{10}NO_4 \cdot CH_3$. Glänzende, dunkelrothe Krystalle. Schmelzp.: 188° (LAGODZINSKI, HARDIN).



zem Erhitzen auf 195° von (1 Thl.) 1,2-Naphtylchinon-4-Anthranilsäure mit (10 Thln.) Vitriolöl (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3073). — Orangefelbe Nadelchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 400°. Sublimiert unzersetzt. Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. Wird von SO_2 zu 1,2-Dioxy-3,4-Naphtakridon reducirt.

Azin $C_{23}H_{13}N_3O$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von (1 Mol.) 1,2-Naphtochinon-3,4-Akridon mit (1 Mol.) *o*-Phenylendiamin (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3074). — Glänzende, dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 276°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.



10 Minuten langem Einleiten von SO_2 in die siedende Mischung von (1 Thl.) Naphtochinonakridon und (20 Thln.) Eisessig (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3074). — Hellbraune Nadelchen. Schmilzt oberhalb 350°.

Diacetylderivat $C_{21}H_{15}NO_5 = C_{17}H_9NO(O \cdot C_2H_3O)_2$. Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 280° (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3075).

7-Oxynaphtochinon(1,2) $C_{10}H_8O_3 = OH \cdot C_{10}H_7O_2$. *B.* Durch Oxydation von 7-Aminodioxynaphtalin(1,2) mit $FeCl_3$ (CLAUSIUS, *B.* 23, 522). — Rothbrauner, amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Naphtostyrylchinon $C_{11}H_9NO_3 = C_{10}H_7O_2 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ CO \end{array} \right.$. *B.* Beim Versetzen einer heißen

Lösung von 1,8-Naphtostyryl $C_{10}H_7 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ CO \end{array} \right.$ mit CrO_3 (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 183). — Lange, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 278°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit braunrother Farbe. Liefert mit *o*-Toluylendiamin Naphtostyryltoluchinoxalin $C_{18}H_{11}N_3O$.

Nitronaphtostyrylchinon $C_{11}H_7N_2O_5 = C_{10}H_7(NO_2)_2 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ CO \end{array} \right.$. *B.* Beim Erhitzen von Naphtostyrylchinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 185). — Orangerothe, breite Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Aufblähen bei 285°. Kaum löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer in kochendem Eisessig.

Chlornaphtochinon- α -Oxim $C_{10}H_8ClNO_2$ s. Chlornitrosonaphtol(2) Bd. II, S. 881.

Dichlornaphtochinonoxim $C_{10}H_6Cl_2NO_2$ s. Bd. II, S. 882.

β -Bromnaphtochinon- β -Oxim $C_{10}H_6BrNO_2$ s. 3-Brom-2-Nitrosnaphtol(1) s. Bd. II, S. 862.

β -Bromnaphtochinon- α -Oxim s. Bromnitroso- β -Naphtol s. Bd. II, S. 882.

Dichlorbromketohydronaphtalinoxim $C_{10}H_6Cl_2BrNO_2$ s. Bd. II, S. 882.

β -Naphtochinondioxim, 1,2-Naphtalindioxim, Diisonitrosnaphtalindihydrür $C_{10}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6(N.OH)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen, auf dem Wasserbade, einer Lösung von 1 Thl. 1-Nitroso- β -Naphtol oder von 2-Nitroso- α -Naphtol in möglichst wenig Holzgeist mit $1\frac{1}{2}$ Thln. salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 17, 2066). $C_{10}H_6(NO).OH + NH_2(OH) = C_{10}H_8N_2O_2 + H_2O$. Besser beim Versetzen einer heißgesättigten und dann gekühlten Lösung von 1-Nitroso- β -Naphtol in Natronlauge mit einer kalten, stark alkalischen Lösung von (2—3 Mol.) $NH_3.O.HCl$ (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 23, 2816). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von *o*-Naphtalinoximid (s. Bd. II, S. 596) mit salzsaurem Hydroxylamin (ILINSKI, *B.* 19, 345). $C_{10}H_8N_2O + NH_3.O.HCl = C_{10}H_8N_2O_2 + NH_4Cl$. Beim Behandeln von *o*-Naphtalinoximid mit $NaOBr$ oder mit Alkali und rothem Blutlaugensalz entsteht Naphtalindioximanhydrid (ILINSKI). Aus 2-Nitroso- α -Naphtylamin und Hydroxylamin (HARDEN, *A.* 255, 154). — Gelbe Nadelchen. Bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 180 — 181° (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 23, 2816; vgl. BRÜMME, *B.* 21, 392). Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 oder rascher mit Alkalien, in das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ um. Verbindet sich direkt mit Phenylhydrazin. Wird von Zinnchlorür zu 1,2-Naphtylendiamin reducirt. Mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz entsteht Dinitrosnaphtalin. Verbindet sich nicht mit Phenylcarbonimid. — $K.C_{10}H_7N_2O_2$. Braunrother, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Naphtochinondioxim mit alkoholischem Kali und Aether (ILINSKI, *B.* 19, 342). — $Ag\beta.C_{10}H_7N_2O_2$. Dunkelrother Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Naphtochinondioxim mit $AgNO_3$ und NH_3 (KOREFF, *B.* 19, 176).

Methyläther $C_{11}H_{10}N_2O_2$. *a.* α -Methyläther $(N.OH)\beta.C_6H_6(N.OCH_3)\alpha$. *B.* Aus 1-Nitroso- β -Naphtolmethyläther und Hydroxylamin (KOREFF, *B.* 19, 177). — Hellgelb. Schmelzp.: 158 — 159° . Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

b. β -Methyläther $(N.OCH_3)\beta.C_{10}H_6(N.OH)\alpha$. *B.* Aus dem Silbersalz $Ag.C_{10}H_7N_2O_2$ und CH_3J ; aus dem Methyläther des 2-Nitroso- α -Naphtols und $NH_2.OH$ (KOREFF, *B.* 19, 178). — Hellgelbes Oel. Löslich in Alkalien.

α -Aethyläther $C_{12}H_{12}N_2O_2 = (N.OH)\beta.C_{10}H_6(N.OC_2H_5)\alpha$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen gleicher Theile 1-Nitroso- β -Naphtoläthyläther und salzsaurem Hydroxylamin mit der 100fachen Menge Alkohol (von 80%) (ILINSKI, *B.* 19, 341). Man fällt mit Wasser, löst den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter Kalilauge, schlägt ihn daraus durch HCl nieder und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. — Derbe, grüngelbe Nadeln. Schmelzp.: 153° . Unlöslich in Wasser und Ligroin, ziemlich schwer löslich in verdünnter Essigsäure und Benzol. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$. — $K.C_{12}H_{11}N_2O_2$. Braune Nadeln.

Anhydrid $C_{10}H_6N_2O = C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \diagup \end{smallmatrix}\rangle O$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf β -Naphtochinondioxim oder beim Erwärmen dieses Körpers mit Alkalien oder verdünnten Säuren (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 17, 2067). Daher auch bei 3stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 2-Nitroso- α -Naphtol mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure auf 130° (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 216). Ebenso aus 1-Nitroso- β -Naphtol und salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 803). Durch Oxydation von 2-Nitroso- α -Naphtylamin mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (HARDEN, *A.* 255, 156). — Feine, monokline Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 77° . Unlöslich in Alkalien.

Binaphtyldichinhydrön $C_{20}H_{10}O_4 = C_{20}H_{10}(OH)_2O_2$. *D.* Man erwärmt 10 Minuten lang 1 Thl. β -Naphtochinon mit 10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 , 2 Vol. H_2O) auf 55° und fällt dann mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 205). — Blauschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, CS_2 , Ligroin, fast unlöslich in Benzol, löslich in Eisessig. Wird von Reduktionsmitteln in Binaphtyldihydrochinon, durch Oxydationsmittel in Binaphtyldichinon verwandelt.

Binaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4 = C_{10}H_5.O_2$. *a.* 1,1'-Binaphtyldichinon (3,4,3',4').

D. Beim Schütteln von Binaphtyldichinhydrön mit Bromwasser oder beim Erwärmen desselben mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 206). Bei der Oxydation von 2-Amido- α -Naphtol durch Eisenchlorid oder CrO_3 (ZINCKE, RATHGEN,

B. 19, 2483). — Orangefarbene, kleine Prismen. Schmilzt nicht bei 300° (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 663). Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich unzersetzt in kochender Salpetersäure. Wird von Reduktionsmitteln in Dinaphtyldihydrochinon übergeführt. Wird von $KMnO_4$ zu Diphtalsäure $C_{16}H_{10}O_6$ oxydirt. Absorbirt, in alkalischer Lösung, an der Luft Sauerstoff unter Bildung von 2-Oxy- α -Naphtochinon. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, $\alpha\alpha$ -Binaphtyl. Verbindet sich mit Anilin zu Binaphtyldichinontetranilid.

Binaphtyldichinontetranilid $C_{44}H_{30}N_4O_2 = C_{20}H_6O_2(NH.C_6H_5)_4$. *B.* Entsteht, neben β -Naphtochinondianilid, beim Aufkochen von Binaphtylchinon mit Anilin und wenig Alkohol (KORN, *B.* 17, 3022). — Dunkelrothe, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: $248-250^\circ$. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Alkalien; löslich in Eisessig. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. — $C_{44}H_{30}N_4O_2 \cdot 2HCl$. Scheidet sich aus der Lösung des Tetranilids in kalter, konzentrierter Salzsäure, auf Zusatz von Wasser, in Nadeln aus. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Binaphtyldihydrochinon, Binaphtyldichinol $C_{20}H_{14}O_4$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von Binaphtyldichinhydrone (oder Binaphtyldichinon) mit dem doppelten Volumen einer gesättigten, wässrigen Lösung von SO_2 (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 207). Aus β -Naphtochinon mit $Sn + HCl$ (KORN, *B.* 17, 3024). Entsteht, neben Naphtochinonphenylhydrazid u. s. w., bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin oder Tolyhydrazin auf β -Naphtochinon (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2492). — Farblose Nadeln (aus verdünnter, mit SO_2 versetzter Essigsäure). Schmelzp.: $176-178^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, CS_2 , Benzol, leicht in Eisessig. Wird leicht zu Binaphtyldichinon oxydirt.

Tetracetat $C_{28}H_{22}O_8 = C_{20}H_{10}(O.C_2H_3O)_4$. Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei $165-166^\circ$ (KORN). Leicht löslich in Lösungsmitteln.

b. **Isobinaphtyldichinon.** *B.* Beim Vermischen der eisessigsuren Lösungen von 10 g Isobinaphtyl und 3 g CrO_3 (STAUB, SMITH, *Soc.* 47, 104). — Gelbes, amorphes Pulver. Bräunt sich bei 215° und schmilzt unter Zersetzung bei $250-260^\circ$. Wenig löslich in Lösungsmitteln.

β -Naphtochinonsulfonsäure $C_{10}H_6SO_5 = C_{10}H_5O_2 \cdot SO_3H$. *a.* 4-Sulfonsäure. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Oxydation von (5 g) 2-Amido-1-Naphtol-4-Sulfonsäure oder von 1-Amino-2-Naphtol-4-Sulfonsäure (BÖNIGER, *B.* 27, 25) mit (10 ccm) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (WITT, KAUFMANN, *B.* 24, 3162). $Na.C_{10}H_5SO_5$ (bei 110°). Goldgelbe — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Beim Schütteln des Kaliumsalzes mit Anilin entsteht 4-Anilino-1,2-Naphtochinon. Beim Erhitzen mit Anilin auf 120° entsteht Anilinonaphtochinonanil.

b. β -Sulfonsäure. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht, wenn man (10 g) 1-Amino- β -Naphtol- β -Sulfonsäure (s. Bd. II, S. 891) in kleinen Portionen in (10 ccm) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) einträgt (O. N. WITT, *B.* 24, 3154). — Die freie Säure ist äußerst unbeständig. Das Ammoniumsalz liefert mit SO_2 β -naphtohydrochinonsulfonsaures Ammonium. — $NH_4.C_{10}H_6SO_5$. Goldgelbe Nadeln.

1,2-Naphtochinondisulfonsäure $C_{10}H_6S_2O_8 = C_{10}H_4O_2(SO_3H)_2$. *a.* 4-6-Disulfonsäure. Bei der Oxydation unterhalb 15° von 1-Aminonaphtol(2)-4,6-Disulfonsäure mit HNO_3 (von 40%) (BÖNIGER, *B.* 27, 3052). — $K_2.C_{10}H_4S_2O_8$. Goldgelbe Nadelchen. Beim Schütteln mit Anilin bei 45° entsteht anilinonaphtochinon-6-sulfonsaures Kalium.

b. 4,7-Disulfonsäure. *B.* Bei der Oxydation von 1-Aminonaphtol(2)-4,7-Disulfonsäure mit HNO_3 (von 30%) (BÖNIGER, *B.* 27, 3053). — $K_2.C_{10}H_4S_2O_8$. Goldgelbe Nadelchen. Mit Anilin entsteht anilinonaphtochinon-7-sulfonsaures Kalium.

4-Anilino-1,2-Naphtochinonsulfonsäure $C_{16}H_{11}NSO_5 = C_{10}H_4O(OH)_2(N.C_6H_5).SO_3H$. *a.* 6-Sulfonsäure. *B.* Das Kalisalz entsteht beim Schütteln bei 45° von 1,2-naphtochinon-4,6-disulfonsaurem Kali mit Anilin (BÖNIGER, *B.* 27, 3053). — $K.C_{16}H_{10}NSO_5$. Braunrothe Flocken.

b. 7-Sulfonsäure. *B.* Analog der 6-Sulfonsäure (BÖNIGER, *B.* 27, 3054). — Feurig-rother Niederschlag. — $K.C_{16}H_{10}NSO_6$. Feurigrothe Nadelchen.

3,1,8-(γ)-Naphtochinon. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Dibrom- α -Naphtol mit rauchender Salpetersäure (MELDOLA, HUGHES, *A. Soc.* 57, 632). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 220° . Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von SO_2 nicht angegriffen. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Dioxynaphtalin.

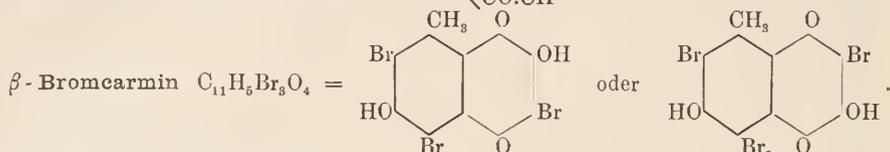
Nitronaphtochinon $C_{10}H_5NO_4 = C_{10}H_5(NO_2)O_2$. *B.* Entsteht, neben Nitronaphtalsäure, bei dreistündigem Kochen von 30 g Acenaphten mit 600 ccm Salpetersäure (spec.

Gew. = 1,2) (QUINCKE, *B.* 21, 1460). Wird von der Nitronaphtalsäure durch Natronlauge getrennt. — Gelbrothe Nadeln. Schmelztp.: 208°.

Anilid $C_{16}H_{10}N_2O_2 = NH(C_6H_5)_2 \cdot C_{10}H_4NO_2$. *B.* Beim Stehen von Nitronaphtochinon mit Anilin (QUINCKE, *B.* 21, 1462). — Dunkelviolette Nadelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 128°.

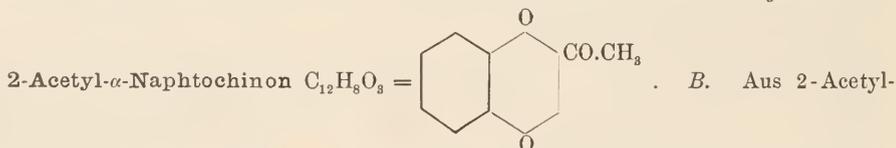
Diphenylaminderivat $C_{22}H_{14}N_2O_2 = N(C_6H_5)_2 \cdot C_{10}H_4NO_2$. *B.* Beim Kochen von Nitronaphtochinon mit Dipenylamin und Alkohol (QUINCKE, *B.* 21, 1462). — Krystallinische Flocken. Zersetzt sich unterhalb 80°.

2. Methylnaphtochinon $C_{11}H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \left\langle CO.CH \\ \left\langle CO.CH \right. \end{matrix}$



B. Entsteht, neben α -Bromcarmin (s. Bd. II, S. 2097), beim Erwärmen von 50 g Carminsäure, gelöst in 1000 g Essigsäure (von 5^o/₁₀), mit 100 g Brom und findet sich in der vom α -Bromcarmin abfiltrirten Lösung. Man fällt diese mit viel Wasser, gießt den gebildeten Niederschlag (1 Thl.) ab und erwärmt ihn mit 1 Thl. KOH und 2 Thln. H_2O . Das gebildete Kaliumsalz wird abgesogen, durch verd. HCl zerlegt und das freie β -Bromcarmin mit wenig Alkohol ausgekocht und aus Aceton umkrystallisirt (W. WILL, LEYMAN, *B.* 18, 3188; MILLER, ROHDE, *B.* 26, 2662). — Orangegefärbte Nadeln (aus Aceton). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 238°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Dibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure $C_{10}H_6Br_2O_6$ und das Säureanhydrid $C_9H_4Br_2O_4$. Liefert, beim Behandeln mit 1 Mol. Brom (und Soda), Methyltetrabromdioxyindoncarbonsäure $C_{11}H_6Br_4O_5$; überschüssiges Brom (+ Essigsäure) erzeugt α -Bromcarmin. Beim Erwärmen mit Zinkstaub + Natronlauge entsteht 1-Methyl-2,4-Dibromnaphten-3,5,7,8-Tetrol $C_{11}H_8Br_2O_4$. — $K_2 \cdot C_{11}H_6Br_3O_4$. Rothcs Pulver, unlöslich in Kalilauge.

3. Guajenchinon $C_{12}H_{10}O_2$. *B.* Durch Behandeln von Guajen $C_{12}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (WIESER, *M.* 1, 604). — Sublimirt in citronengelben Nadeln. Schmelztp.: 121 bis 122°. Ziemlich löslich in Wasser. Löst sich nicht in Soda oder $NaHSO_3$.



4-Aminonaphtol(1), gelöst in sehr verd. Salzsäure, und $FeCl_3$ (FRIEDLAENDER, *B.* 28, 1950). — Honiggelbe Tafeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 78° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

4. Chinon $C_{15}H_{16}O_2$. Chlorhydrolapachol $C_{15}H_{16}ClO_2$, Oxyhydrolapachol $C_{15}H_{16}O_4$, Dioxyhydrolapachol $C_{15}H_{16}O_6$ s. Lapachon.

E. Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Chinone $C_{12}H_8O_2$.

Tetrachlorbiphenylechinon $C_{12}H_4Cl_4O_2$ s. Bd. II, S. 988.

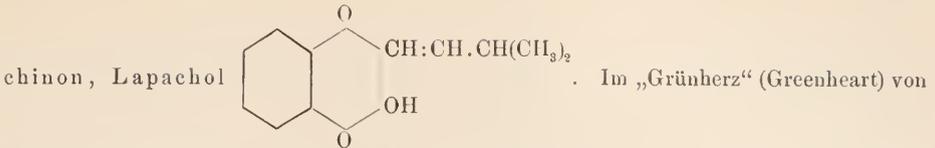
Tetrabrombiphenylechinon $C_{12}H_4Br_4O_2$ s. Bd. II, S. 988.

Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_4(OH)_4O_2$ s. Bd. II, S. 1042.

2. Dioxyditolylichinon $C_{14}H_{12}O_4$ s. Bd. II, S. 955.

3. Chinon $C_{15}H_{14}O_2$.

Chinone $C_{15}H_{14}O_2$. 1. Grönhartin, Taigusäure, Oxyamylennaphtalin-



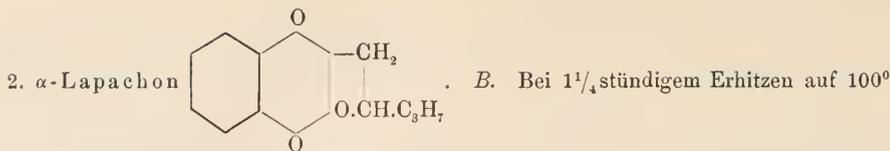
Surinam (STEIN, Z. 1867, 92). Im Taigu- oder Lapachoholz, das von verschiedenen südamerikanischen Bigoniaceen (*Tecoma*) abstammt (PATERNO, *G.* 12, 337; vgl. ARNAUDON, *J.* 1858, 264). Im Bethabarraholz (Westküste von Afrika) (GREENE, HOOKER, *Am.* 11, 267). — *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Behandeln von Chlorhydrolapachol (s. d.) mit verd. Kalilauge und von Brom- β -Lapachol (s. d.) mit Zinkstaub und Natronlauge. — *D.* Man kocht 10 Thle. des Holzes mit $\frac{1}{2}$ Thl. krystallisirter Soda und 8 Thln. Wasser aus und filtrirt nach dem Erkalten. Das Ungelöste wird noch 2—3 Mal mit $\frac{1}{10}$ Thl. Soda und Wasser ausgekocht und die Auszüge durch HCl gefällt (PATERNO). Die gefällte Säure kocht man mit MgO und Wasser und fällt die Lösung durch HCl (PATERNO, CABERTY, *G.* 21, 381). — Kleine, gelbe, monokline Prismen (aus Aether oder Benzol) (PANEBIANCO, *G.* 10, 80). Schmelzpz.: 138° (P.); $139,5$ — $140,5^\circ$ (GR., H.). Kann in einem Gasströme theilweise sublimirt werden. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in heissem Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, weniger in Aether, unlöslich in kochendem Wasser. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wirkt, in der Wärme, lebhaft ein und erzeugt große Mengen Phthalsäure. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Isobutylen und Naphtalin. Mit Kalilauge und Zinkstaub entsteht eine krystallisirte, sehr unbeständige Hydrolapacholsäure $C_{15}H_{16}O_3$, die sich an der Luft rasch zu Lapachol oxydirt. Verbindet sich mit conc. HCl bei 50° zu Chlorhydrolapachol $C_{15}H_{15}ClO_3$; beim Kochen mit conc. HCl (+ Eisessig) entsteht α -Lapachon. Brom erzeugt Brom- β -Lapachon und Dibromhydrolapachol und dann Dibrom- β -Lapachon. Beim Kochen von Lapachol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird ein bei 304 — 306° siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff (Amylnaphtalin?) gebildet und daneben etwas β -Binaphtyl. Wandelt sich, beim Lösen in concentrirtem Vitriolöl, in das isomere β -Lapachon um. Zerlegt, bei Siedehitze, kohlensaure Erden.

Salze: PATERNO. — NH_4 .Ä. Große, ziegelrothe Nadeln. Verliert leicht NH_3 . — Na .Ä + $5H_2O$. Tiefrothe, strahlig-krystallinische Masse. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 15,13 Thle. wasserfreies Salz. Weniger löslich in Alkohol. — K .Ä. Gleich dem Natriumsalz. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 33,28 Thle. Salz. — Ca .Ä₂ + $1\frac{1}{2}H_2O$. Ziegelrother, amorpher Niederschlag, der beim Kochen in ein braunes, körniges Pulver übergeht. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 0,224 Thle. Salz. — Sr .Ä₂ + $1\frac{1}{2}H_2O$. Braunrother Niederschlag. — Ba .Ä₂ + $7H_2O$. Sehr feine, lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 0,23 Thle. wasserfreies Salz. — Pb .Ä₂. Orangerother, pulveriger Niederschlag. Löst sich etwas in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, flachen, braunrothen Nadeln. — Ag .Ä. Scharlachrother, pulveriger Niederschlag.

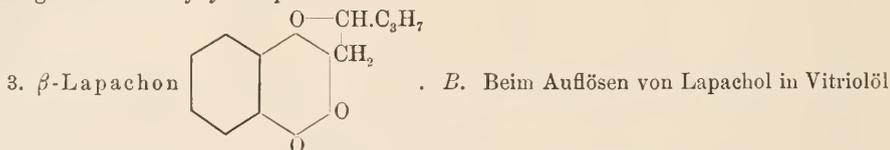
Anilinsalz $C_6H_7N.C_{15}H_{14}O_3$. Kleine, orangegelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 121 — 122° . — *o*-Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{15}H_{14}O_3$. Gelbe Tafeln. Schmelzpz.: 135° . — *p*-Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{15}H_{14}O_3$. Orangegelbe Tafeln. Schmelzpz.: $129,5$ — 130° .

Acetylderivat $C_{17}H_{16}O_4 = C_{15}H_{13}(C_2H_3O)O_3$. *D.* Man erwärmt 3—7 Minuten ein Gemenge von 2 Thln. Lapachol, 2 Thln. Natriumacetat und 5 Thln. Essigsäureanhydrid, bis dasselbe sich grün zu färben beginnt. Dann fällt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Acetylchlorid wirkt, bei Siedehitze, nicht auf Lapachol ein (PATERNO, *G.* 12, 357). — Schwefelgelbe, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 82 — 83° . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol. Wird schon durch kaltes, alkoholisches Ammoniak verseift. In der eisessigsauren Lösung erzeugt Brom sofort Bromlapachol. Löst sich bei 0° in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) unter Bildung einer Nitroverbindung $C_{15}H_{12}(NO_2)(C_2H_3O)O_3$, die aus Benzol in mennigrothen Tafeln krystallisirt und bei 166 — 170° schmilzt.

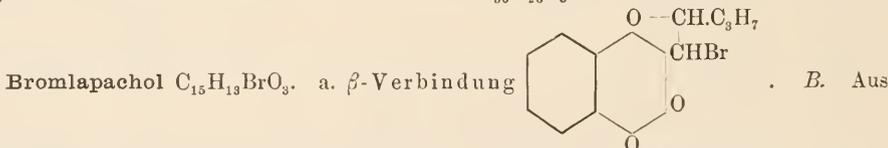
Diacetylderivat $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_{12}O(C_2H_3O)_2$. *B.* Wie bei dem Monoacetylderivat nur lässt man das Kochen des Gemisches $\frac{1}{4}$ Stunde andauern. Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um (PATERNO, *G.* 12, 360; PATERNO, MINXNI, *G.* 19, 606). — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzpz.: 131 — 132° . Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Bleibt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150° , unverändert. Unlöslich in kohlensauren Alkalien. Löst sich in alkoholischem Kali; diese Lösung wird durch Wasser nicht gefällt; Säuren scheiden daraus Hydroisolapachon aus, das sich aber sofort zu Isolapachon oxydirt. Dieses krystallisirt aus wässrigem Alkohol in orangefarbenen, seidglänzenden, kleinen Nadeln. Schmilzt bei 140 — 141° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Alkalien.



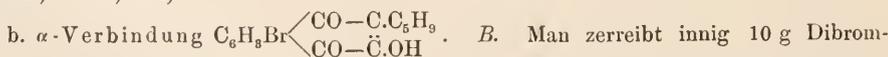
von 2 g Lapachol mit 20 ccm Eisessig und 5 ccm HCl (spec. Gew. = 1,2) (HOOKER, *Soc.* 61, 635). Man fällt mit Wasser, kocht den gewaschenen Niederschlag mit 15 ccm Eisessig und 0,1 g CrO₃ und fällt durch Wasser. Man erwärmt die Lösung von 5 g β -Lapachon in 150 ccm HCl (spec. Gew. = 1,2) 1 Stunde lang auf 50–55° und dann $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 65° (H.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Bildet mit HCl ein Additionsprodukt, das aber, schon durch Wasser, zerlegt wird. Die Lösung in Vitriolöl hält bald β -Lapachon. Unlöslich in kalten Alkalien; beim Kochen mit verd. Kalilauge entsteht Oxyhydrolapachol.



oder in eiskalter Salpetersäure (PATERNO, *G.* 12, 372). Beim Behandeln von Chlorhydrilapachol mit Alkalien oder Vitriolöl (HOOKER, *Soc.* 61, 634); aus α -Lapachon und Vitriolöl (H.). — D. Man schüttelt 1 Thl. Lapachol mit 5 Thln. Vitriolöl, gießt die Lösung in viel kaltes Wasser und krystallisiert den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. — Orangerothe, seidglänzende, flache Nadeln. Schmelzp.: 155–156°. Unlöslich in Wasser und in kalter Kalilauge, reichlich löslich in kochendem Alkohol, weniger in Aether, sehr leicht in Benzol. Löst sich in heißer Kalilauge, dabei in Oxyhydrilapachol C₁₅H₁₆O₄ übergehend. Bei der Einwirkung von Alkohol und Natrium entsteht Hydrolapachon C₁₅H₁₆O₃. Wird von NHO₃ langsam zu Phtalsäure oxydirt. Löst sich sehr leicht, mit intensiv orangerother Farbe, in conc. HCl, dabei erst Chlorhydrilapachol und hierauf α -Lapachon ausscheidend. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, dieselben Produkte wie Lapachol. Liefert, mit HJ und Phosphor, dieselben Produkte wie Lapachol. Wird von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht der Körper C₃₀H₂₆O₅.



Lapachol mit Brom (und Eisessig) (PATERNO, *G.* 12, 353). — D. Man gießt die eiskalte Lösung von 30 g Lapachol in 400 ccm CHCl₃ in ein abgekühltes Gemisch aus 22 g Brom und 200 ccm CHCl₃, destillirt das Chloroform rasch ab und löst den Rückstand in 75 ccm Alkohol (HOOKER, *Soc.* 61, 640). — Orangerothe, glasglänzende Täfelchen (aus Alkohol). Die völlige reine Substanz krystallisiert auch in Nadeln. Schmelzp.: 139–140°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Aether; löslich in Benzol und Essigsäure. Unlöslich in kalten, wässrigen Alkalien. Löst sich unzersetzt in kalter, gewöhnlicher Salpetersäure; beim Erwärmen wird Phtalsäure gebildet. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Bildet sehr unbeständige Additionsprodukte mit HCl und HBr. Beim Kochen mit sehr verd. Natronlauge entsteht Dioxyhydrilapachol. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, denselben Körper C₃₀H₂₆O₅, der auch aus β -Lapachon entsteht. Wird von Zinkstaub (+ Kalilauge) zu Lapachol reducirt (PATERNO, CABERTI, *G.* 21, 374).



β -Lapachon mit 100 ccm Natronlauge von 10% und trägt, unter stetem Schütteln, 10 g Zinkstaub ein (HOOKER, *Soc.* 65, 16). Nach 1 Stunde gießt man 1,5 l Wasser hinzu und leitet in die abgeessene Lösung einige Stunden Luft ein. Die filtrirte Lösung wird dann in verd. HCl gegossen. — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170–171°. Wird durch trockenes Brom (+ CHCl₃) in Brom- β -Lapachon umgewandelt. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von n-Brom- β -Lapachon.

c. n-Brom- β -Lapachon $C_6H_3Br \begin{matrix} \diagup CO-C_5H_{10} \\ \diagdown CO-\dot{C}O \end{matrix}$. B. Man gießt 5 g α -Bromlapachol

in 25 cem Vitriöl und fällt durch viel Wasser (HOOKER, *Soc.* 65, 18). Bei $1\frac{1}{4}$ stündigem Stehen einer Lösung von n-Brom- α -Lapachon (s. u.) oder Bromhydroxyhydrolapachol in Vitriöl (H.). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 205° unter Zersetzung. Wird von HBr (oder HCl) in n-Brom- α -Lapachon umgewandelt. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Bromhydroxyhydrolapachol.

d. n-Brom- α -Lapachon $C_6H_3Br \begin{matrix} \diagup CO-C_5H_{10} \\ \diagdown CO-\dot{C}O \end{matrix}$. B. Man erhitzt ein Gemisch

aus 4 g n-Brom- β -Lapachon und 120 cem HBr (spec. Gew. = 1,49) allmählich nahe bis zum Sieden, bis die Lösung gelb geworden ist (HOOKER, *Soc.* 65, 19). — Blassgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $172,5 - 173,5^\circ$. Löst sich in Vitriöl unter Bildung von n-Brom- β -Lapachon.

Dibrom- β -Lapachon $C_{15}H_{12}Br_2O_3 = \begin{matrix} O-CH_2C_5H_7 \\ | \\ \text{---} \\ | \\ O \end{matrix}$. B. Man gießt rasch

und ohne abzukühlen 20 g Lapachol, gelöst in 400 cem $CHCl_3$, in ein Gemisch aus 27,4 g Brom und 200 cem $CHCl_3$ und erhitzt das Gemenge, in einer verstöpselten Flasche, 48 Stunden lang auf 40° (HOOKER, GRAY, *Soc.* 63, 426). Man verjagt das $CHCl_3$, gießt auf den Rückstand sofort 150 cem kochenden Alkohol und filtrirt nach 18—20 Stunden ab. Beim Versetzen einer Lösung von α -Bromlapachol in $CHCl_3$ mit Brom, gelöst in $CHCl_3$ (HOOKER, *Soc.* 65, 17). — Orangerothe Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Bei längerem Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Bromdioxyhydrolapachol. Mit Zinkstaub (+ Natronlauge) entsteht Bromlapachol.

Oxime $C_{15}H_{15}NO_3$. a. Lapacholoxim. B. Bei 3—4tägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Lapachol mit $NH_3O.HCl$ und Soda (PATERNO, MINUNNI, *G.* 19, 612). Man fällt mit verd. HCl. — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schwärzt sich oberhalb 160° (HOOKER, WILSON, *Soc.* 65, 721). Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von Vitriöl in β -Lapachonoxim umgewandelt.

b. α -Lapachonoxim $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO-C_5H_{10} \\ \diagdown C(N.OH).\dot{C}O \end{matrix}$. B. In die Lösung von 3 g α -Lapachon

und 2 g $NH_3O.HCl$ in 50 cem Alkohol gießt man eine 10procentige Aetznatronlösung, läßt 20 Min. stehen, verdünnt dann mit 400 cem Wasser und säuert mit verd. HCl an (HOOKER, WILSON, *Soc.* 65, 723). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 204° unter Zersetzung, zu einer schwarzen Flüssigkeit. Wandelt sich, bei zweitägigem Stehen mit Vitriöl, in β -Lapachonoxim um. — Das charakteristische Natriumsalz bildet lachsfarbene Nadeln oder orangefarbene Täfelchen.

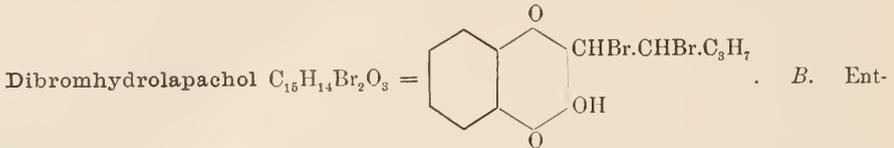
c. β -Lapachonoxim. B. Beim Vermischen der warmen alkoholischen Lösungen von 2 Thln. Lapachon und 1 Thl. $NH_3O.HCl$ (PATERNO, MINUNNI). Entsteht auch beim Auflösen von Oxyhydrolapacholoxim, Lapacholoxim oder α -Lapachonoxim in Vitriöl (HOOKER, WILSON, *Soc.* 65, 724). — Orangegelbe, seideglänzende, kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $168,5 - 169,5^\circ$. Unlöslich in Natronlauge (von 1%) (Trennung von α -Lapachonoxim).

Benzoylderivat $C_{22}H_{19}NO_4 = C_{15}H_{14}O_2.N.OC_7H_5O$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $180 - 181^\circ$ (PATERNO, MINUNNI).

Chlorhydrolapachol $C_{15}H_{15}ClO_3 = \begin{matrix} O \\ | \\ \text{---} \\ | \\ O \end{matrix}$. B. Aus Oxy-

hydrolapachol, β -Lapachon oder Lapachol und konc. HCl (HOOKER, *Soc.* 61, 632). — D. Man erhitzt 20 g Lapachol mit 300 cem Eisessig, kühlt die Lösung auf 50° ab und gießt 100 cem HCl (spec. Gew. = 1,2) hinzu. Nach dem Erkalten werden noch allmählich 300 cem derselben Salzsäure zugefügt. Man saugt ab und wäscht den Niederschlag mit konc. HCl und dann mit Wasser. — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol), die sich, beim Stehen in der Mutterlauge, in Prismen umwandeln. Schmelzp.: 113° . Löst sich mit intensiv

orangerother Farbe in Vitriolöl, dabei in HCl und β -Lapachon zerfallend. Unlöslich in konc. HCl. Beim Erhitzen mit Essigsäure entstehen HCl, α - und β -Lapachon. Wandelt sich, beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 100°, in α -Lapachon um. Löst sich leicht in verd. Kalilauge, dabei in HCl, Oxyhydrolapachol, Lapachol, α - und β -Lapachon zerfallend.



steht, neben Brom- β -Lapachon (s. d.), bei der Einwirkung von Brom auf Lapachol und findet sich in den Mutterlaugen des Bromlapachons (HOOKER, *Soc.* 61, 643). — Krystallisiert aus Alkohol, mit $\frac{1}{3}$ Mol. C_2H_6O , in gelben Tafeln. Die alkoholfreie Substanz schmilzt bei 132°. Wird von Vitriolöl allmählich in Brom- β -Lapachon umgewandelt. Verd. Natronlauge erzeugt Dioxhydrolapachol.

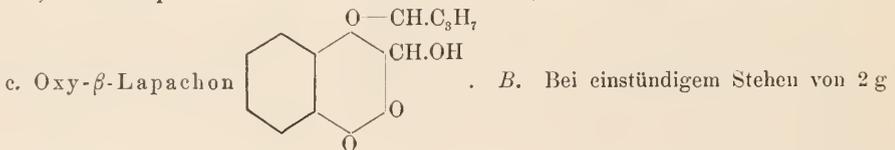
Verbindung $(C_{15}H_{13}Br_2O_3)_2 \cdot HBr$. B. Scheidet sich aus beim Stehen der Mutterlaugen von der Darstellung des Dibrom- β -Lapachons (s. d.) (HOOKER, GRAY, *Soc.* 63, 433). — Feine Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt gegen 200° unter totaler Zersetzung. Außerst schwer löslich in Alkohol. Beim Stehen mit verd. Natronlauge entsteht u. a. Bromdioxhydrolapachol.

Oxylapachol $C_{15}H_{14}O_4$. a. α -Derivat. V. In den Samen von *Lomatia ilicifolia* und *L. longifolia* (Australien) (RENNIE, *Soc.* 67, 787). Wird den Samen, durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser, entzogen. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Phtalsäure und Essigsäure. Wird die Lösung in wenig Vitriolöl sofort in Wasser gegossen, so scheidet sich das Anhydrid des β -Oxylapachols aus; bleibt die Lösung aber $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, so wird, durch Wasser, Oxy- β -Lapachon gefällt. — $Ca(C_{15}H_{13}O_4)_2 + H_2O$ (über H_2SO_4). Fast schwarze Warzen. — $Ba(C_{15}H_{13}O_4)_2 + H_2O$ (bei 100°). Orangefarbene Nadeln. — $Ag_2O + H_2O$. Kastanienbrauner, krystallinischer Niederschlag.

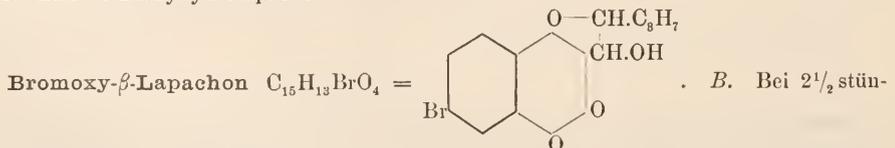
Diacetat $C_{19}H_{18}O_6 = C_{15}H_{12}O_2(C_2H_3O_2)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82° (RENNIE).

b. β -Derivat. B. Beim Kochen des Anhydrids $C_{15}H_{12}O_3$ (s. u.) mit konc. Kalilauge (RENNIE, *Soc.* 67, 793). Man säuert an. — Gelbe Nadeln (aus essigsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 109—110°.

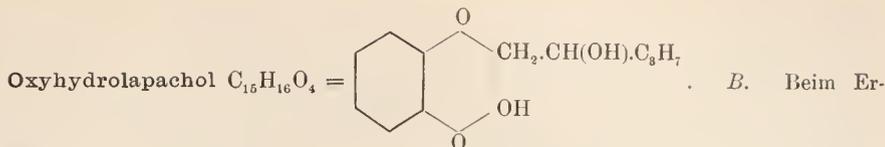
Anhydrid $C_{15}H_{12}O_3$. B. Man löst Oxylapachol in möglichst wenig Vitriolöl und fällt die Lösung sofort durch Eiswasser (R.). — Rothe, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in Wasser, löslich in Wasser u. s. w.



Dioxhydrolapachol mit 5 ccm HCl (spec. Gew. = 1,2) (HOOKER, *Soc.* 61, 649). Man fällt durch Wasser. Bei $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen einer Lösung von Oxylapachol in wenig Vitriolöl (RENNIE, *Soc.* 67, 792). Man fällt durch Eiswasser. — Rothe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 201,5°. Unlöslich in kalten, verdünnten Alkalien; beim Kochen damit entsteht Dioxhydrolapachon.



digem Stehen von 1 g Bromdioxhydrolapachol mit 25 ccm HCl (spec. Gew. = 1,20) (HOOKER, GRAY, *Soc.* 63, 430). Man fällt durch Wasser. — Orangerothe Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 247° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. Geht, durch Kochen mit 1procentiger Kalilösung, in Bromdioxhydrolapachol über.

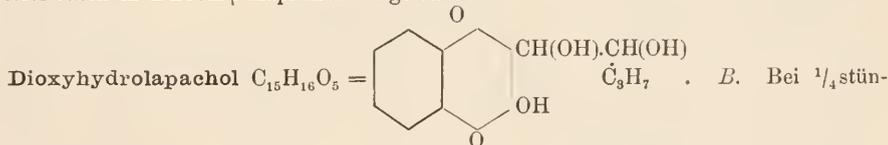


wärmen von 8 g β -Lapachon mit 4 g Kali, gelöst in 150 ccm H_2O (HOOKER, *Soc.* 61, 628). Man fällt die Lösung durch Essigsäure. — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpz.: 125° . Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von verd. HCl rasch in β -Lapachon umgewandelt. Löst sich in konc. HCl, dabei in Chlorhydrolapachol übergehend. — $Ca(C_{15}H_{15}O_4)_2$. Dunkelrothe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.A_2 + H_2O$. Orangefarbene, seidglänzende Nadeln. — $Ag.A + H_2O$. Dunkelrothbraune Nadeln.

Verbindung $C_6H_2O_5$ (?). B. Beim Kochen von Lapachon oder Bromlapachol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PATERNO, *G.* 12, 373; PATERNO, MINUNNI, *G.* 19, 618). — D. Man erwärmt ein Gemenge von 25 g Lapachon, 40 g Natriumacetat und 150 g Essigsäureanhydrid, fällt mit Wasser und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether. — Bronzerothe Tafeln mit blauem Reflex, die im durchscheinenden Lichte goldgelb erscheinen. Wird beim Reiben indigblau, kupferglänzend. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, doch ist die Lösung in Alkohol oder Aether himmelblau gefärbt. Etwas löslich in CS_2 und PCl_3 . Löslich in 1300 Thln. kochendem und in 3000 Thln. kaltem Essigsäureanhydrid. Sehr beständig. Unlöslich in kochender Kalilauge; löst sich unter Zersetzung in Vitriolöl und in kochender HNO_3 .

Oxyhydrolapacholoxim(1) $C_{15}H_{17}NO_4 = C_6H_4 \begin{cases} CO - C_5H_{10}OH \\ C(N.OH).C.OH \end{cases}$. Gelbe Täfelchen und Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen $165-170^\circ$, unter Zersetzung (HOOKER, WILSON, *Soc.* 65, 722). Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von Vitriolöl in β - und wenig α -Lapachonoxim umgewandelt.

Bromhydroxyhydrolapachol $C_{15}H_{15}BrO_4 = C_6H_3Br \begin{cases} CO - C_5H_{10}OH \\ CO - C.OH \end{cases}$ B. Beim Kochen von n-Brom- α - oder β -Lapachon mit Natronlauge (von 2%) (HOOKER, *Soc.* 65, 19). Man fällt die filtrirte Lösung durch verd. Essigsäure. — Goldglänzende Blättchen oder große, schwere Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpz.: $104,5-105,5^\circ$. Wird von Vitriolöl rasch in n-Brom- β -Lapachon umgewandelt.

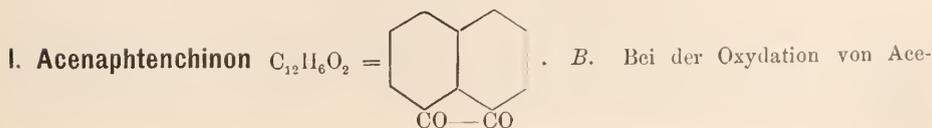


igem Kochen von Brom- β -Lapachon (12 g) mit 900 ccm Natronlauge (von 1%) (HOOKER, *Soc.* 61, 647). Man fällt die kalte, filtrirte Lösung durch Essigsäure und filtrirt rasch. Die Ausscheidung des Dioxyhydrolapachols ist in 24 Stunden beendet. Entsteht auch bei der Einwirkung von verd. Alkalien auf Brom- β -Lapachon und Oxy- β -Lapachon (H.). — Kleine Prismen oder lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: $181-182^\circ$. Wird von HCl in Oxy- β -Lapachon umgewandelt.

Bromdioxyhydrolapachol $C_{15}H_{15}BrO_5 = C_{10}H_3Br(OH)O_2.C_5H_{11}O_2$. B. Man reibt 6 g Dibrom- β -Lapachon allmählich mit 400 ccm Natronlauge (von 1%) an, kocht 1 Stunde lang am Kühler und fällt die filtrirte Lösung, noch heiß, durch Essigsäure (HOOKER, GRAY, *Soc.* 63, 428). — Gelbe, seidglänzende Nadeln (aus Alkohol). Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol entsteht Bromoxy- β -Lapachon.

2. Isolapachol $C_5H_6.C_{10}H_4(OH).O$. B. Beim Erhitzen von Oxynaphtochinon (gelöst in Eisessig) mit Isovaleraldehyd und konc. HCl (HOOKER, *Proc. chem. soc.* Nr. 131, 259). — Orangerothe Nadeln. Schmelzpz.: $119-120^\circ$. — Das Acetat schmilzt bei 74° .

F. Chinone $C_nH_{2n-18}O_2$.



naphten (GRAEBE, GFELLER, A. 276, 4). Man erwärmt 10 g Acenaphten, in einer Schale, mit 70 ccm Eisessig auf 90—95°, entfernt das Feuer und trägt auf einmal 40—45 g pulverisiertes $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ein. Nach einigen Minuten gießt man 200—250 ccm heißes Wasser hinzu und saugt die Chromlösung ab. Den Filterinhalt erwärmt man $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang mit 60—75 ccm Sodalösung (von 10%) (um Naphtalsäureanhydrid auszuziehen) und dann mit 40 ccm NaHSO_3 -Lösung (von 40%). Man giebt noch 75 ccm H_2O hinzu, erwärmt einige Zeit nahe zum Sieden, filtrirt dann und kocht das Filtrat mit verd. H_2SO_4 . — Krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 261°. 100 g Eisessig lösen bei 15° 0,15 g. Sehr wenig löslich in Alkohol. Geht, durch mit konc. Kalilauge, in eine Säure $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$ über. Ebenso, quantitativ, durch Oxydation. Beim Behandeln mit Zinkstaub (+ Eisessig) entsteht Acenaphtenon $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$. Mit HJ (+ Phosphor) entsteht bei 120° Biacenaphtylidendion $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2$. PCl_5 erzeugt Dichloracenaphtenon. Conc. NH_3 erzeugt bei 100° die Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. — $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{NaHSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{c} \text{C} - \text{O} - \text{C} \\ \text{C} : \text{N} \quad \text{N} : \text{C} \end{array} \right\rangle \text{C}_{10}\text{H}_6$. B. Bei 2—3stündigem Er-

hitzen auf 100° von Acenaphtenchinon mit konc. wässrigem NH_3 (GRAEBE, GFELLER, A. 276, 9). — Roth. Schmilzt nicht bei 300°. Sehr wenig löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol.

Dioxim $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{C}:\text{N}:\text{OH})_2$. Kryställchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 222° unter Zersetzung (GRAEBE, GFELLER). Schwer löslich.

Phenylhydrazon $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \right\rangle$ Orangefarbene Nadelchen. Schmelzp.: 179° (GR., G., A. 276, 10).

Bis-Phenylhydrazon $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{C}:\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Dunkelgelbe Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 219° (GR., G.).

2. Chinone $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$.

1. *Fluorenochinon*. B. Entsteht, neben Diphenylenketon, beim Behandeln von Fluoren $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BARBIER, A. ch. [5] 7, 500). Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol um. — Körnige Aggregate (aus Benzol). Schmelzp.: 181—182°. Wässrige schwefelige Säure erzeugt bei 100° ein Reduktionsprodukt.

Durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Phenol mit 5 Thln. Bleioxyd erhielten BEHR und DORP (B. 7, 399) eine kleine Menge eines bei 173—174° schmelzenden Körpers $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$, der (aus verdünntem Alkohol) in Nadeln krystallisirte, sich nicht in Alkalien, aber leicht in Alkohol und Benzol löste. Mit Brom lieferte er das (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirende Dibromderivat $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$ (Schmelzp.: 211—212°). — Vielleicht war dieser Körper Fluorenochinon.

2. *γ-Methylenbiphenylchinon*. B. Aus γ-Methylenbiphenyl $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, Soc. 37, 709). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 280—281°. Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. Kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in heißem.

3. *δ-Methylenbiphenylchinon*. B. Aus δ-Methylenbiphenyl $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY). — Weißes Pulver. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 276—278°. Mäßig löslich in Eisessig.

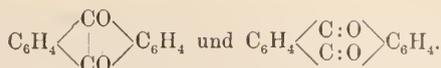
3. Chinon $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Ditolyldichinon $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ s. Bd. II, S. 956.

4. Dithymoläthylenchinon $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2$ s. Bd. II, S. 999.

G. Chinone $\text{C}_n\text{H}_{2n-20}\text{O}_2$.

Im Anthrachinon $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ sind zwei Sauerstoffatome an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen, im Anthracen, in der p-Stellung getreten. Es bleibt aber zu erforschen, in welcher Weise die Sauerstoffatome gebunden sind. Die Formel des Anthrachinons kann nämlich geschrieben werden:



Die zweite Formel ist die eines Diketones, und wirklich erinnert das Anthrachinon, in seinem Verhalten, vielfach an diese Körperklasse.

Im Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ sind aber ganz unzweifelhaft zwei Wasserstoffatome in der o-Stellung durch zwei Sauerstoffatome vertreten. Auch hier ist eine zweifache Auffassung möglich:



Die zweite Formel ist die eines Diketons (Phenanthrenchinon verbindet sich wie viele Ketone mit Alkalidisulfiten).

Im Anthrachinon ist jede CO-Gruppe mit zwei Benzolresten C_6H_4 verbunden, im Phenanthrenchinon nur mit einem (SOMMERHA, B. 12, 981).

Diejenigen Chinone, welche eigentlich als Diketone aufzufassen sind, und deren Sauerstoffatome benachbart liegen (Phenanthrenchinon, Chrysochinon), liefern, beim Erhitzen mit Aldehyden $C_nH_{2n-5}O$ und wässrigem Ammoniak, Kondensationsprodukte.

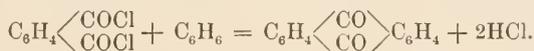


Chinone, in denen die Sauerstoffatome die p-Stellung einnehmen (Chinon $C_6H_4O_2$, α -Naphtochinon) liefern, mit den Aldehyden und NH_3 , keine solchen Derivate (JAPP, STREATFIELD, Soc. 41, 157).

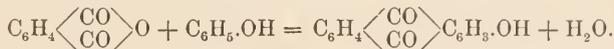
Anthrachinon und Phenanthrenchinon entstehen durch Oxydation von Anthracen, resp. Phenanthren mit Chromsäure. Ebenso entsteht, durch Oxydation von Anthracendisulfonsäure, Anthrachinondisulfonsäure, aus Tetrabromanthracen, Dibromanthrachinon u. s. w.

Ketonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$ von der Formel $R.CO_{[1]}.C_6H_4.CO_2H_{[2]}$ liefern, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Anthrachinon, resp. dessen Homologe. $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H = C_6H_4(CO)_2.C_6H_4 + H_2O$. Die o-Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ von der Form $C_nH_{2n-7}.CH_2_{[1]}.C_6H_4.CO_2H_{[2]}$ liefern, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Anthrachinon. I. $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H = C_6H_4 \begin{array}{c} \langle CH_2 \\ CO \rangle \end{array} C_6H_4 + H_2O$. — II. $C_6H_4 \begin{array}{c} \langle CH_2 \\ CO \rangle \end{array} C_6H_4 + 2H_2SO_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \langle CO \\ CO \rangle \end{array} C_6H_4 + 3H_2O + 2SO_2$.

Anthrachinon wird auch gebildet durch Behandeln eines Gemenges von Benzol und Phthalylchlorid mit Zinkstaub oder mit Chloraluminium.



In analoger Weise entsteht Oxyanthrachinon durch Behandeln eines Gemenges von Phthal säureanhydrid und Phenol mit Vitriolöl.



Wendet man bei dieser Reaktion Oxyphenole (zweiatomige Phenole) an, wie Hydrochinon, so erhält man ein Dioxyanthrachinon. Mit Pyrogallol entsteht ein Trioxyanthrachinon. $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2 + H_2O$ u. s. w.

Oxyanthrachinon entsteht auch durch Behandeln von Aminoanthrachinon mit salpetriger Säure, sowie beim Schmelzen von Bromanthrachinon oder Anthrachinonsulfonsäure mit Kali. Ebenso erhält man Dioxyanthrachinon durch Schmelzen von Dichloranthrachinon, Anthrachinondisulfonsäure u. s. w. mit Kali.

Dioxyanthrachinone werden ebenfalls gebildet durch Behandeln von m-Oxybenzoesäure mit Vitriolöl: $2OH.C_6H_4.CO.OH = OH.C_6H_3 \begin{array}{c} \langle CO \\ CO \rangle \end{array} C_6H_3.OH + 2H_2O$.

Ebenso entsteht aus 3,5-Dioxybenzoesäure $(OH)_2.C_6H_3.CO_2H$: Tetroxyanthrachinon $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$ und aus Gallussäure $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H$: Hexaoxyanthrachinon $(OH)_3.C_6H(CO)_2.C_6H(OH)_3$. Durch Behandeln eines Gemenges von Gallussäure und Benzoesäure mit Vitriolöl entsteht Trioxyanthrachinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_3$. Diese Reaktion zeigen die Homologen der m-Oxybenzoesäure, welche das Hydroxyl an der m-Stelle (zum Carboxyl) enthalten. Man beobachtet sie überhaupt an m-Oxysäuren, wie z. B. den beiden Oxyphthal säuren. Sind in einer Oxysäure zwei oder mehr Hydroxyle vorhanden, so verläuft die Reaktion nur dann glatt, wenn zwei Hydroxyle in der m-Stellung zum Carboxyl stehen (LIEBERMANN, KOSTANECKI, A. 240, 260). Steht ein Hydroxyl in der m-Stellung,

ein anderes in der *o*- oder *p*-Stellung, so wird die Bildung von Oxyanthrachinonen sehr beeinträchtigt.

Eine Anlagerung von Sauerstoff an die Oxyanthrachinone gelingt aber auch in anderer Art. So wandeln sich beide Oxyanthrachinone, beim Schmelzen mit Kali, in Alizarin um. $C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3(OH) + H_2O = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 + H_2$. Auch alle Dioxyanthrachinone, das Alizarin ausgenommen, nehmen, beim Schmelzen mit Kali, Sauerstoff auf und gehen in Derivate mit „Alizarinstellung“ über, d. h. in solche Derivate des Anthrachinons, in welchen sich zwei Hydroxyle in der *o*-Stellung 1, 2 befinden. Aus dem Alizarin entsteht Purpurin, wenn man es mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure behandelt. $C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2 + O = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$. Umgekehrt lässt sich Alizarin $C_6H_4 \cdot C_2O_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$, durch alkalische Zinnchlorürlösung, zu Oxyanthrachinon reduciren.

Durch anhaltendes Schmelzen mit Kali werden manche Oxyanthrachinone gespalten. So entstehen z. B. auf diese Weise aus Alizarin: Benzoessäure und Protokatechusäure. $C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2 + 2H_2O = C_6H_5 \cdot CO_2H + (OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO_2H$. Von Salpetersäure werden manche Oxyanthrachinone zu Phtalsäure oxydirt.

Reduktionsmittel bewirken den allmählichen Austausch der beiden Sauerstoffatome im Anthrachinon und dessen Hydroxylderivaten. Aus Anthrachinon entsteht, mit Zinkstaub und Natronlauge, Oxyanthranol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH(OH) \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$, während mit Zinkstaub und Ammoniak gebildet werden: Anthranol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C.OH \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_4$ und Hydroanthranol

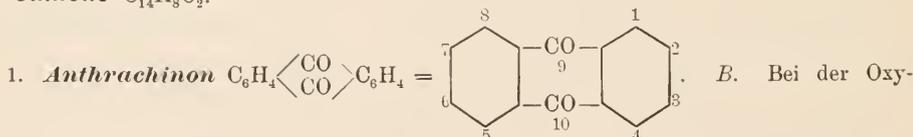
$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH.OH \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$. Durch Zinkstaub und Ammoniak wird Oxyanthrachinon zu

Oxyanthrol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C.OH \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_3.OH$ reducirt. Aus Alizarin erhält man, auf dieselbe Art,

Desoxyalizarin $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C.OH \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_2(OH)_2$. Jodwasserstoffsäure reducirt Anthrachinon und die Oxyanthrachinone zu Anthracen. Dieser Kohlenwasserstoff wird auch gebildet beim Glühen von Anthrachinon und allen seinen Hydroxylderivaten mit Zinkstaub.

Von den Oxyanthrachinonen sind viele (z. B. Alizarin) dadurch ausgezeichnet, dass sie gebeizte Zeuge färben. Es thun dies alle diejenigen Oxyanthrachinone, welche zwei Hydroxyle neben einander, in einem Kerne, enthalten (LIEBERMANN, KOSTANECKI, A. 240, 246). Daher färben Monoxyanthrachinone überhaupt nicht, wohl aber Purpurin, Anthragallol, Rufigallussäure u. s. w. Dabei ist aber erforderlich, dass beide Hydroxyle frei sind, und nicht etwa der Wasserstoff darin theilweise oder ganz durch Radikale vertreten ist. Alizarinmethylläther $CH_3O \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot OH$ und Alizarindiacetat $C_{14}H_6O_2(O \cdot C_2H_5O)_2$ sind keine Farbstoffe.

I. Chinone $C_{14}H_8O_2$.



dation von Anthracen (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 16, 366; ANDERSON, A. 122, 301). Bei der Destillation von Calciumbenzoat (Nebenprodukt bei der Darstellung von Benzophenon) (KÉKULÉ, FRANCHIMONT, B. 5, 908) und auch bei der Destillation von Benzoessäure mit P_2O_5 , wahrscheinlich infolge vorheriger Bildung von *o*-Benzoylbenzoessäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Diese Säure (aber nicht *p*-Benzoylbenzoessäure) liefert, schon bei der Destillation für sich (ULLMANN, A. 291, 24) oder beim Erhitzen mit P_2O_5 , Anthrachinon (BEHR, DORP, B. 7, 578). Beim Erhitzen von *o*-Benzoylbenzoessäure mit Schwefelsäure (LIEBERMANN, B. 7, 805; PERKIN, *Soc.* 59, 1012). Bei der Oxydation von *o*-Phenyltolylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ mit Braunstein und Schwefelsäure (BEHR, DORP, B. 6, 753; 7, 16). Beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ und Benzol mit Zinkstaub auf 220° (PICCARD, B. 7, 1785) oder aus Phtalylchlorid und Benzol mit Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, A. *ch.* [6] 1, 523). Bei der trockenen Destillation von phtalurem Kalk (PANATOVITS, B. 17, 313). $2C_6H_4(CO)_2 \cdot Ca = C_{14}H_8O_2 + 2CaCO_3$. — D. Man tröpfelt in die heiße Lösung von Anthracen in Eisessig allmählich eine Lösung von überschüssigem Chromsäureanhydrid (in wenig Wasser und mit Eisessig verdünnt) und füllt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird destillirt (GRAEBE, LIEBERMANN, A. *Spl.* 7, 285). — Darstellung im Kleinen (Vorlesungsversuch). Man leitet in die siedende Lösung von 1 Thl. Anthracen in 4–6 Thln. Alkohol Chlor ein oder fügt Brom hinzu. Man

filtrirt, nach dem Erkalten, wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol, dann mit verd. Natronlauge und sublimirt ihn hierauf (CLAUS, B. 10, 926). — Darstellung im Großen. Man oxydirt Anthracen mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 . Das rohe Anthrachinon wird, nach dem Trocknen, mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Vitriolöl auf $80-100^\circ$ erhitzt und die Lösung, nach dem Erkalten, in die 20fache Menge kochenden Wassers gegossen. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird der Sublimation im überhitzten Dampfstrom unterworfen (E. KOPP, J. 1878, 1188). — Rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, J. 1879, 587). Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzpt.: 273° . Siedep.: 379 bis 381° (kor.) (RECKLINGHAUSEN, B. 26, 1515). Spec. Gew. = $1,419-1,438$ (SCHROEDER, B. 13, 1071). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas reichlicher in heißem Benzol, wenig in kaltem. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 0,05 Thle. und bei Siedehitze 2,249 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 15° 0,19 Thle. und bei 100° 2,56 Thle. (BECH, B. 12, 1978). Sehr beständig. Wird von Oxydationsmitteln kaum angegriffen. Alkoholisches Kali ist bei 200° ohne Wirkung. Geht, beim Erhitzen mit festem Kali auf 250° , ziemlich glatt in Benzoëssäure über (GRAEBE, LIEBERMANN, A. 160, 129). $C_{14}H_{10}O_2 + 2KHO = 2C_7H_5O_2 \cdot K$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Oxanthranol $C_{14}H_{10}O_2$. Fügt man dem Gemische Alkylbromide hinzu, so entstehen Alkylderivate des Oxanthranols; mit Benzylchlorid wird aber Benzylhydroxanthranol gebildet. Mit Zinkstaub und Ammoniak entstehen Anthrapinakon $C_{28}H_{22}O_2$, Dihydroanthranol $C_{14}H_{12}O$ und Anthranol $C_{14}H_{10}O$. Mit Sn und HCl entstehen Anthranol und Bianthryl $C_{28}H_{18}$. Beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium auf hohe Temperatur werden Anthranol und Anthracen gebildet (WILLGERODT, B. 20, 2470). Liefert, mit Harnstoff bei 300° , die Verbindung $C_{15}H_{16}N_2O_2$ (GRIMALDI, A. 25 [1] 79). Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 220° entsteht Anthracen (LEUCKART, J. pr. [2] 41, 336). Beim Aufkochen mit Eisessig, Natriumacetat und Zinkstaub entsteht Diacetyloxanthranol $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird zunächst Anthranol gebildet, dann Anthracen und hierauf Anthracenhydrür. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Anthracen erhalten. Beim Erhitzen mit (2 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 200° entsteht Trichloranthracen. $C_{14}H_8O_2 + 2PCl_5 = C_{14}H_7Cl_3 + 2POCl_3 + HCl$. Brom ist, in der Kälte, ohne Wirkung; bei 100° erzeugt es Dibromanthrachinon. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Anthrachinonmono- und -disulfonsäure. Rauchende Schwefelsäure erzeugt bei 30° Hexaoxyanthrachinon. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol, erst bei 180° , Isonitrosoanthrachinon.

Reaktion auf Anthrachinon. Man vermischt Anthrachinon (1 mg ist genügend) mit etwas Natriumamalgal, gießt absoluten (alkoholfreien) Aether hinzu und schüttelt um. Gießt man nun einige Tropfen Wasser hinzu, so entsteht eine rothe Färbung, die beim Umschütteln infolge des Luftzutrittes verschwindet. Uebergießt man das Gemenge von Anthrachinon und Natriumamalgal mit absolutem Alkohol, so entsteht eine grüne Färbung, die, beim Durchschütteln mit Luft, verschwindet. Bei ruhigem Stehen treten beide Färbungen wieder auf (CLAUS, B. 10, 927). Um Spuren von Anthrachinon zu erkennen, löst man die zu untersuchende Substanz in 1–2 Tropfen Natronlauge und kocht, nach dem Zusätze von Wasser und Zinkstaub. Es erfolgt eine intensive Rothfärbung, und die filtrirte Lösung scheidet, beim Schütteln, farbloses Anthrachinon ab und entfärbt sich. Allein durch Kochen mit Zinkstaub tritt wieder Rothfärbung ein (u. s. w.) (LIEBERMANN). — Man stellt Anthrachinonsulfonsäure dar und wandelt diese, durch Schmelzen mit Kali, in Alizarin um.

Konstitution des Anthrachinons. Im Anthrachinon befinden sich die CO-Gruppen in beiden Benzolresten (C_6H_4) in der o-Stellung. Aus gebromter Phtalsäure lässt sich, durch Behandeln mit Benzol und Chloraluminium, Brombenzoylbenzoëssäure darstellen, und diese geht, durch Erhitzen mit Vitriolöl, in Bromanthrachinon über. $C_6H_3Br \begin{matrix} \langle CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$
 $+ C_6H_6 = C_6H_3Br \begin{matrix} \langle CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} + H_2O = C_6H_3Br \begin{matrix} \langle CO \\ CO \end{matrix} C_6H_4 + 2H_2O$. In diesem Bromanthrachinon befinden sich die CO-Gruppen zum Benzolrest C_6H_3Br in der o-Stellung, weil beide CO-Gruppen der ursprünglich angewandten Bromphtalsäure angehören. Unbekannt ist nur die Stellung der CO-Gruppen im Benzolrest C_6H_4 . Durch Erhitzen mit Kali auf 160° geht das Bromanthrachinon in Oxyanthrachinon über, und dieses liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure. Es wird also bei dieser Oxydation der HO-haltige Benzolrest verbrannt und nicht der Rest C_6H_4 , denn sonst müsste Oxyphthal-säure entstehen. $C_6H_3(OH) \begin{matrix} \langle CO \\ CO \end{matrix} C_6H_4 + O + H_2O = C_6H_3(OH) + \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} C_6H_4 =$
 $C_6H_3(OH) \begin{matrix} \langle CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} + C_6H_4$. Da nun in der Phtalsäure die CO-Gruppen benachbart liegen,

und diese Säure aus dem Reste $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ des Oxyanthrachinons entstanden ist, so müssen auch in dieser Hälfte des Anthrachinons die CO-Gruppen in der o-Stellung sich befinden (PECHMANN, B. 12, 2125).

Anthrachinonchlorid, Dichloranthron $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CCl}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$. B.

Beim Einleiten von Chlor in, auf 100—120° erhitztes, o-Phenyltolylketon (TRÖRNER, ZINCKE, B. 10, 1479). $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + 6\text{Cl} = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O} + 4\text{HCl}$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Anthranol $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (s. Bd. II, S. 902) in CHCl_3 (GOLDMANN, B. 21, 1176). — Glänzende, monokline (Fock, B. 21, 1177) Prismen. Schmelzp.: 132—133°. Ziemlich schwer löslich in Aether und Ligroin, sehr leicht in CHCl_3 , CS_2 und Benzol. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sehr leicht in HCl und Anthrachinon und ebenso beim Erhitzen mit Alkohol. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 150—160° entsteht ein sehr beständiger Körper ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4$?), der bei 203—204° schmilzt, und dessen Lösung in Ligroin blau fluorescirt.

3-Chloranthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$. B. Bei 10 Minuten langem Erhitzen von 1 Thl. Chlor-o-Benzoylbenzoesäure mit 20 Thln. Vitriolöl auf 160—170° (RÉE, A. 233, 240). — Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Schwer löslich in kaltem Benzol.

Dichloranthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$. a. 1, 2-(α) Dichloranthrachinon $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$. B. Bei der Oxydation von 1, 2-Dichloranthracen $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4$ durch CrO_3 und Eisessig (KIRCHER, A. 238, 348). — Nadelchen. Schmelzp.: 161°. Wird, aus der Lösung in CHCl_3 , durch Alkohol gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit NaOH, Alizarin.

b. β -Dichloranthrachinon. B. Durch Behandeln von α -Tetrachloranthracen mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE, LIEBERMANN, A. Spl. 7, 290). Durch Erhitzen von Anthrachinon mit SbCl_5 auf 100° (DIEHL, B. 11, 179). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205° (HAMMERSCHLAG, B. 19, 1109). Ziemlich schwer löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Gibt, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin.

Trichloranthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$. D. Durch Erhitzen von Anthrachinon mit SbCl_5 auf 180° (DIEHL, B. 11, 180). — Krystalle. Schmelzp.: 284—290°. Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Nadeln. Löslich in Eisessig, CHCl_3 und Toluol, schwer in siedendem Benzol. Gibt, beim Erhitzen mit Natron auf 209°, Purpurin(?).

Tetrachloranthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$. a. α -Tetrachloranthrachinon $\text{C}_6\text{Cl}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$. B. Bei 5 Minuten langem Erhitzen von o-Benzoyltetrachlorbenzoesäure mit 20 Thln. Vitriolöl auf 200° (KIRCHER, A. 238, 344). $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{Cl}_4\text{CO}_2\text{H} = \text{C}_{14}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Man lässt die Masse an der Luft zerfließen und wäscht sie dann mit Wasser, löst in CHCl_3 oder Benzol und fällt mit Alkohol. — Goldgelbe Nadelchen. Schmelzp.: 191°. Nicht sublimirbar. Kaum löslich in Alkohol und Aether, schwer in Eisessig, sehr leicht in Benzol und CHCl_3 . Liefert, beim Erhitzen mit festem Aetznatron, Phthalsäure und, mit rauchender Salpetersäure bei 140°, Tetrachlorphthalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht leicht Anthracen. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak wird Dichloranthracen gebildet.

b. Tetrachloranthrachinon. B. Beim Erhitzen von β -Dichloranthrachinon mit (6 Thln.) SbCl_5 auf 200—220°; beim Kochen von Hexachloranthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Nadeln. Schmelzp.: 320—330°. Leicht löslich in Toluol, CS_2 , CHCl_3 und in siedendem Eisessig. Wird von heissem alkoholischen Kali nicht angegriffen.

Pentachloranthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{Cl}_5\text{O}_2$. D. Durch Erhitzen von β -Dichloranthrachinon mit (7—8 Thln.) SbCl_5 auf 250°; durch Behandeln von Heptachloranthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in CS_2 , CHCl_3 , Ligroin und Nitrobenzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit SbCl_5 auf 260—270°, in CO_2 , CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 .

Perchloranthrachinon $\text{C}_{14}\text{Cl}_6\text{O}_2$. B. Beim Glühen von tetrachlorphthalsäurem Calcium (KIRCHER, B. 17, 1170). — Wird aus der Lösung in CHCl_3 , CS_2 oder Benzol, durch Alkohol, in haarfeinen Nadelchen gefällt. Erweicht bei 210° und ist bei 235° ganz flüssig.

Anthrachinonbromid $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CBr}_2 \\ \diagup \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$. B. Beim Versetzen einer Lösung von Anthranol $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ in CS_2 mit (2 Mol.) Brom (GOLDMANN, B. 20, 2436). —

Große, monokline (Fock, *B.* 21, 1177) Krystalle. Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Alkalien. Geht, durch Kochen mit Eisessig, glatt in Anthrachinon über.

Bromanthrachinon $C_{14}H_7BrO_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_3Br$. a. 1-Bromanthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von Brom-*o*-Benzoylbenzoesäure mit (36 Thln.) Vitriolöl auf 180° (PECHMANN, *B.* 12, 2127). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 188°. Sublimiert leicht. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 1-Oxyanthrachinon.

b. 2-Bromanthrachinon. *B.* Beim Behandeln von Tribromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 290). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°. Sublimiert unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol, ziemlich reichlich in heißem Benzol, kaum in kaltem. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin.

Dibromanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_2$. a. α -Dibromanthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Brom (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 289). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Anthrachinon mit $1\frac{1}{2}$ –2 Thln. Brom und etwas Jod, im Rohr, auf 160°. Das mit Natron gewaschene Produkt wird aus Eisessig umkrystallisiert (DIEHL, *B.* 11, 181). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 236,5° (DIEHL); 145° (PERKIN. *Soc.* 37, 555). Destilliert fast unzersetzt. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform. Kali wirkt erst bei 200° ein und erzeugt dann Alizarin, neben Anthrapurpurin und etwas Flavopurpurin.

b. 1,2(?) β -Dibromanthrachinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2Br_2$. *B.* Bei der Oxydation von Tetrabromanthracen mit $K_2Cr_2O_7$ und Salpetersäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 289) oder besser mit CrO_3 und viel Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 37, 555). Bei der Oxydation von Dichlordibromanthracen (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1107). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 174–175° (P.); 265° (HAMMERSCHLAG). Destilliert unter geringer Zersetzung. Etwas schwerer löslich als α -Dibromanthrachinon. Gibt, beim Erhitzen mit Kali auf 250°, nur Alizarin.

Tribromanthrachinon $C_{14}H_5Br_3O_2$. a. Aus (α -)Dibromanthrachinon. *D.* Durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Brom und etwas Jod auf 250° oder durch Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod auf 275° (DIEHL). — Kleine, schuppige Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Ligroin und in heißem Benzol, wenig in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 140°, Dibromoxyanthrachinon, bei 180° Bromalizarin und bei 200° Purpurin (DIEHL, *B.* 11, 183, 190).

b. Aus (β -)Pentabromanthracen. *D.* Durch Behandeln von Pentabromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (HAMMERSCHLAG, *B.* 10, 1213). — Sublimiert in breiten Nadeln. Schmelzp.: 365°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in CS_2 , $CHCl_3$, Benzol, ziemlich leicht in Xylol.

Tetrabromanthrachinon $C_{14}H_4Br_4O_2$. a. Aus Anthrachinon. *B.* Durch Erhitzen von α -Tribromanthrachinon (Schmelzp.: 186°) mit Brom auf 320° oder durch Behandeln von Hexabromanthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL, *B.* 11, 182). — Gelbe Schuppen (aus Toluol). Schmelzp.: 295–300°. Leicht löslich in Toluol, $CHCl_3$, CS_2 und Nitrobenzol. Liefert, beim Erhitzen mit Natron auf 210°, ein Trioxyanthrachinon.

b. Aus Dichlortetrabromanthracen und Hexabromanthracen. Nach HAMMERSCHLAG (*B.* 10, 1213), soll bei der Oxydation von Hexabromanthracen oder Dichlortetrabromanthracen (*B.* 19, 1107) mit CrO_3 und Essigsäure ein Tetrabromanthrachinon entstehen, das bei 370° noch nicht schmilzt, in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus CS_2 in kleinen, gelben Nadeln krystallisiert. Beim Schmelzen mit Natron soll es Alizarin liefern.

Pentabromanthrachinon $C_{14}H_3Br_5O_2$. *D.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod auf 350° oder besser durch Behandeln von Heptabromanthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimiert, ohne zu schmelzen, in gelben Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 , Ligroin, sehr wenig in siedendem Toluol. Liefert, beim Erhitzen mit Aetzkali auf 200°, Tetrabromoxy- und Tribromdioxyanthrachinon, bei 240–250° Tribromdioxy- und Dibromtrioxyanthrachinon (DIEHL, *B.* 11, 187).

Isonitrosoanthrachinon, Anthrachinonoxim $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(N.OH) \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$.

B. Beim Erhitzen von Anthrachinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 180° (GOLDSCHMIDT, *B.* 16, 2179). Man verdunstet die filtrirte Lösung etwas, wobei Anthrachinon auskrystallisiert, dampft dann weiter ein und krystallisiert das Ausgeschiedene wiederholt aus Weingeist um. — Hellgelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 224° (SCHUNCK, MARCILEWSKI, *B.* 27, 2125). Beginnt über 200° zu sublimieren. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Methyläther $C_{15}H_{11}NO_2 = C_{14}H_8O.N.OCH_3$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von Anthrachinonoxim mit Natronlauge und CH_3J (SCHUNCK, MARCILEWSKI, *Soc.* 69, 73). —

Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Aether. Beim Erhitzen mit HJ entsteht CH_3J .

Aethyläther $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O.N.O.C}_2\text{H}_5$. Schmelzp.: 97° (SCH., M.).

Benzyläther $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O.N.O.CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Schmelzp.: 82° (SCH., M.).

Nitroanthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8(\text{NO}_2)$. a. 1-(o-)Nitroanthrachinon. — B. Beim Behandeln von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure (RÜMER, B. 15, 1787). — D. Man versetzt die Lösung von 10 g Anthrachinon in Vitriolöl mit 4,5 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,48), lässt 1–2 Tage stehen und fällt dann mit Wasser. Den Niederschlag schüttelt man wiederholt mit Aether, wobei Dinitroanthrachinon ungelöst bleibt. Die ätherische Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation abdestillirt, wobei o-Nitroanthrachinon auskrystallisirt, während ein anderer Körper gelöst bleibt (R.). Das Nitroanthrachinon wird aus Alkohol umkrystallisirt. LIEBERMANN (B. 16, 54) erwärmt 1 Thl. Anthrachinon mit 6 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,22) 1 Stunde lang auf 100°. — Glänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 220°. Sublimirt in gelben, sägeförmigen Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in CHCl_3 und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erhitzen rothgelb und lässt, auf Zusatz von Wasser, einen rothvioletten, in Alkohol mit Purpurfarbe löslichen Niederschlag fallen. Liefert, bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder mit Zinnoxydulalkali, o-Aminoanthrachinon.

b. α -Nitroanthrachinon. B. Beim Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48–1,50) (PETERSEN, BOETTGER, A. 166, 147). Durch Auflösen von Dibromanthracen in kaltgehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, B. 14, 978). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Sublimirt leicht. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, CHCl_3 , Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Anthrachinon und Anthracen. Wird von Natriumamalgam oder KHS zu Aminoanthrachinon reducirt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200° entsteht eine Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ (s. u.).

Iminohydroxylanthrachinon (?) $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})\text{O}_2\text{.NH.NH.C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})\text{O}_2$. B. Beim Erhitzen von α -Nitroanthrachinon mit (12–16 Thln.) Vitriolöl auf 200° (PETERSEN, BOETTGER). — Pfirsichblüthrothes Pulver; sublimirt in rosarothem, feinen Nadeln, die bei 240° schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 , Benzol und Eisessig. Löst sich in Kali mit rothvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung entweicht NH_3 .

Dinitroanthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_{14}\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$. a. α -Dinitroanthrachinon. B. Beim Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 16 Thln. eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und Vitriolöl (BOETTGER, PETERSEN, A. 160, 147); bei längerem Kochen von Anthrachinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BOETTGER, PETERSEN, A. 166, 154). — Blassgelbe, mikroskopische, monokline Krystalle (aus CHCl_3). Backt bei 252° zusammen; Schmelzp.: 256–260° (SCHMIDT, J. pr. [2] 9, 263). Sublimirt, in höherer Temperatur, unter starker Verkohlung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas mehr in CHCl_3 . Wird von konc. Kalilauge nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit (10 Thln.) wässrigem Ammoniak (auf 195°) entsteht wesentlich α -Diaminoanthrachinon und daneben ein nur in Vitriolöl löslicher und (in kleiner Menge) ein in Baryt löslicher Körper. Zinkstaub wirkt, in Gegenwart von NH_3 , heftig ein und bildet erst Diaminoanthrachinon und dann Diaminohydroanthrachinon (?) (PERGER, J. pr. [2] 19, 211). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Diiminodioxyanthrachinon (BOETTGER, PETERSEN). Nach LIEBERMANN und HAGEN (B. 15, 1801) erhält man, bei raschem Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit (15 Thln.) Vitriolöl auf 200°, bis eine lebhaftere Reaction eintritt, ein Gemenge von Aminoerythroxyanthrachinon und Aminopurpuroxyanthrin (vgl. LIEBERMANN, B. 16, 55).

Diiminodioxyanthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$. B. Beim Erhitzen von 1 Thl. α -Dinitroanthrachinon mit 16–18 Thln. Vitriolöl auf 200° (BOETTGER, PETERSEN, A. 160, 155). — Dunkelviolette, körnige Aggregate (aus Alkohol). Lässt sich durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in Nadeln erhalten (LIEBERMANN, B. 4, 231). Verkohlt beim Erhitzen zum größten Theile und liefert wenig eines violetten Sublimates. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, CHCl_3 , schwerer in Benzol mit pfirsichblüthrother Farbe. Löslich in Alkalien.

b. β -Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE'S Reagenz). B. Beim Behandeln von Anthracen mit verd. Salpetersäure (FRITZSCHE, Z. 1869, 114; vgl. ANDERSON, A. 122, 302). — D. In ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 500 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38 bis 1,40) und 250 ccm Wasser trägt man 15 g Anthracen ein, schüttelt, bis alles Anthracen

in eine flockige Masse verwandelt ist, und kocht dann, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Man filtrirt siedend heiß und löst je 1 g des Niederschlages in 11 kochenden Alkohols (von 95 %). Aus der noch warmen Lösung scheidet sich Dinitroanthrachinon ab (FRITZSCHE). — Zur Reindarstellung eignet sich die Verbindung von Chrysen zu Dinitroanthrachinon. Man kocht dieselbe mit Eisessig und CrO_3 , wobei das Chrysen zu Phthalsäure oxydirt wird, das Dinitroanthrachinon aber unangegriffen bleibt (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 263). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 280°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 , $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt in nahezu farblosen Blättchen. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl, einen Körper $C_{14}H_8N_2O_4$. Zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Verbindungen einzugehen, welche durch Farbe und Krystallform so charakterisirt sind, dass durch die Bildung dieser Verbindungen viele Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit erkannt werden können (FRITZSCHE). Wird von $SnCl_2$ und Kalilauge in indifferentes Diaminoanthrachinon übergeführt, mit Sn und HCl entsteht aber ein anderer, basischer Körper (SCHMIDT).

Dinitroanthrachinonstilben $C_{14}H_{12}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Orangerothe Blättchen (FRITZSCHE).

Dinitroanthrachinonantracen $C_{14}H_{10}.C_{14}H_6(N_2O_2)_2O_2$. *D.* Durch Auflösen von 9 Thln. Anthracen und 10 Thln. Dinitroanthrachinon in 100 Thln. kochendem Toluol (FRITZSCHE). — Violette, rhombische Blättchen.

Dinitroanthrachinonchrysen $C_{18}H_{12}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. *D.* Man setzt zur filtrirten Lösung von 40–50 g rohem (chrysenhaltigem) Anthracen in 5 l Alkohol (von 95 %) 30 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und erhitzt im Wasserbade. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol ausgekocht (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 250; vgl. BOLLEY, *Tuchschnid.*, B. 3, 811). — Sehr feine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 294°. Löst sich, sogar bei Siedehitze, äußerst wenig in Alkohol, Aether, CS_2 , $CHCl_3$ und Benzol, etwas leichter in siedendem Eisessig. Löst sich in Vitriolöl beim Erwärmen; durch Wasser wird, aus der Lösung, nur Dinitroanthrachinon gefällt, weil das Chrysen, als Sulfonsäure, in Lösung bleibt. Aus der Lösung in rauchender Salpetersäure scheidet sich Dinitroanthrachinon aus. Hinterlässt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, Chrysen, indem Diaminoanthrachinon in Lösung geht.

Verbindung $C_{14}H_8N_2O_4$. *B.* Beim Erhitzen von β -Dinitroanthrachinon mit Vitriolöl auf 200° (SCHMIDT). — Schwarzes, glänzendes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure mit carmoisinrother Farbe; leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

c. 1,5-Dinitroanthrachinon. *B.* Beim Behandeln von Anthrachinon oder 1-Nitroanthrachinon mit Salpeterschwefelsäure (RÖMER, *B.* 16, 363). — *D.* Man versetzt die Lösung von 10 g Anthrachinon in Vitriolöl mit 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48), lässt einige Tage stehen, fällt dann mit Wasser und kocht den Niederschlag 5–6 mal mit viel Alkohol aus, um Beimengungen zu entfernen. Das Auskochen ist so oft zu wiederholen, bis eine Probe des Rückstandes sich in Zinnoxidkalki mit rein blauer Farbe löst (RÖMER, *B.* 16, 366). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr schwer löslich in Eisessig und Vitriolöl, schwer in Xylol, leicht in kochendem Benzol. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Wird von Zinnoxidkalki zu 1,5-Diaminoanthrachinon reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl, vier Farbstoffe (s. u.).

Oxim $C_{14}H_7N_3O_6 = NO_2.C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ C(N.OH) \end{array} \right\rangle C_6H_3.NO_2$. Lange, rosafarbene Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 253° (LIST, *B.* 26, 2457).

Farbstoffe aus 1,5-Dinitroanthrachinon. Beim Erhitzen von 1 Thl. 1,5-Dinitroanthrachinon mit 15 Thln. Vitriolöl auf 200°, bis eine lebhaftere Reaktion erfolgt, entstehen vier Farbstoffe (LIFSCHITZ, *B.* 17, 893). Dieselben lösen sich alle unzersetzt in Vitriolöl und in Alkalien. Sie sublimiren, unter theilweiser Zersetzung, in rothen bis blauvioletten Krystallen und geben, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Versetzt man eine Lösung der Farbstoffe in möglichst wenig Vitriolöl, unter gelindem Erwärmen, mit festem Kaliumnitrit, bis die Lösung braunroth geworden ist, trägt dann die erkaltete Masse vorsichtig in viel absoluten Alkohol ein und kocht, so gehen alle Farbstoffe quantitativ in Dioxyanthrachinon über. Zur Trennung der Farbstoffe fällt man die Lösung des Rohproduktes in Vitriolöl mit Wasser und kocht den feuchten Niederschlag 2–3 mal mit 2procentiger Kalilauge aus. Hierbei bleibt der Farbstoff 2a ungelöst. Aus der filtrirten Lösung krystallisiren, beim Erkalten, die Kalisalze der Farbstoffe 2a und 2b. Die Mutterlauge von diesen Salzen fällt man mit HCl und kocht den Niederschlag wiederholt mit kleinen

Mengen Alkohol aus, filtrirt aber die alkoholische Lösung erst nach dem Erkalten. Dann befindet sich der Farbstoff 1b auf dem Filter, und der Farbstoff 1a in Lösung.

a. **Farbstoff 1a** $C_{28}H_{17}N_8O_9 = C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH_2).O.C_{14}H_3O_2(OH)_2(NH_2)_2$ (?) (L., B. 17, 894). Kleine, dunkelbraune Nadeln mit metallgrünem Glanze (aus verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem mit fuchsinrother Farbe. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. Leicht löslich in Alkalien mit tiefblauvioletter Farbe. Liefert, mit salpetriger Säure, m-Benzdioxyanthrachinon und Isochryszin $C_{14}H_8O_4$.

b. **Farbstoff 1b** $C_{28}H_{17}N_8O_{13} = C_{14}H_2O_2(OH)_4(NH_2)_2.O.C_{14}H_2O_3(OH)_3.NH_2$ (?) (L., B. 17, 894). Dunkelbraunes Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Bildet rothviolette Dämpfe, die sich zu kleinen, braunen Nadeln condensiren. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether und Benzol mit rothvioletter Farbe und gelber Fluorescenz. Die Lösung in Vitriolöl ist tiefblauviolett, fluorescirt bräunlichroth und zeigt ein Absorptionsspektrum, das aus zwei tiefdunklen, breiten Bändern in Gelb und Grün und einer feinen Linie im Roth besteht (charakteristischer Unterschied vom Farbstoff 1a). Löslich in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol, Isochryszin.

c. **Farbstoff 2a** $C_{28}H_{18}N_4O_7 = O[C_{14}H_4O_2(OH).(NH_2)_2]_2$ (O: $NH_2:NH_2:OH = 1:4:8:5$).
 D. Siehe oben. Das trockene Gemenge der Kaliumsalze wird bei 100° in Vitriolöl gelöst, die Lösung mit Wasser gefällt, aufgekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Den mit Wasser gewaschenen, noch feuchten Niederschlag behandelt man mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Benzol und Alkohol. Die Lösung wird verdunstet und aus dem Rückstande, durch nicht zu viel Alkohol, der Farbstoff 2b ausgezogen. Der ungelöst bleibende Farbstoff 2a wird so lange mit Aetheralkohol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr das Absorptionsspektrum von 2b zeigt (L., B. 17, 895). — Kupferglänzende, braune Nadelchen (aus Benzol + Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol mit tiefblauer Farbe. Die Lösung zeigt zwei Absorptionsbänder bei d und D, die in stärkerer Verdünnung von je einer feinen Nebenlinie begleitet sind. Löst sich schwer in siedenden, verdünnten Alkalien und fällt beim Erkalten wieder aus. Bildet blaue Dämpfe, die sich zu feinen, kupferglänzenden Nadeln condensiren. Liefert, mit salpetriger Säure und Alkohol, Anthraufin.

d. **Farbstoff 2b** $C_{28}H_{17}N_8O_9$. Braunrothes Krystallpulver (aus Alkohol). Die rothen, fluorescirenden Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol zeigen zwei Absorptionsstreifen auf D, und zwischen D und E. Löst sich schwer in heissem, verdünnten Alkalien und fällt beim Erkalten wieder aus. Liefert mit salpetriger Säure Chryszin (?).

Bromnitroanthrachinon $C_{14}H_6BrNO_4 = C_{14}H_6Br(NO_2)O_2$. B. Bei längerem Kochen von 1 Thl. Tetrabromanthracen mit 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, B. 14, 980). — Feine Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 261° . Sublimirbar. Wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) zu α -Aminoanthrachinon reducirt.

Bromdinitroanthrachinon $C_{14}H_5BrN_2O_6 = C_{14}H_5Br(NO_2)_2O_2$. B. Beim Eintragen von Tribromanthracen in ein Gemisch von 2 Thln. rauchender Schwefelsäure und 3 Thln. rauchender Salpetersäure (CLAUS, DIERNFELLNER, B. 14, 1333). Die Lösung wird längere Zeit gekocht, dann in Wasser gegossen und der Niederschlag wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 213° . Nicht sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, C_6H_6 und Eisessig, weniger in Aether und Alkohol.

Dibromnitroanthrachinon $C_{14}H_5Br_2NO_4 = C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$. B. Bei kurzem Kochen von Tetrabromanthracen mit concentrirter Salpetersäure, ehe noch Alles gelöst ist (CLAUS, DIERNFELLNER, B. 14, 1334; vgl. B. 14, 980). — Sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Schmelzp.: 245° . Wenig löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in heissem Eisessig. Wird von Natriumamalgam quantitativ in α -Aminoanthrachinon übergeführt, mit $SnCl_2$ entsteht aber Dibromaminoanthrachinon. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Brom aus, und es entsteht ein phenolartiger Körper. Mit alkoholischem Ammoniak wird Tetra-bromtetraiminoazoanthracen gebildet.

Tetrabromtetraiminoazoanthracen $C_{28}H_{14}Br_4N_6 = C_6H_4(C.NH_2).C_6HBr_2.N:N.C_6HBr_2(C.NH_2).C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von Dibromnitroanthrachinon mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (CLAUS, DIERNFELLNER, B. 14, 1335). — Sublimirt in hellrothen Nadeln. Schmelzp.: 233° . Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Dibromdinitroanthrachinon $C_{14}H_4Br_2N_2O_6 = C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2O_2$. B. Bei längerem Kochen von (1 Thl.) Tetrabromanthracen mit (10 Thln.) Salpeterschwefelsäure (2 Thle. rauchende Schwefelsäure, 3 Thle. rauchende Salpetersäure) (CLAUS, DIERNFELLNER). —

Kleine gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 239° . Nicht sublimierbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether etwas leichter in $CHCl_3$ und C_6H_6 . Wird von Natriumamalgam schliesslich in α -Diaminoanthrachinon übergeführt. Mit $SnCl_2$ entsteht ein (aus Eisessig) in rothen Nadeln krystallisirender Körper (Dibromnitroaminoanthrachinon?), der von Natriumamalgam in α -Diaminoanthrachinon umgewandelt wird. Dibromdinitroanthrachinon giebt an Alkalien leicht Brom ab.

Tetrabromdinitroanthrachinon $C_{14}H_2Br_4N_2O_6 = C_{14}H_2Br_4(NO_2)_2O_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Tetrabromanthracenbromid mit 15–20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 981). Daneben entsteht eine geringe Menge eines in Alkohol schwer löslichen Körpers. — Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 105° . Löslich in Aether, Benzol, Eisessig und leicht in Alkohol. Nicht sublimierbar. Wird von Natriumamalgam und Alkohol zu α -Diaminoanthrachinon reducirt.

Aminoanthrachinon $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_3.NH_2$. *a.* 1-(*o*-)Aminoanthrachinon. *B.* Beim Erwärmen von 1-Nitroanthrachinon mit einer Lösung von $SnCl_2$ in Natron (RÖMER, *B.* 15, 1790). — Glänzende, rubinrothe, irisirende Nadeln (aus verdünnter Salzsäure oder wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 241° . Sublimirt unzersetzt in tiefrothen Nadeln. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Ziemlich leicht löslich in concentrirter HCl ; aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sich, beim Erkalten, das salzsaure Salz in fast weissen Nadeln ab. Durch Wasser wird aus der Lösung das freie Aminoanthrachinon gefällt. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, Erythrooxyanthrachinon.

Acetylderivat $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{14}H_7O_2.NH(C_2H_3O)$. *D.* Aus Aminoanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (RÖMER). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202° . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kalter Salzsäure, löslich in Aether.

b. α -Aminoanthrachinon. *D.* Durch Erwärmen von α -Nitroanthrachinon mit einer wässrigen Lösung von KHS (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 149); aus α -Nitroanthrachinon und Natriumamalgam (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 979). — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 256° . Sublimirt in rothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Nur spurenweise löslich in kochender, rauchender Salzsäure.

α -Diazoanthrachinonnitrat $C_{14}H_7N_3O_5 = C_{14}H_7N_2O_2.NO_3$. *B.* Beim Durchleiten von salpetriger Säure durch eine Lösung von α -Aminoanthrachinon in absolutem Aether (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 150). — Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in 2-Oxyanthrachinon, Stickstoff und Salpetersäure.

c. 2-(*m*-)Aminoanthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von je 2 g anthrachinon-2-sulfonsaurem Ammoniak mit 25 cem Ammoniak (von 25%) auf 190° (PERGER, *B.* 12, 1567; vgl. BURCART, *B.* 12, 1418; *Bl.* 33, 264). Das Acetylderivat entsteht beim Kochen von Acetyl-anthramin $C_{14}H_9.NH(C_2H_3O)$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 61). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 302° . Sublimirt in kleinen, rothen Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Aether, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol. Die Lösungen fluoresciren nicht. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von 2-Aminoanthrachinon scheiden sich braungelbe Flocken aus, die beim Erwärmen mit Alkohol gelb werden, bei 238 – 240° schmelzen und, beim Kochen mit Aethylnitrit, Anthrachinon liefern. Von kochendem Wasser wird der gelbe Körper in 2-Oxyanthrachinon übergeführt. Beim Behandeln von Aminoanthrachinon mit HJ (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor entsteht Anthramin $C_{14}H_9.NH_2$ und eine andere Base, die sich leicht und ohne Fluorescenz in Alkohol löst und auch in Kalilauge löslich ist (Unterschied von Anthramin). Diese Base geht, bei weiterem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Anthramin über (H. RÖMER, *B.* 15, 224). Auch beim Glühen von 2-Aminoanthrachinon mit Zinkstaub entsteht Anthramin (?) (BURCART). Liefert mit HCl und H_2SO_4 krystallisirte Salze, die aber durch Wasser völlig zerlegt werden. — $C_{14}H_9NO_2.HCl$. Fast weisse, kleine Nadeln (RÖMER, *B.* 15, 1792).

Acetylderivat $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{14}H_7O_2.NH(C_2H_3O)$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 257° (PERGER). Scheidet sich aus essigsaurer Lösung, wahrscheinlich als Essigsäureverbindung, in farblosen Nadeln ab, die bei 120° gelb werden und dann bei 263° schmelzen (LIEBERMANN). Nicht sublimierbar. Löslich in Alkohol und Aether.

Diaminoanthrachinon $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$. *a.* α -Diaminoanthrachinon, Anthraceenorange. *B.* Beim Erhitzen von α -Dinitroanthrachinon mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf 195° (J. FISCHER, *J. pr.* [2] 19, 211). — *D.* Durch Behandeln von α -Dinitroanthrachinon mit $NaHS$, Sn und HCl , oder mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 148). — Kleine, rothe Krystalle (aus Aether).

Sublimirt in feinen, granatähnlichen Nadeln mit grünem Flächenschein. Schmelzp.: 236°. Sehr wenig löslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol, Aether und Aceton, etwas mehr in Essigäther, ziemlich leicht in CHCl_3 und Benzol, weniger in CS_2 . Liefert, beim Behandeln mit Alkohol und salpetriger Säure, Anthrachinon, und, beim Behandeln mit Aether und salpetriger Säure, eine Azoverbindung $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin (BOETTGER, PETERSEN, A. 160, 150); nach LIEBERMANN (B. 4, 231 u. 779) entsteht, in der Kalischmelze, ein vom Alizarin verschiedener Körper. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$. Dinitrosoaminoanthrachinon oder Dioximinoanthrachinon?. B. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von α -Diaminoanthrachinon in Aether (BOETTGER, PETERSEN, A. 160, 151). — Bräunlichviolettes Pulver. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Weingeist.

Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$. B. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von α -Diaminoanthrachinon in Chloroform (BOETTGER, PETERSEN). — Brauner Niederschlag; fast unlöslich in Wasser, in Weingeist zum Theil löslich. Leicht veränderlich; entwickelt, beim Stehen, salpetrige Dämpfe.

b. β -Diaminoanthrachinon. D. Durch Kochen von β -Dinitroanthrachinon mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür (SCHMIDT, J. pr. [2] 9, 266). — Rothbraunes Pulver; sublimirt in langen, dunkelrothen Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Wenig löslich in Wasser, löst sich reichlich in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol mit rother Farbe. Löst sich in konzentrirten Säuren und wird, aus diesen Lösungen, durch Wasser unverändert gefällt.

c. 1,2-Diaminoanthrachinon $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$. B. Bei 7stündigem Erhitzen von 20 g Alizarin mit 160 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) auf 170° (PERGER, J. pr. [2] 18, 133). $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OH})_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Blaue, dem Indigo ähnliche, kupferglänzende Masse. Fängt bei 130° an sich zu zersetzen; verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu sublimiren. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kali, in NH_3 und Aminoxyanthrachinon. Liefert, mit salpetriger Säure, 1-Oxyanthrachinon. Bildet mit Salzsäure eine in braunrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die, schon durch Wasser, in ihre Komponenten zerlegt wird.

d. 1,5-Diaminoanthrachinon. B. Beim Erwärmen von 1,5-Dinitroanthrachinon mit Zinnoxidkalkilösung (RÖMER, B. 16, 366). — Glänzende, tiefrothe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt in metallglänzenden, tiefrothen Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, Aether, Aceton, CHCl_3 und Benzol. Löslich in Vitriolöl und konzentrirter Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar. Geht, durch Behandeln mit salpetriger Säure, in Anthrarufin über.

Diacetylderivat $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. D. Durch Kochen von Diaminoanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (RÖMER). — Rothgelbe Nadeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, unlöslich in kalter Salzsäure. Wird durch Kochen mit Salzsäure leicht verseift, sehr schwer durch Kalilauge.

Dibromaminoanthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_5\text{Br}_2(\text{NH}_2)\text{O}_2$. B. Beim Zusammenreiben von Dibromnitroanthrachinon mit konzentrirter Zinchlorürlösung (CLAUS, DIERNFELLNER, B. 14, 1334). — Sublimirt in rothen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 169–170°. Sehr wenig löslich in CHCl_3 , C_6H_6 , Eisessig u. s. w., am besten noch in Aetheralkohol; unlöslich in verdünnten Säuren. Wird von Natriumamalgam glatt zu α -Aminoanthrachinon reducirt.

Anthrachinon-2-Sulfonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{SO}_5 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$. B. Entsteht, neben der Disulfonsäure, beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 2–3 Thln. Vitriolöl auf 250–260° (GRAEBE, LIEBERMANN, A. 160, 131). Beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (LIEBERMANN, B. 7, 805). Beim Behandeln von Diaminoanthrachinonsulfonsäure mit Aethylnitrit (PERGER, J. pr. [2] 19, 218). — Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der trockenen Destillation des Natriumsalzes entstehen Anthrachinon, 2-Oxyanthrachinon und ein Körper $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (S. 415) (A. und W. PERKIN, B. 18, 1723). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxyanthrachinon, dann Alizarin und daneben Benzoesäure, Protocatechusäure und p-Oxybenzoesäure (LIEBERMANN, DEHNST, B. 12, 1293, 1597). Geht, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Anthracensulfonsäure, Anthracenhydrür und Anthracenhydrürsulfonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{H}$ über. Wird, bei längerem Kochen mit Wasser und Natriumamalgam, zu Anthracensulfonsäure reducirt. Diese Säure entsteht auch beim Er-

wärmen von Anthrachinonsulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak. Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 190° , Aminoanthrachinon.

Salze: GRAEBE, LIEBERMANN; LIEBERMANN, *A.* 212, 44. — $Na.C_{14}H_7SO_5 + H_2O$. Blättchen; in kaltem Wasser sehr wenig löslich (L.), unlöslich in Natronlauge und in Alkohol. — $Ca.A_2 + 2H_2O$ (L.). — $Ba.A_2 + H_2O$. Sehr kleine Blättchen. Löst sich sehr schwer in Wasser. — $Pb.A_2$ (bei 140°). Krystalle; schwer löslich in Wasser (PEROER). — $Pb(C_{14}H_7SO_5)_2 + 2C_{14}H_8SO_5$. Leicht löslich in heißem Wasser (STRUMPER, *B.* 16, 907).

Methylester $C_{15}H_{10}SO_5 = C_{14}H_7SO_4.OCH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und absol. Methylalkohol, in der Kälte (HEFFTER, *B.* 28, 2261). — Blättchen. Schmelzp.: 123° . Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroin.

Aethylester $C_{16}H_{12}SO_5 = C_{14}H_7SO_4.OC_2H_5$. Schmelzp.: 125° (HEFFTER).

Chlorid $C_{14}H_7SO_4.Cl$. Gelbliche Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 193° (HOUL, *B.* 13, 692). Fast unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in Toluol und Eisessig. Wird von kaltem Wasser nicht angegriffen. Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam (und Wasser), anthracenhydrärsulfonsaures Salz, neben wenig anthracen-sulfonsaurem Salz und Anthrachinon. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht fast nur Anthrachinon.

Amid $C_{14}H_9NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 261° (HOUL). Fast unlöslich in Alkohol, Toluol, $CHCl_3$, CS_2 .

Anilid $C_{20}H_{13}NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH(C_6H_5)$. Lange, braune Prismen. Schmelzp.: 193° (HOUL). Löslich in Alkohol und Eisessig.

Dimethylanilid $C_{22}H_{17}NSO_4 = C_{14}H_7O_2.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *D.* Durch Erwärmen des Chlorids $C_{14}H_7SO_4.Cl$ mit Dimethylanilin (HOUL). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 171° .

Verbindung $C_{28}H_{14}O_6 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO.C.CO.CH-O-C : CH.C.CO \\ CO.C.CH:CH \quad \quad \quad CH:CH.C.CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei der trockenen Destillation von anthrachinonsulfonsaurem Natrium (A. u. W. PERKIN, *B.* 18, 1724). Man behandelt das Destillat mit Barytwasser und zieht den erhaltenen Niederschlag wiederholt mit heißem Eisessig aus. Entsteht, neben Alizarin, beim Schmelzen der Verbindung $C_{28}H_{14}O_7$ (s. u.) mit Kali (A. u. W. PERKIN, *Soc.* 53, 836). — Orangefarbene, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° . Fast unlöslich in kochendem Alkohol, etwas löslicher in Eisessig, Toluol, Phenol und Anilin. Unlöslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit intensiv karminrother Farbe. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung des Körpers $C_{28}H_{14}O_7$. Rauchende Jodwasserstoffsäure erzeugt, schon in der Kälte, eine Verbindung $C_{28}H_{14}O_6$; beim Erhitzen mit HJ auf 160° entstehen Anthrachinon und Dihydroanthracen. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Liefert, mit CrO_3 und Essigsäure, den Körper $C_{14}H_6O_4$.

Verbindung $C_{28}H_{14}O_7 = \left[C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO.C.CO.CH- \\ CO.C.CH:CH \end{array} \right\rangle \right]_2 O$. *B.* Beim Auflösen der Verbindung $C_{28}H_{14}O_6$ in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (A. u. W. PERKIN, *Soc.* 53, 834). Man fällt, nach kurzem Stehen, mit Wasser. — Mikroskopische Nadeln (aus Anilin + Alkohol). Sehr schwer löslich in heißem Aceton, schwer in Benzol, leichter in Eisessig, leicht in heißem Anilin oder Nitrobenzol. Beim Kochen mit einer konzentrierten Lösung von Kali in Holzgeist entsteht eine olivengrüne Lösung, die sich, bei längerem Kochen, dunkel und dann, auf Zusatz von Wasser, violett färbt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Alizarin und der Körper $C_{28}H_{14}O_6$. Bei der Oxydation durch CrO_3 (und Eisessig) entsteht der Körper $C_{14}H_6O_4$.

Verbindung $C_{14}H_6O_4 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO.C.CO.CO \\ CO.C.CH:CH \end{array} \right\rangle$. *B.* Beim Eintragen von CrO_3 in eine heiße, eisessigsäure Lösung der Verbindung $C_{28}H_{14}O_6$ (A. u. W. PERKIN, *B.* 18, 1725). Ebenso aus der Verbindung $C_{28}H_{14}O_7$ mit CrO_3 und Eisessig (A. u. W. P., *Soc.* 53, 837). — Krystallpulver. Schmelzp.: $294-296^\circ$. Unlöslich in wässriger Kalilauge; beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine violette Lösung. Beim Erhitzen mit konc. Kalilauge auf 180° entstehen Alizarin und Anthrachinon. Liefert mit $H_2S_2O_7$ eine Sulfonsäure.

Sulfonsäure $C_{14}H_6SO_7$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. $C_{14}H_6O_4$ mit 3–4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 200° (A. u. W. PERKIN, *Soc.* 53, 841). Man fällt die Lösung durch das mehrfache Volumen Eisessig. — Krystalle. — $Na.C_{14}H_6SO_7$ (bei 100°). Krystalle. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Flavopurpurin.

Verbindung $C_{28}H_{14}O_5 = \left[C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO.C.CH:C- \\ CO.C.CH:CH \end{array} \right\rangle \right]_2 O$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Gemisch aus $C_{28}H_{14}O_7$ und Eisessig (*A. u. W. PERKIN, Soc. 53, 838*). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Gelbes Krystallpulver (aus Anilin + Alkohol). Unlöslich in wässriger Kalilauge, löslich in einer heißen, konzentrierten Lösung von Kali in Holzgeist.

Anthrachinondisulfonsäuren $C_{14}H_6O_3(SO_3H)_2$. *a.* 1,5-(*q*-)Anthrachinondisulfonsäure. *D.* Durch Oxydation von β -Anthracendisulfonsäure (*LIEBERMANN, DEHNST*). — Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Anthrarufin, dann Oxychryszin und daneben *m*- und *o*-Oxybenzoësäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 5H_2O$. Ledergelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

b. μ -Säure. Ist 1,6-Säure (*A. 280, 35*).

c. (α -)2,6-Anthrachinondisulfonsäure. Geht, beim Schmelzen mit Kali, erst in Anthraflavinsäure und dann in Flavopurpurin über (*CARO, B. 9, 682*). Liefert, beim Kochen mit Zinkstaub und NH_3 , Anthracendisulfonsäure. Beim Erhitzen mit Natronkali auf 265° entstehen Protokatechusäure, *p*-Oxybenzoësäure, *m*-Oxybenzoësäure und 2,3-Dioxybenzoësäure (?) (*OFFERMANN, A. 280, 17*). Verhalten gegen H_2S u. s. w.: *CLAUS, SCHNEIDER, B. 16, 908*.

d. (β -)2,7-Anthrachinondisulfonsäure. Geht, beim Schmelzen mit Kali, erst in Isoanthraflavinsäure und dann in Anthrapurpurin über (*CARO*). Beim Erhitzen mit Natronkali auf 290° entstehen Benztrioxyanthrachinon, Protokatechusäure und *m*-Oxybenzoësäure (*OFFERMANN, A. 280, 24*). Das Natronsalz liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° , eine flockige Säure $C_{14}H_2(OH)(NH_2)O_3(SO_3H)$, die sich wenig in Wasser löst. Ihr Ammoniaksalz $NH_4.C_{14}H_6NSO_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt (aus schwachem Alkohol) in rothgelben, flachen Nadeln (*BOURCART, Bl. 33, 264*).

e. Anthrachinondisulfonsäure aus Anthrachinon. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 4–5 Thln. Vitriolöl auf 270 – 280° (*GRAEBE, LIEBERMANN, A. 160, 134*), neben Phtalsäure (*WEITH, BINDSCHEDLER, B. 7, 1106*). Beim Erwärmen von Dichlor- oder Dibromanthracen (*GRAEBE, LIEBERMANN, B. 3, 63*) oder von Dichloranthracendisulfonsäure, resp. Dibromanthracendisulfonsäure mit Vitriolöl (*PERKIN, A. 158, 323*). — Darstellung im Großen und Verarbeitung auf Alizarin u. s. w.: *KOPP, J. 1875, 1189*. Man erwärmt 1 Stunde lang gleiche Theile Anthrachinon und rauchende Schwefelsäure (mit 45% SO_3) auf 160° , verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Na_2CO_3 . Aus der Lösung krystallisirt zunächst anthrachinonmonosulfonsaures Natrium, dann Glaubersalz und zuletzt anthrachinondisulfonsaures Salz.

Aus Anthrachinon und Schwefelsäure werden α - und β -Anthrachinondisulfonsäure gebildet. Die von *GRAEBE* und *LIEBERMANN* untersuchten Salze sind mit dem rohen Säuregemenge dargestellt. Beim Schmelzen mit Kali liefert „Anthrachinondisulfonsäure“ (?) Alizarin. — $Ba.C_{14}H_6S_2O_8$ (bei 150°). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.A$ (bei 150). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

f. α -Anthrachinondisulfonsäure. *D.* Durch Kochen von α -anthracendisulfonsaurem Natrium mit roher Salpetersäure (*LIEBERMANN, DEHNST, B. 12, 1288*). — Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Chryszin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, dann Oxychryszin und daneben *m*-Oxybenzoësäure und Salicylsäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 4H_2O$. Schwefelgelbe Prismen, schwer löslich in Wasser. Krystallisirt unverändert aus konzentrierter Salpetersäure.

g. Anthrachinondisulfonsäure. Dem Isopurpurin entsprechend. Giebt, beim Erhitzen mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak auf 180° , Aminoxyanthrachinonsulfonsäure (*BOURCART, B. 12, 1419*).

Tetrachloranthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_4Cl_4S_2O_8 = C_{14}H_2Cl_4O_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlor-*o*-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H$ mit rauch. Schwefelsäure (*KIRCHER, A. 238, 349*). — Krystallisirt schwer. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Beim Schmelzen mit NaOH entsteht Phtalsäure. — $Ca.C_{14}H_2Cl_4S_2O_8$. Sehr leicht in Wasser lösliche Büschel. — $Ba.A$. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

Nitroanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_7NSO_6 = C_{14}H_6(NO_2)O_2.SO_3H$. Beim Erhitzen von anthrachinonsulfonsaurem Natrium mit einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Vitriolöl, bis zu völliger Lösung, entstehen zwei Sulfonsäuren. Auf Zusatz von Wasser wird die α -Säure gefällt; das Filtrat befreit man, durch Abdampfen, von der Salpetersäure und trennt dann, durch $BaCO_3$, die β -Sulfonsäure von der freien Schwefelsäure (*CLAUS, B. 15, 1514*). — Von Natriumamalgam werden die Sulfonsäuren zunächst in Aminoanthrachinonsulfonsäuren übergeführt. Kocht man hierbei, so scheidet

sich ein rother, unlöslicher Körper (Aminoanthrachinon?) aus, der bei 250° schmilzt. Bei anhaltendem Kochen der concentrirten Lösungen mit Natriumamalgam resultiren schliesslich NH_3 , Anthracensulfonsäure und Anthracenhydrürsulfonsäure. Zinnchlorür reducirt die Nitroanthrachinonsulfonsäuren zu Aminohydroanthrachinonsulfonsäuren (?). Schwefelwasserstoff ist auf die freien Nitrosulfonsäuren ohne Wirkung. Behandelt man aber die Bleisalze mit H_2S , so werden Aminoanthrachinonsulfonsäuren gebildet.

a. α -1-Nitroanthrachinon-2-Sulfonsäure. Kleine, gelbliche Blättchen (aus verdünnter Salpetersäure). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 255° . Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in kochendem. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200, Aminodioxanthrachinonsulfonsäure. Beim Austausch der Nitrogruppe gegen OH entsteht 1-Oxyanthrachinonsulfonsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin und dann Purpurin(?). — Starke Säure; treibt Salpetersäure aus ihren Salzen aus. Die wässrige Lösung der Säure röthet sich auf Zusatz von Alkalien. — $NH_4\cdot\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. — $Na\cdot\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in kochendem Wasser. — $K\cdot\bar{A}$. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser. — $Ca\cdot\bar{A}_2 + H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in heissem Wasser. — $Ba\cdot\bar{A}_2$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

Chlorid $C_{14}H_6NSO_6\cdot Cl$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 194° (CLAUS). Fast unlöslich in Alkohol und Aether; reichlich löslich in heissem Toluol und Eisessig. Wird von Wasser, erst beim Erhitzen im Rohr, zerlegt.

b. β -Säure. Undeutlich krystallinisches Pulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250° . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, kein Alizarin. Starke Säure. Die Salze sind in Wasser viel löslicher als jene der α -Säure. Die wässrige Lösung der Säure röthet sich auf Zusatz von Alkalien. — $Ba\cdot\bar{A}_2 + \frac{3}{2}H_2O$. Schwach gelbrothe Nadeln. — $Pb\cdot\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln.

α -Nitroanthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_7NS_2O_{10} = C_{14}H_5(NO_2)_2O_2(SO_3H)_2$. D. Man kocht 1 Thl. α -anthrachinondisulfonsaures Blei mit 6–8 Thln. eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, verdünnt dann mit Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung (CLAUS, SCHNEIDER, B. 16, 967). — Gelbe, langgestreckte Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 181 – 182° . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroin.

Aminoanthrachinonsulfonsäuren $C_{14}H_9NSO_5 = C_{14}H_6(NH_2)O_2\cdot SO_3H$.

a. α -1-Aminoanthrachinon-2-Sulfonsäure $C_{14}H_9NSO_5 + H_2O$. D. Man trägt in eine mäßig concentrirte Lösung von α -nitroanthrachinonsulfonsaurem Natrium Natriumamalgam ein, neutralisirt dann mit Essigsäure und dampft ein. Aus dem Rückstande entfernt man, durch absoluten Alkohol, Natriumacetat und zerlegt das ungelöste Sulfonsäuresalz durch verdünnte Mineralsäuren (CLAUS, B. 15, 1519). — Graues Pulver, das beim Kochen mit Wasser krystallinisch wird; ist im trockenen Zustande bronzefarben. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, ziemlich löslich in verdünnten Mineralsäuren und ziemlich reichlich in heissem Wasser. Wird bei 110° wasserfrei; zersetzt sich oberhalb 360° , ohne zu schmelzen. Die Salze sind intensiv roth gefärbt. — $Na\cdot\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Rothe Warzen, aus Nadeln bestehend (aus Weingeist). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca\cdot\bar{A}_2 + 5H_2O$. Rothe Nadeln. — $Ba\cdot\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Feine, rothe, glänzende Nadeln. — $Pb\cdot\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rothe, glanzlose Nadeln. — $Cu\cdot\bar{A}_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe, rothe Nadeln.

b. β -Säure $C_{14}H_9NSO_5 + H_2O$. B. Beim Behandeln von β -nitroanthrachinonsulfonsaurem Blei mit H_2S (CLAUS). — Rothbraunes Harz. Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol; unlöslich in Aether. — Die Salze sind in Wasser äusserst löslich. — $Ba\cdot\bar{A}_2$. Amorph.

α -Diaminoanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2SO_5 = C_{14}H_5(NH_2)_2O_2(SO_3H)$. B. Beim Auflösen von 1 Thl. α -Diaminoanthrachinon in 0,8–1 Thl. rauchender Schwefelsäure (mit 27–30% SO_3) und sofortiges Fällen der Lösung mit Wasser (PERGER, J. pr. [2] 19, 215). — Rothbraune, krystallinische Masse. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol; löslich in Alkohol und Essigäther, schwieriger in Essigsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin und wenig Isopurpurin. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in Anthrachinonsulfonsäure über. — $Ba(C_{14}H_9N_2SO_5)_2$. Braune Fällung. Löst sich in heissem Wasser und krystallisirt, beim Erkalten, in kleinen Krystallen. — Das Bleisalz ist viel löslicher als das Baryumsalz.

Diaminoanthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2S_2O_8 = C_{14}H_4(NH_2)_2O_2(SO_3H)_2$. B. Beim Lösen von 1 Thl. α -Diaminoanthrachinon in 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (PERGER). — Liefert mit Aethylnitrit eine Anthrachinondisulfonsäure, welche, beim Schmelzen mit Kali, Flavopurpurin bildet.

Oxyanthrachinon $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3(OH)$. Spektrum der Oxyanthrachinone: SCHMIDT, *B.* 21, 2527. a. 1-(o-)Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon. *B.* Entsteht, neben 2-Oxyanthrachinon, bei starkem Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (BAEYER, CARO, *B.* 7, 969). $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5OH = C_{14}H_8O_3 + H_2O$. Entsteht, neben 2-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen von *m*-Oxybenzoësäure mit Benzoësäure und Vitriolöl auf 180—200° (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 264). Beim Erhitzen von Erythrooxyanthrachinonsäure $C_{15}H_8O_5$ auf 270° (BIRUKOW, *B.* 20, 2438). Bei der Oxydation von Oxyhydroanthranol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ CH(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_3(OH)$ mit

Braunstein und Schwefelsäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 611; 11, 1611). Beim Behandeln von 1,2-Diaminoanthrachinon und von Amino-2-Oxyanthrachinon mit Aethylnitrit (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 147). Beim Erhitzen von β -Bromanthrachinon mit Kali auf 160° (PECHMANN, *B.* 12, 2128). Beim Behandeln von 1-Aminoanthrachinon mit salpetriger Säure (RÖMER, *B.* 15, 1793). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Sublimirt in orangerothen Nadeln. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Fast unlöslich in Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien, leicht löslich in Natronlauge. Löst sich in Alkohol, leicht in Benzol und Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Färbt nicht gebeizte Zeuge. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung, welche durch CO_2 zerlegt wird. — Absorptionsspektrum des in Vitriolöl gelösten 1-Oxyanthrachinons: PECHMANN.

Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2 \cdot C_{14}H_7O_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176 bis 179° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1804).

b. 2-(*m*-)Oxyanthrachinon. *V.* In der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1177). — *B.* Beim Schmelzen von Anthrachinonsulfonsäure oder von 2-Bromanthrachinon mit Kali, (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 141). Beim Behandeln von α -Aminoanthrachinon (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 151) oder 2-Aminoanthrachinon (PERGER, *B.* 12, 1569) mit salpetriger Säure. Das Acetat entsteht beim Behandeln von Anthrolacetat $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_3 \cdot OC_2H_3O$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 52).

Die Aether entstehen beim Oxydiren der Aether des Anthrols. Entsteht, neben 1-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Vitriolöl (CARO, BAEYER, *B.* 7, 969) oder von *m*-Oxybenzoësäure mit Benzoësäure und Vitriolöl auf 200° (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 263). Beim Behandeln von Alizarinamid $C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$ mit Aethylnitrit (LIEBERMANN, *A.* 183, 208); beim Behandeln von Alizarin mit alkalischer Zinnchlorürlösung (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* 8, 975). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. anthrachinonsulfonsaures Natrium 5—6 Stunden lang mit 5 Thln. 20-procentiger Natronlauge auf 160—165°, kocht die mit Wasser verdünnte Lösung mit Salzsäure, filtrirt und behandelt den Niederschlag mit Baryt, um Alizarin abzuscheiden. Die erkaltete Barytlösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag zweimal aus Alkohol umkrystallisirt (SIMON, *B.* 14, 464; LIEBERMANN, *A.* 212, 25). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 302°. Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt (LIEBERMANN, *A.* 183, 154). Löst sich leicht in NH_3 mit rothgelber Farbe und bildet mit Baryt ein leicht lösliches Salz (Unterschied und Trennung von 1-Oxyanthrachinon). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor werden Anthrol $C_{14}H_9OH$ und wenig Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$ gebildet. Liefert, beim Behandeln mit Ammoniak und Zinkstaub, Oxyanthranol $C_{14}H_{10}O_2$. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — Das Kaliumsalz ist in Alkohol löslich (Trennung des 2 Oxyanthrachinons von Alizarin) (WILLGERODT, *J.* 1875, 450). — $Ba(C_{14}H_7O_3)_2$ (bei 130°). *D.* Durch Auflösen von 2-Oxyanthrachinon in starkem Barytwasser (LIEBERMANN, *A.* 183, 156). — Krystallinisch, roth. In Wasser sehr leicht löslich. Zersetzt sich schon beim Auswaschen und vollständig beim Behandeln mit CO_2 . Nach GRAEBE und LIEBERMANN entsteht beim Kochen von Oxyanthrachinon mit $BaCO_3$ und Wasser ein gelbes Salz $Ba(C_{14}H_7O_3)_2 + H_2O$, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich in Alkohol nicht löst.

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_7O_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxyanthrachinon, Kali und Aethyljodid; bei der Oxydation von Anthroläthyläther mit CrO_3 und Eisessig (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1798; vgl. LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1168). — Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von kochendem, alkoholischem Kali nicht verändert. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 200° wird Oxyanthrachinon abgespalten.

Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7(C_2H_3O)_2$. Kleine, verfilzte, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (LIEBERMANN).

Dibromoxyanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_3 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2Br_2(OH)$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 1 Thl. Tetrabromphenolphthalein mit 20 Thln. Vitriolöl auf 150° (BAEYER, A. 202, 136). $(OH \cdot C_6H_2Br_2)_2 \cdot C \left\langle \begin{array}{c} C_6H_4 \\ O \end{array} \right\rangle CO = OH \cdot C_6H_2Br_2 + C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2Br_2(OH)$. — Feine, gelbliche Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelztp.: 207—208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit röthlichgelber Farbe, ohne Fluorescenz. Löslich in Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen braunrothen Niederschlag. Liefert, beim Erhitzen mit Natron auf 200°, Alizarin.

Acetat $C_{14}H_5Br_2(C_2H_3O)_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelztp.: 189—190° (BAEYER).

1-Nitro-2-Oxyanthrachinon $C_{14}H_7NO_5 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot OH$. **Aethyläther** $C_{16}H_{11}NO_5 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot OC_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer eisessigsäuren Lösung des Nitrosanthrons des Nitroanthroläthers $C_{16}H_{12}N_2O_6$ (s. Bd. II, S. 901) mit CrO_3 (LIEBERMANN, HAGEN, B. 15, 1794). — Nadelchen (aus Eisessig). Schmelztp.: 243°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, mäßig in heißem Eisessig. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

1,3-Dinitro-2-Oxyanthrachinon $C_{14}H_6N_2O_7 = C_{14}H_5(OH)(NO_2)_2O_2$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. 2-Oxyanthrachinon mit 15 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) auf 60—70° (SIMON, B. 14, 464). — Hellgelbe Nadeln. Schmelztp.: 268—270°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; leicht in Anilin mit braunrother Farbe. Wird, beim Kochen mit Natronlauge, in β -Nitroalizarin umgewandelt. Liefert, beim Kochen mit einer Lösung von NaHS, zwei Reduktionsprodukte, die sich durch Alkohol trennen lassen. Das darin leichter Lösliche wird von Alkalien mit blauer Farbe, das andere mit violetter Farbe gelöst. Die Salze krystallisiren meist in metallglänzenden Nadeln oder Blättchen. — $K \cdot C_{14}H_5N_2O_7$. Rothe Blättchen; wird beim Erwärmen tief karmoisinroth. Schwer löslich in Wasser. — $Mg(C_{14}H_5N_2O_7)_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu \cdot A_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche, ocherfarbene Nadeln. — $Ag \cdot A$. Rothe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{16}H_{10}N_2O_7 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_2 \cdot OC_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz mit Aethyljodid (SIMON, B. 15, 694). — Schwach gelbliche, feine Nadelchen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelztp.: 153°. Löst sich in Vitriolöl mit grünlichgelber Farbe. Scheidet, beim Behandeln mit concentrirter Natronlauge, Nitroalizarin ab.

Aminoxyanthrachinon $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2(NH_2)(OH)$. *a.* 2-Amino-1-Oxyanthrachinon, β -Alizarinamid. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Amino-2-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen von Alizarin mit wässrigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) auf 170—180° und beim Kochen von 1,2-Diaminoanthrachinon mit wässrigen Alkalien (PERGER, J. pr. [2] 18, 139). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 150° zu sublimiren. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkohol mit rothbrauner, in Aether mit gelbbrauner Farbe. Wenig löslich in NH_3 . Verändert sich nicht beim Kochen mit Kalilauge; erst beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250°. — Die Salze sind wenig löslich; das violettblaue Barytsalz ist in kaltem Wasser kaum löslich (Unterschied und Trennung des Amino-1-Oxyanthrachinons vom Amino-2-Oxyanthrachinon).

Acetat $C_{16}H_{11}NO_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O)NO_3$. *D.* Durch Erhitzen von Amino-o-Oxyanthrachinon mit Essigsäureanhydrid auf 120° (PERGER). — Kleine, braungelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 242°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schwer löslich in Kalilauge, mit rothvioletter Farbe. Giebt mit Barytwasser eine violettblaue, schwerlösliche Fällung.

b. 1-Amino-2-Oxyanthrachinon, α -Alizarinamid. *B.* Beim Erhitzen von Alizarin mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf 200° (LIEBERMANN, A. 183, 207). $C_{14}H_9O_4 + NH_3 = C_{14}H_9NO_3 + H_2O$. Die ammoniakalische Lösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag, durch wiederholtes Lösen in kaltem Barytwasser und Fällen mit HCl, gereinigt. Man krystallisirt schliesslich aus Alkohol um. Das Triacetylderivat entsteht bei der Oxydation von Triacetyl-1-Amino-2-Oxyanthracen, gelöst in Essigsäure, mit CrO_3 (LAGODZINSKI, B. 28, 1423). — Braune, metallgrün glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 250° (LIEBERMANN, HAGEN, B. 15, 1799). Löst sich in Alkohol mit brauner Farbe. Sehr beständig. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, nur langsam in NH_3 und Alizarin; dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250°. Löst sich in ätzenden und kohlen-säuren Alkalien, sowie in Barytwasser mit violetter Farbe. Liefert, beim Behandeln mit Aethylnitrit, 2-Oxyanthrachinon. — $Ba(C_{14}H_8NO_3)_2$. Unkrystallinisch, wird durch CO_2 zerlegt.

Aethyläther $C_{16}H_{13}NO_3 = C_{14}H_8NO_3 \cdot C_2H_5$. *D.* Beim Kochen von Nitro-2-Oxyanthrachinonäthyläther mit Eisessig und Zinn bis zu eintretender Rothfärbung der Lösung (LIEBERMANN, HAGEN, B. 15, 1796). — Glänzende, rothe Blättchen. Schmelztp.: 182°. Bleibt,

beim Kochen mit alkoholischem Kali, unverändert. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200°, Amino-2-Oxyanthrachinon.

Acetat $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{14}H_8(C_2H_3O)NO_3$. Dunkelbraune Krystalle (aus Eisessig); mässiggoldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (LIEBERMANN). Löslich in Alkalien mit braungelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar.

Triacetylderivat $C_{20}H_{16}NO_6 = C_{14}H_6O_2.N(C_2H_3O)_2.OC_2H_3O$. Hellgelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 181° (LAGODZINSKI).

Tetranitroaminoxyanthrachinon s. Hydrochryamid.

Oxyanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_8SO_6 = C_{14}H_6(OH)_2.SO_3H$. a. 1-Oxyanthrachinonsulfonsäure(2). B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Eintröpfeln einer verdünnten, wässrigen Lösung von KNO_3 in eine siedende, eisessigsäure Lösung von 1-Aminoanthrachinonsulfonsäure (dargestellt durch Behandeln von 1-Nitroanthrachinonsulfonsäure mit $Sn + HCl$) (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 900). Durch Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure im Rohr auf 150—160° erhält man die freie Säure. — Gelbe, glänzende Blätter (aus Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, glatt Alizarin. — Die Alkalisalze lösen sich sehr leicht in Wasser mit rother Farbe. — $Ag.C_{14}H_7SO_6$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag. Krystallisirt, aus Wasser, in goldglänzenden Nadeln.

Anhydrid $C_{14}H_6SO_5 = C_{14}H_6O_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown SO_2 \end{matrix}$. Graue Nadeln. Verkohlt schon unter 100°, ohne vorher zu schmelzen (LIFSCHÜTZ). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Eisessig. Löst sich in Alkalien erst beim Kochen, dabei in die Säure übergehend.

b. (m)-2-Oxyanthrachinonsulfonsäure. D. Durch Erhitzen von 2-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 120° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 179). — Krystallisirt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Gibt, beim Erhitzen mit Natron auf 190°, Alizarinsulfonsäure (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 43, 237). — Das Natriumsalz ist in Natron schwer löslich. — $Ba.C_{14}H_6SO_6$. D. Durch Kochen der Säure mit $BaCO_3$. — Gelbrothe Krystalle.

Eine Oxyanthrachinonsulfonsäure erhielten GRAEBE und LIEBERMANN beim Erhitzen von (roher) Anthrachinondisulfonsäure (aus Anthrachinon dargestellt) mit Kali, bis die blaue Farbe der Schmelze anfing, in Violett überzugehen (*A.* 160, 139). — Die freie Säure bildet gelbe Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Gibt, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin. Die neutralen Salze der Alkalien und Erden sind blau, die sauren Salze gelbroth. — $Ba(C_{14}H_7SO_6)_2$. D. Durch Fällen der freien Säuren mit $BaCl_2$. — Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in verdünnter Salzsäure. — $Ba.C_{14}H_6SO_6$. Blauer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Nach PERGER (*J. pr.* [2] 18, 161) entstehen beim Schmelzen von α - und β -Anthrachinondisulfonsäure mit Alkalien nicht Oxyanthrachinonsulfonsäuren, sondern zwei Dioxyanthrachinonsulfonsäuren, die, bei weiterem Schmelzen mit Kali, in Anthrapurpurin, resp. Flavopurpurin übergehen.

Aminoxyanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_9NSO_6 = C_{14}H_7(NH_2)(OH)_2.HSO_3$.

a. Aminoxyanthrachinonsulfonsäure. B. Beim Erwärmen von 2-Amino-1-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 115° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 183). — Metallgrün glänzende Nadeln. Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Unlöslich in Aether. Sehr beständig. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in 1-Oxyanthrachinonsulfonsäure über.

b. 1-Amino-2-Oxyanthrachinonsulfonsäure. B. Beim Erwärmen von 1-Amino-2-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 130° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 182). — Kleine, ziegelrothe Krystalldrüsen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether, löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Liefert, mit Aethylnitrit, Oxyanthrachinonsulfonsäure.

Nach BOURCART (*B.* 12, 1419) entsteht beim Erhitzen von Anthrachinondisulfonsäure (dem Isopurpurin entsprechend) mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf 180° eine Aminoxyanthrachinondisulfonsäure. — Blassviolette Flocken. — $NH.C_{14}H_8NSO_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Dioxyanthrachinon $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Zehn isomere Formen möglich. Die Farbstoffe aus 1,2-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl liefern, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol, Dioxyanthrachinone.

a. 1,2-Dioxyanthrachinon, Alizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. V. Im Krapp. In der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1167). — B. Beim Kochen von Ruberythrin säure mit Säuren oder Alkalien oder auch bei der Gährung derselben (ROCHLEDER, *B.* 3, 295). $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$ (Glykose) (LIEBER-

MANN, GRAEBE, *A. Spl.* 7, 296). Beim Schmelzen von Dichloranthrachinon, Dibromanthrachinon oder „Anthrachinonsulfonsäure“ mit Kali oder Natron (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 300 und *B.* 3, 359). Das Alizarin entsteht nicht aus Anthrachinondisulfonsäure, sondern aus Anthrachinonmonosulfonsäure (PERKIN, *B.* 9, 281), indem, beim Schmelzen mit NaOH, zunächst Oxyanthrachinon gebildet wird. Um die Oxydation dieses Oxyanthrachinons in Alizarin zu beschleunigen, setzt man dem Gemisch von Anthrachinonsulfonsäure und NaOH noch $KClO_3$ hinzu. Durch Erhitzen von Nitroanthrachinon mit Kali (MEISTER, LUCIUS, BRÜNING, *J.* 1873, 1122). Beim Erhitzen eines Gemenges von Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl auf 140° (BAEYER, CARO, *B.* 7, 972). $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_4 + H_2O$. Beim Behandeln von Ruffigallussäure $C_{14}H_2(OH)_6O_2$ mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 9, 856). Beim Schmelzen von 1-Oxyanthrachinon-2-Sulfonsäure mit Kali (LIESCHÜTZ, *B.* 17, 901). Alizarinmonomethyläther entsteht beim Erwärmen von Methylätherdioxycybenzoylbenzoësäure mit Vitriolöl (LAGODZINSKI, *B.* 28, 1428). — Darstellung im Großen: KOPP, *J.* 1878, 1189. — Reinigung des käuflichen Alizarins. Man löst das Alizarin in überschüssiger, verdünnter Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung mit CO_2 , wobei das meiste beigemengte Isopurpurin gelöst bleibt. Man filtrirt, sobald $\frac{2}{3}$ des angewandten Farbstoffes gefällt sind (als saures Natriumsalz), zerlegt den Niederschlag mit HCl, löst ihn dann wieder in Natronlauge und leitet in die Lösung CO_2 , bis wieder $\frac{2}{3}$ des Farbstoffes ausgefällt sind. Die Behandlung mit Natron und CO_2 wird ein drittes Mal wiederholt und dann das freie Alizarin mit Barytwasser ausgekocht, solange dies noch gefärbt wird. Hierdurch wird Oxyanthrachinon entfernt. Das Baryumsalz zerlegt man endlich durch Säuren (LIEBERMANN, *A.* 183, 206). Das Alizarin kann, durch Sublimation oder durch Auflösen in Alkohol, in Krystallen erhalten werden.

Nachweis von Alizarin (neben Flavopurpurin und Anthrapurpurin) *durch Sublimation* (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Bei 110° sublimirt nur Alizarin, bei 160° Flavopurpurin, bei 170° Anthrapurpurin. Auf diese Weise kann auch das Alizarin quantitativ besimmt werden. Man erhitzt das rohe Alizarin auf 140° ; der Gewichtsverlust ergiebt die Menge Alizarin.

Nachweis von Alizarin durch die Absorptionsspektren seiner Lösungen: KUNDT, *B.* 6, 511; LEPPEL, *B.* 11, 1150; VOGEL, *B.* 11, 1368; KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 561.

Rothe, trimetrische Nadeln (HAUSHOFER, *J.* 1882, 366). Schmelzp.: $289-290^\circ$ (CLAUS, *B.* 8, 531). Siedep.: 430° (RECKLINGHAUSEN, *B.* 26, 1515). Sublimirt in orangefarbenen Nadeln. Neutralisationswärme durch NaOH: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 208. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,034 Thle. und bei 250° 3,16 Thle. Alizarin (SCHÜTZENBERGER, PLESSY, *J.* 1856, 633). Leicht löslich in Alkohol und Aether; löslich in CS_2 . Löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe; die alkalischen Lösungen werden durch $CaCl_2$ und $BaCl_2$ gefällt. Liefert mit Kalkwasser einen purpurvioletten, mit Aetzbaryt einen tiefvioletten Niederschlag. Rauchende Salpetersäure erzeugt erst Pseudonitropurpurin, dann Nitropurpurin. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure; mit salpetriger Säure entsteht Anthrachinon (NIENHAUS, *B.* 8, 774). Beim Schmelzen mit Kali werden Benzoësäure und Protokatechusäure gebildet (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1293). Beim Glühen mit Zinkstaub resultirt Anthracen und, beim Erhitzen mit Alkali und Zinkstaub, Desoxyalizarin $C_{14}H_8(OH)_2O$ (s. Bd. II, S. 1114). Liefert, beim Erhitzen mit alkalischer Zinnchlorürlösung, eine kleine Menge 2-Oxyanthrachinon (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* 8, 976). Rauchende Schwefelsäure erzeugt bei $25-50^\circ$ 1,2,6,9-Tetraoxyanthrachinonsulfat $C_{14}H_6O_4 \cdot SO_4$. Schwache, zweibasische Säure. — Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge roth und mit Eisensalzen gebeizte Zeuge violett.

Salze: SCHUNCK, *A.* 66, 187; WOLFF, STRECKER, *A.* 75, 8; LIECHTI, SUDA, *J.* 1886, 2206. — $Ca \cdot C_{14}H_6O_4 + H_2O$. Fällt, beim Mischen einer ammoniakalischen Alizarinlösung mit $CaCl_2$, als purpurfarbiger Niederschlag aus (SCH.). — $Ca \cdot C_{14}H_6O_4 \cdot CaO$ (L., S.). — $Ba \cdot \bar{A} + H_2O$ (bei 100°). Blauer Niederschlag (SCH.; W., ST.). — $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 4C_{14}H_6O_3$ (L., S.). — $Pb \cdot \bar{A}$. Violetbrauner Niederschlag (DEBUS, *A.* 66, 357). — $Cr_2(C_{14}H_6O_4)_3$; — $Cr_2O_3 \cdot CaO \cdot 3C_{14}H_6O_4 + H_2O$ (L., S.). — $Fe_2O_3 \cdot CaO \cdot 3C_{14}H_6O_3 + H_2O$ (L., S.).

Alizarinhydrat $C_{14}H_8O_4 + 3H_2O$. Unter besonderen Verhältnissen krystallisirt das Alizarin in, dem Mussivgold ähnlichen, Schuppen mit $3H_2O$ (SCHUNCK). Die Krystalle verlieren bei 100° das Krystallwasser. GRAEBE und LIEBERMANN vermochten das Hydrat nicht darzustellen.

Methyläther $C_{15}H_{10}O_4 = C_{14}H_6(OCH_3)(OH)O_2$. a. α (?)-Derivat. *D.* Durch Erhitzen von Alizarin mit KOH, CH_3J und Holzgeist, im Rohr (SCHUNCK, *J.* 1873, 446). — Röthlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $228-229^\circ$ (SCHUNCK, MARCILEWSKI, *Soc.* 65, 185). Fast unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe, färbt aber nicht gebeizte Zeuge (LIEBERMANN, WENSE, *B.* 20, 86).

Derselbe Aether(?) entsteht beim Erwärmen von Methylätherdioxybenzoylbenzoesäure mit Vitriolöl (LAGOZINSKI, *B.* 28, 1428).

b. β -Derivat $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. *V.* In der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1174). — Lange, orangefarbene Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 178—179°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

α -Aethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = OH \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot OC_2H_5$. Schmelzpt.: 188—189° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 65, 186).

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumalizarin und Aethyljodid bei 120° [SCHÜTZENBERGER, die Farbstoffe (Berlin 1870) 2, 114]. — *D.* Man erhitzt 1 Mol. Alizarin mit 2 Mol. äthylschwefelsaurem Kalium und 2 Mol. KOH auf 160—170° (HABERMANN, *M.* 5, 228). Das Rohprodukt wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Den ätherischen Auszug wäscht man mit schwachem Alkali, verdunstet ihn dann und krystallisiert den Rückstand aus wässrigem Alkohol um. — Goldgelbe bis bräunlichgelbe Nadeln. Wenig löslich in Ligroin, reichlicher in CS_2 , Benzol, Alkohol und Aether, am leichtesten in $CHCl_3$. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Monoacetat $C_{16}H_{10}O_5 = OH \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot OC_2H_3O$. *B.* Durch Kochen von Alizarin mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 30, 578). — Goldgelbe Schuppen (aus Benzol).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6O_2(C_2H_3O)_2$. *D.* Aus Alizarin und Essigsäureanhydrid bei 160° (PERKIN, *J.* 1873, 447). — Blassgelbe, flache Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzpt.: 160° (P.); 179—183° (BAEYER, *B.* 9, 1232).

Methylätheracetat $C_{17}H_{12}O_5 = CH_3O \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot OC_2H_3O$. a. α -Methylätherderivat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 186—187° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 65, 185).

b. β -Methylätherderivat. *B.* Aus β -Alizarinmonomethyläther und Essigsäureanhydrid (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1175). — Lange, gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 209—210°.

Aethylätheracetat $C_{18}H_{14}O_5 = C_2H_5O \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot OC_2H_3O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 141° (SCH., H., *Soc.* 65, 186).

Dibenzolsulfonat $C_{26}H_{16}S_2O_8 = C_{14}H_6O_2(SO_3 \cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Prismen (aus Essigsäure). Schmelzpt.: 182—184° (GEORGESCU, *Bulet.* 1, 213).

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_{14}H_6O_2(C_7H_5O_2)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (SCHÜTZENBERGER).

Chloralizarin $C_{14}H_7ClO_4$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, Auflösung von Alizarin in CS_2 (DIEHL, *B.* 11, 187). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpt.: 244—248°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in rothen Nadeln. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem; löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser violette Niederschläge.

Dichloralizarin $C_{14}H_6Cl_2O_4$. *D.* Durch Erhitzen von Alizarin mit $SbCl_5$ auf 100° (DIEHL). — Orangerothe, schuppige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt. 208—210°. Sublimirt in orangerothen Spiefen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Die Lösung in Alkalien ist roth. Giebt mit Kalk und Baryt rothviolette Fällungen, die in heissem Wasser etwas löslich sind.

Tetrachloralizarin $C_{14}H_4Cl_4O_4$. *D.* Aus Alizarin und $SbCl_5$ bei 100° (DIEHL). — Rothbraunes Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). Beginnt bei 260° zu schmelzen; verkohlt bei höherer Temperatur fast gänzlich. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und heissem Alkohol. Löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 230°, in Perchlorbenzol, CO_2 , C_2Cl_6 und CCl_4 .

Bromalizarin $C_{14}H_7BrO_4 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6HBr(OH)_2$. a. Aus Alizarin. *D.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Alizarin mit 2,5 Thln. Brom und etwas CS_2 auf 180—190° (PERKIN, *J.* 1874, 485; STENHOUSE, *A.* 130, 343). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Alkalien mit derselben Farbe wie Alizarin. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3 , Oxalsäure und Phtalsäure.

Diacetat $C_{18}H_{11}BrO_6 = C_{14}H_5BrO_2(C_2H_3O)_2$. Blassgelbe Nadeln. Mäsig löslich in Benzol und Eisessig, wenig in Alkohol und Aether (PERKIN).

b. Aus Tribromanthrachinon. (Identisch mit dem Bromalizarin aus Alizarin?). *B.* Beim Erhitzen von Tribromanthrachinon mit Kali auf 180° (DIEHL, *B.* 11, 190). — Kleine, rothbraune Schuppen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Dibromalizarin $C_{14}H_6Br_2O_4$. *D.* Durch Erhitzen von Alizarin mit Brom und etwas Jod auf 100° (DIEHL). — Braungelbe Warzen (aus Eisessig). Schmelzp.: 168—170°. Sublimirt, unter partieller Verkohlung, in kleinen, braunrothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und kochendem Wasser, leicht in Eisessig, $CHCl_3$, CS_2 . Löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser rothe, unlösliche Niederschläge.

Tetrabromalizarin $C_{14}H_4Br_4O_4$. *D.* Durch Erhitzen von Alizarin mit Brom und etwas Jod auf 180° (DIEHL). — Krystallkörner (aus Eisessig). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in Eisessig und Alkalien mit rothbrauner Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser braunrothe Niederschläge. Liefert, beim Erhitzen mit Bromjod auf 250°, CO_2 , CBr_4 und Pentabrombenzol.

Nitroalizarin $C_{14}H_7(NO_2)O_4$. a. 4- α -Nitroalizarin. *B.* Beim Auflösen von Alizarindiacetat in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (PERKIN, *J.* 1877, 587). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 289° (BRASCH, *B.* 24, 1612; vgl. SCHUNCK, RÖMER, *B.* 12, 587). In Alkohol und Eisessig schwerer löslich als β -Nitroalizarin. Löst sich in Kalilauge mit blavioletter Farbe. Sublimirt unter starker Verkohlung. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Purpurin. Wird von HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt (CARO, *A.* 201, 353). — Das Calciumsalz ist rothviolett und unlöslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist blaviolett, unlöslich.

Diacetat $C_{18}H_{11}NO_8 = C_{14}H_5(NO_2)(O.C_2H_3O_2)_2O_2$. *B.* Bei allmählichem Versetzen, unter starker Kühlung, von (1 Thl.) Alizarindiacetat mit (3 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (BRASCH, *B.* 24, 1611). Sobald eine Probe in alkoholisch-alkalischer Lösung das Alizarinspektrum nicht mehr zeigt, gießt man in Eiswasser. — Goldgelbe, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 194—195,5°. Wird von Sodalösung, schon in der Kälte, verseift.

b. 3-(β -)Nitroalizarin $C_6H_4(CO_2.C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Alizarin mit salpetriger Säure (ROSENSTIEHL, *Bl.* 26, 63) oder mit Salpetersäure (SCHUNCK, RÖMER, *B.* 12, 584). Beim Kochen von Dinitro-2-Oxyanthrachinon mit Natronlauge von 20% (SIMON, *B.* 15, 692). — *D.* Man suspendirt 1 Thl. Alizarin in 10 Thln. Eisessig und trägt allmählich 0,7 Thle. Salpetersäure (von 42° B.) ein. Ist im Niederschlage nicht mehr Alizarin (durch das Spektrum) nachzuweisen, so filtrirt man, löst den Niederschlag in überschüssiger, warmer, verdünnter Kalilauge, zersetzt das sich ausscheidende Kaliumsalz durch HCl und krystallisirt das Nitroalizarin aus Eisessig um (SCHUNCK, RÖMER). — Bei der Darstellung im Großen unterwirft man Alizarin, frei oder in Ligroin gelöst, der Wirkung salpetriger Dämpfe und behandelt dann das Produkt mit Potasche (HOPP, *J.* 1878, 1190). — Wird als Alizarinorange in den Handel gebracht. — Lange, orange-gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 244°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in gelben Blättchen. Etwas löslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit Glycerin und und Schwefelsäure, Alizarinblau. Löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe; das Natronsalz ist unlöslich in überschüssiger Natronlauge. Das Kalksalz ist violettroth, unlöslich in Wasser und wird nicht durch CO_2 zerlegt (Unterschied von Alizarinkalk). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge orange und mit Eisensalzen gebeizte grau. Verhalten gegen Rohrzucker und Vitriolöl: BRUNNER, *B.* 15, 178.

Diacetat $C_{18}H_{11}NO_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O_2)_2(NO_2)O_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 218° (SCH., R.). Zersetzt sich, im rohen Zustande, beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure.

Nitrooxyalizarin $C_{14}H_7(NO_2)O_5$. *B.* Alizarin löst sich leicht in kalter rauchender Salpetersäure; die Lösung scheidet, nach kurzer Zeit, einen gelben, krystallinischen, sehr beständigen Niederschlag ab. Derselbe löst sich in warmem Wasser; aus der Lösung fällt, nach kurzem Kochen, Nitrooxyalizarin aus (STRECKER, *Z.* 1868, 264). — Rothess Krystallpulver. Löslich in Alkohol, Kalilauge (mit johannisbeerrother Farbe), in kochender Alaunlösung (mit hellrother Farbe). Reichlich löslich in heißem Aether — $K_2C_{14}H_5NO_7$. Wird durch Füllen mit alkoholischem Kali in dunkelbraunrothen Flocken erhalten.

Aminoalizarin $C_{14}H_7(NH_2)O_4$. a. 4-(α -)Aminoalizarin. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von α -Nitroalizarin mit Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 586) oder mit Schwefelammonium (BRASCH, *B.* 24, 1613). — Schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol). Dunkelbraune Schuppen mit gelblich-grünem Metallglanz (aus Eisessig). Löst sich in Alkohol und Alkalien mit carmoisinrother Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt bei D und E Absorptionsstreifen.

b. 3-(β -)Aminoalizarin $C_6H_4(CO_2.C_6H(NH_2)(OH)_2$. *B.* Durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von β -Nitroalizarin in verdünntem Ammoniak (SCHUNCK, RÖMER, *B.* 12, 588). Entsteht auch beim Erhitzen von β -Nitroalizarin mit Glykose (Rohrzucker, Erythrit, Mannit) und H_2SO_4 (BRUNNER, CHAUD, *B.* 18, 445). — Tiefrothe, metallglänzende Prismen

(aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in rothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und in Salzsäure. Löslich in Kali mit blauer und in Ammoniak oder Soda mit brauner Farbe. Die Lösung in Kali zeigt keine Absorptionsbänder. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Anhydroderivat $C_{14}H_7NO_4(C_2H_3O)_2C_2H_3$.

Formylderivat $C_{16}H_9NO_5 = C_{14}H_7O_4 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 3-Aminoalizarin mit konc. Ameisensäure (PRUD'HOMME, RABAUT, *Bl.* [3] 9, 132). — Löst sich in Natron mit dunkelblauvioletter Farbe.

Diacetylderivat $C_{18}H_{13}NO_6 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H(OH)(O \cdot C_2H_3O) \cdot NH(C_2H_5O)$. *B.* Beim Kochen von Aethenylacetylaminoyalizarin $C_{16}H_{11}NO_5$ (s. u.) mit Essigsäure (von 50%), bis Lösung erfolgt (ROEMER, *B.* 18, 1668). — Glänzende, rothbraune Krystalle. Schmilzt bei 268—271° unter Gasentwicklung. Löslich in Alkohol mit gelber und in Kalilauge mit blauer Farbe. Unlöslich in Salzsäure. Löslich in Vitriolöl mit tiefgoldgelber Farbe; die Lösung zeigt, erst bei starker Verdünnung, zwei Absorptionsbänder. Beim Kochen mit HCl resultirt Aminoalizarin. Gibt mit alkoholischer Bleilösung einen violetten Niederschlag. Färbt Thonerdebeizen burgundroth.

Aethenylacetylaminoyalizarin $C_{18}H_{11}NO_5 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H(C_2H_3O_2) \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle C \cdot CH_3$.

B. Beim Erhitzen von 3-Aminoalizarin mit Essigsäureanhydrid auf 180° (ROEMER, *B.* 18, 1666). — Glänzende, gelbbraune Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzpt.: 238 bis 240°. Sublimirt unzersetzt in hellgelben Blättchen. Löslich in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen mit Essigsäure, in Diacetylaminoyalizarin um. Beim Kochen mit HCl wird Aminoalizarin abgespalten.

Benzenylbenzoylaminoyalizarin $C_{28}H_{15}NO_5 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H(C_7H_5O_2) \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle C \cdot C_6H_5$.

B. Beim Kochen von 3-Aminoalizarin mit Benzoylchlorid (ROEMER, *B.* 18, 1669). — Hellgraue, glänzende Nadelchen. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt in gelben Nadeln. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verseift, wohl aber bei 180°.

Alizarinsulfonsäure $C_{14}H_8SO_7$. *a.* Säure $C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H(OH)_2(HSO_3)$ (?). *B.* Entsteht, neben einer kleinen Menge der isomeren Alizarinpurpursulfonsäure, beim Erwärmen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 174; vgl. GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 144). — Orangegefärbte Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 , Phtalsäure. Die Salze der Erden und schweren Metalle sind meist unlöslich in Wasser. Die freie Säure und die einbasischen Salze $Me \cdot C_{14}H_7SO_7$ geben, beim Erhitzen, Alizarin, aber nicht beim Schmelzen mit Kali. Die Salze $Me \cdot C_{14}H_7SO_7$ sind gelb. Die zweibasischen Salze $Me_2 \cdot C_{14}H_6SO_7$ geben — das Ammoniak Salz ausgenommen — beim Erhitzen kein Alizarin. Von den zweibasischen Salzen sind die Alkalisalze rothviolett und jene der Erden rothgelb. Die dreibasischen Salze $Me_3 \cdot C_{14}H_5SO_7$ sind violett und am löslichsten. Sie geben, beim Erhitzen, kein Alizarin (GRAEBE, *B.* 12, 571). — $Na \cdot C_{14}H_7SO_7 + H_2O$ (G.).

b. Alizarinpurpursulfonsäure. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Alizarinsulfonsäure, beim Erwärmen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 174). Man trennt die beiden Sulfonsäuren durch Alkohol, in welchem die Alizarinpurpursulfonsäure viel schwerer löslich ist. — Gelbe Kryställchen (aus heissem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Löst sich in NH_3 mit Purpurfarbe; giebt mit Barytwasser eine blaue Fällung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Purpurin.

Ammoniakderivate des Alizarins. Beim Erhitzen von Alizarin mit wässrigem Ammoniak auf 180° entsteht 1-Amino-2-Oxyanthrachinon, neben wenig 2-Amino-1-Oxyanthrachinon. Bei Anwendung größerer Mengen Ammoniak bildet sich o-Diaminoanthrachinon und bei Anwendung kleiner Mengen Ammoniak entstehen imidartige Körper (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 131).

a. Dianthrachinonaminoimid $C_{28}H_{17}N_3O_4 = NH[C_{14}H_6(NH_2)O_2]_2$. *B.* Man erhitzt 30 g Alizarin mit 500 cem Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) 10 Stunden lang auf 180° (PERGER). $2C_{14}H_8O_4 + 3NH_3 = C_{28}H_{17}N_3O_4 + 4H_2O$. — Kleine, dunkle Krystalle mit grünem Metallglanz. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ammoniak. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe und wird daraus, durch Wasser, in braunen Flocken gefällt. Wird, durch rauchende Salzsäure und beim Schmelzen mit Kali, nicht verändert.

b. Alizarinimid $C_{14}H_7NO_2 = C_{14}H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} NH \\ O_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$. *B.* Beim Erhitzen von Alizarinpaste mit Ammoniak auf 150° scheidet sich das Ammoniak Salz des Alizarinimids aus (LIEBERMANN, *A.* 183, 209). $C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + 2H_2O$. — Das freie Alizarinimid, durch

Kochen des Ammoniaksalzes mit HCl und Alkohol dargestellt, krystallisirt in braunen Nadeln. — $NH_3 \cdot C_{14}H_7NO_2$. Rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in verdünntem Ammoniak; löst sich in Alkohol mit violetter Farbe. Wenig löslich in verdünnten, kalten Alkalien, entwickelt aber, beim Kochen, damit NH_3 .

b. Isoalizarin. Findet sich, neben wenig eines Körpers $C_{15}H_{10}O_4$, neben Hydrisalizarin und dem Körper $C_{29}H_{20}O_8$, in mit Säuren behandeltem Krapp (ROCHLEDER, *B.* 3, 292). Diese vier Körper unterscheiden sich vom Alizarin durch ihre Löslichkeit in Barytwasser.

Isoalizarin löst sich in Barytwasser mit rother, in Natronlauge mit blutrother Farbe. Seine Farbe liegt zwischen der des Alizarins und Purpurins. Es färbt nicht gebeizte Zeuge. — Der Körper $C_{15}H_{10}O_4$ gleicht ganz dem Isoalizarin. — Hydrisalizarin $C_{29}H_{20}O_8$ ist etwas heller gelb als Isoalizarin. — Der Körper $C_{29}H_{20}O_8$ verliert bei 120° $1H_2O$; er löst sich unzersetzt in siedender Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Farbe und fällt beim Erkalten, zum Theil, in hellgelben Flocken aus.

c. 1,3(m-)Dioxyanthrachinon, Purpuroxanthin, Xanthopurpurin $C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$. *V.* Im rohen, aus Krapp bereiteten Purpurin (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *Bl.* 4, 12). — *B.* Beim Erhitzen von Purpurin $C_{14}H_8(OH)_2O_2$ mit Jodphosphor und Wasser, oder bequemer durch Kochen von Purpurin mit Natron und Zinnchlorür (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT); beim Erwärmen einer alkalischen Purpurinlösung mit gewöhnlichem Phosphor (ROSENSTIEHL, *J.* 1874, 487; *A. ch.* [5] 18, 224). Durch Behandeln von Purpurinamid $C_{14}H_9NO_4$ mit Aethylnitrit (LIEBERMANN, *A.* 183, 213). Purpuroxyanthincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Purpuroxanthin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 172). Entsteht, neben viel Anthrachryson, beim Erhitzen eines Gemenges aus 1 Thl. 3,5-Dioxybenzoesäure, 5 Thln. Benzoesäure und 25 Thln. Vitriolöl 7 Stunden lang auf $105-110^{\circ}$ (NOAH, *A.* 241, 266). Man fällt mit Wasser und schüttelt sofort mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das nicht flüchtige Xanthopurpurin wird, nach dem Trocknen, durch Benzol in Lösung gebracht. — *D.* Man löst Purpurin in überschüssiger, kochender Natronlauge (von 10%) und setzt so lange $SnCl_2$ hinzu, bis die Lösung gelb gefärbt erscheint. Dann fällt man mit HCl, wäscht den Niederschlag mit starker Salzsäure, löst ihn hierauf in Barytwasser, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (LIEBERMANN). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Sublimirt in gelbrothen Nadeln. Schmelzp.: $262-263^{\circ}$ (PLATH, *B.* 9, 1204). Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Barytwasser (Unterschied von Anthrachryson) und Essigsäure. Löst sich in siedender Alaunlösung und scheidet sich, beim Erkalten, fast völlig wieder ab. Die Alkalisalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser; das Calcium- und Baryumsalz sind schwer löslich in Wasser mit orangegelber Farbe. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Geht, beim Kochen mit Kali an der Luft, in Purpurin über. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Hydro-purpuroxanthin reducirt; bei weiterer Einwirkung von HJ entstehen Anthracen und Anthracenhydrür. Auch beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthracen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — $Ca \cdot C_{14}H_6O_4$. Dunkle, rothbraune Nadeln (PLATH).

Essigsäurepurpuroxanthin $3C_{14}H_8O_4 \cdot 2C_2H_4O_2$. Lange, schmale, rechtwinkelige Prismen (aus Eisessig) (PLATH, *B.* 10, 615).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. *D.* Durch Erhitzen von Purpuroxanthin mit KOH und CH_3J auf 120° (PLATH, *B.* 9, 1204). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: $178-180^{\circ}$.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 170° (PLATH).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_5O)_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: $183-184^{\circ}$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 215).

2,4-Dibrompurpuroxanthin $C_{14}H_6Br_2O_4$. *B.* Beim Behandeln von Purpuroxanthin mit Brom in der Kälte (PLATH, *B.* 9, 1205). Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von (5 g) 3,5-Dibrom-2,4-Dioxybenzoylbenzoesäure mit (40 g) rauch. H_2SO_4 (mit 20% SO_3) (HELLER, *B.* 28, 315). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: $227-230^{\circ}$. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Brompurpurin. — $(NH_4)_2 \cdot C_{14}H_4Br_2O_4$. Kleine, rothe, metallglänzende Nadeln.

Dinitropurpuroxanthin $C_{14}H_6N_2O_8 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_4$. *D.* Durch Behandeln von Purpuroxanthin mit kalter Salpetersäure (spec. Gew. = $1,48$) (PLATH). — Hellrothe Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: $249-250^{\circ}$. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Eisessig. — $NH_4 \cdot C_{14}H_5(NO_2)_2O_4$. Hellgelbe, seidenglänzende Nadeln. — $Ba \cdot C_{14}H_4(NO_2)_2O_4$. Dunkle, rothe Nadeln.

Ein isomeres (?) Dinitropurpuroxanthin entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Purpuroxanthin Vitriolöl (PLATH). Es krystallisirt, aus Eisessig, in stahlblauen Nadeln. Schmelzpt.: 249°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure. Liefert ein schön krystallisirtes Barytsalz.

Aminopurpuroxanthin $C_{14}H_7(NH_2)O_4$ siehe Purpurinamid S. 434.

Purpuroxanthinamid, **Aminoxyanthrachinon** $C_{14}H_9NO_3 = C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$.
B. Beim Erhitzen von Purpuroxanthin mit wässrigem Ammoniak auf 150° (LIEBERMANN, *A.* 183, 217). Man fällt das Produkt mit HCl und reinigt den Niederschlag, vom beigemengten Purpuroxanthin, durch wiederholtes Lösen in überschüssigem Barytwasser und Fällen mit Säure. — Braune, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol).

Hydropurpuroxanthin $C_{14}H_9O_4$. *D.* Man kocht $\frac{1}{2}$ Stunde lang 1 Thl. Purpuroxanthin mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas weißem Phosphor (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 18, 230). — Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Aether. Löst sich mit brauner Farbe in kaustischen Alkalien; die Lösung oxydirt sich rasch an der Luft und hält dann Purpuroxanthin.

d. 1,4(p)-Dioxyanthrachinon, Chinizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid (GRIMM, *B.* 6, 506) oder von p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (BAEYER, CARO, *B.* 8, 152). $C_6H_4Cl.OH + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_9O_4 + HCl$. Bei längerem Erhitzen von Purpurin auf 300° (SCHÜNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Der Dimethyläther entsteht bei kurzem Erhitzen auf 100° von 2,5-Dimethoxy-o-Benzoylbenzoesäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl (LAGODZINSKI, *B.* 28, 117). Man verseift den Dimethyläther durch einständiges Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°. — *D.* Man erhitzt 1 Mol. Hydrochinon mit 2 Mol. Phtalsäureanhydrid und der 10fachen Menge reiner konc. H_2SO_4 2 Stunden lang auf 170–200°, gießt dann das Gemisch in kaltes Wasser, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser und kocht ihn wiederholt mit Eisessig aus (KLIMONT, *Dissert.*; vgl. LIEBERMANN, *A.* 212, 11). — Gelbrothe Blättchen (aus Aether); tiefrothe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzpt.: 192–193°. Sublimirt, unter teilweiser Verkohlung, in Nadeln; das sublimirte Chinizarin schmilzt bei 194–195°. Leicht löslich Benzol. Löslich in Vitriolöl mit carminrother Farbe. Die Lösungen in Aether und Vitriolöl sind ausgezeichnet durch eine grüngelbe Fluorescenz. Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe; das Barytsalz ist blauviolett. Wird, aus der Lösung in Kali, durch CO_2 gefällt-(Unterschied und Trennung von Alizarin) (SCHÜNCK, ROEMER, *B.* 10, 555). Liefert, beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure auf 140°, Purpurin und, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Wird von rothem Blutlaugensalz + Natron zu Phtalsäure oxydirt (DRALLE, *B.* 17, 376). Liefert mit rauch. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{14}H_9SO_4$, die sich in kochender Natronlauge löst unter Bildung von Chinializarin $C_{14}H_9O_6$ (KLIMONT, *Dissert.*). Giebt, beim Kochen mit schwacher Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Chinizarinhydrür $C_{14}H_{10}O_4$; bei weiterer Einwirkung von HJ entstehen Chinizarol $C_{14}H_{12}O_3$ und endlich Oxyhydroanthranol $C_{14}H_{12}O_5$ (s. Bd. II, S. 1111). Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Oxychryazin $C_{14}H_9O_5$ über. Färbt gebeizte Zeuge; wahrscheinlich aber infolge von spurenweise anhaftendem Purpurin (LIEBERMANN). — Absorptionsspektren der Lösungen von Chinizarin: KUNDT, *B.* 6, 511. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330.

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 143° (LAGODZINSKI).

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = OH.C_{14}H_6O_2.OC_2H_5$. Karminrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 150–151° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1168). Ziemlich schwer löslich in Alkalien. Löslich in Baryt (Trennung von Chinizarin). Absorptionsspektrum: KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 561.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzpt.: 176–177° (L., J.).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$. Gelbe Säulchen. Schmelzpt.: 200° (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 8, 1647).

Chinizarinsulfonsäure $C_{14}H_8SO_7 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.SO_3H$. *B.* Wurde bei einer Darstellung von Chinizarin, aus Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid, als Nebenprodukt erhalten (LIEBERMANN). Sie entsteht nicht aus Chinizarin und H_2SO_4 , also wahrscheinlich aus Hydrochinonsulfonsäure und Phtalsäureanhydrid. — $Na.C_{14}H_7SO_7$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzlösungen und in Alkohol. Die wässrige Lösung färbt sich, auf Zusatz von Alkali, tiefblau; sie giebt mit Barythydrat und Bleiessig gefärbte Niederschläge. Färbt nicht Beizen.

e. 1,5-Dioxyanthrachinon, Anthrarufin $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3.OH$. *B.* Entsteht, neben zwei isomeren Dioxyanthrachinonen, beim Erhitzen von m-Oxybenzoesäure mit

Schwefelsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1176). Beim Schmelzen von 1,5-Anthrachinon-disulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289). Das Diacetat entsteht beim Kochen des Acetates von β -Dioxyanthracen $OH.C_6H_3(C_2H_5).C_6H_3(OH)$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1616). Beim Behandeln von 1,5-Diaminoanthrachinon mit salpetriger Säure (ROEMER, *B.* 16, 369). Beim Behandeln des Farbstoffes $C_{18}H_{18}N_4O_7$ (aus 1,5-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl S. 412) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 896). — *D.* Man löst 1,5-Diaminoanthrachinon in über-schüssigem Vitriolöl, setzt das 2—3fache Volumen Wasser hinzu und dann, unter Abkühlen, Kaliumnitritlösung, bis freie salpetrige Säure auftritt. Man kocht hierauf einige Stunden lang, bis sich keine gelben Flocken mehr ausscheiden. Den Niederschlag löst man in Kalilauge, fällt die filtrirte Lösung mit HCl, kocht den Niederschlag mit Barytwasser und zerlegt das unlösliche Barytsalz durch HCl (ROEMER). — Gezahnte, hellgelbe Blätter (aus Eisessig). Schmelzpt.: 280° . Sublimirt leicht in hellgelben, glänzenden, gezackten Blättern (Unterschied von Anthradavinsäure). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich reichlich löslich in Benzol, weniger in CS_2 und Aether. Fast unlöslich in Ammoniak, Barytwasser und Soda, leicht löslich in Kalilauge mit rothvioletter Farbe. Das Calcium- und Baryumsalz sind carmoisinroth, unlöslich. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe und kermesfarbener Fluorescenz; selbst die verdünntesten Lösungen (1:10 000 000) sind noch deutlich karmoisinroth gefärbt und zeigen zwei starke Absorptionsbänder und ein drittes, schwächeres. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxyanthrarufin $C_{14}H_8O_5$. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Konstitution des Anthrarufins. Die 1,5-Anthrachinondisulfonsäure giebt, bei längerem Schmelzen mit Kali, Salicylsäure und *m*-Oxybenzoëssäure, indem das zunächst gebildete Anthrarufin in diese beiden Säuren zerfällt. Die Bildung dieser Säuren kann aber nur aus einem Dioxyanthrachinon abgeleitet werden, in welchem die HO-Gruppen an den Stellen 1 und 5 sich befinden (LIEBERMANN, *B.* 12, 1293).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_5O)_2O_4$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: $244-245^\circ$ (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1178; LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1616). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit derselben karminrothen Farbe, wie das freie Anthrarufin; die Lösung zeigt dieselben Absorptionsstreifen.

Tetranitroanthrarufin $C_{14}H_4N_4O_{12} = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *D.* Durch Kochen von Anthrarufin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 188). — Sehr kleine, gelbe Blättchen (aus rauchender Salpetersäure). — $Na_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 4H_2O$. Dunkelgrüne, kantharidenglänzende Nadeln. — $K_2.A + H_2O$. Braune, metallglänzende, schwer lösliche, mikroskopische Säulen. — $Mg.A + 6H_2O$. Grüne, metallglänzende, schwer lösliche Nadeln.

f. 1,6(?)-Dioxyanthrachinon, Chryszazin $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3.OH$. *B.* Beim Behandeln von Hydrochrysamid $C_{14}H_2(NH_2)_4(OH)_2O_2$ mit salpetriger Säure und Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 184). Beim Schmelzen von χ -Anthrachinondisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289). Das Diacetat entsteht bei der Oxydation von Chryszal-diacetat $C_{14}H_6(C_2H_5O)_2O_4$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 186). — Rothbraune, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 191° . Mälsig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Unlöslich in NH_3 und Alkalicarbonaten, in der Kälte; leicht löslich in kaustischen Alkalien mit gelbrother Farbe. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: *B.* 19, 2330. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxychryszazin, und bei lange andauerndem Schmelzen Salicylsäure und *m*-Oxybenzoëssäure. Geht, beim Digeriren mit rauchender Salpetersäure, in Chrysaminsäure über, liefert aber mit HNO_3 keine Phtalsäure. Giebt, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Das Calcium- und Baryumsalz sind roth, unlöslich. — Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_5O)_2O_4$. Gelbe, benzoëssäureähnliche Blättchen (aus Alkohol). Sublimirbar. Schmelzpt.: $227-232^\circ$ (LIEBERMANN, *B.* 12, 186). Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure.

Tetranitrochryszazin, Chrysaminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë (SCHUNCK, *A.* 39, 5). Beim Erwärmen von Chryszazin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 193). — *D.* In 6 Thle. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) trägt man allmählich 2 Thle. zerkleinerte Socotrina-Aloë (nach TILDEN [*J.* 1872, 481] besser Barbados-Aloë) ein. Man digerirt 10 Stunden lang, destillirt die Hälfte der Säure ab, giebt zum Rückstande 3 Thle. Salpetersäure, digerirt 6—7 Stunden lang und destillirt dann die Säure ab. Den Rückstand übergießt man mit 4 Thln. Wasser und erwärmt das Ungelöste, nach dem Trocknen, 6—8 Stunden lang mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). Die gebildete Chrysaminsäure wird mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser blassroth abläuft, dann getrocknet und wieder-

um mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) erwärmt. Man wäscht hierauf mit heissem Wasser und stellt, durch Kochen mit Kalk, das Calciumsalz dar, welches man aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt und dann durch HNO_3 zerlegt. In den Waschwässern und Filtraten von der Darstellung der Chrysaminsäure ist viel Aloëtin-säure enthalten, welche, durch erneute Behandlung mit Salpetersäure, in Chrysaminsäure umgewandelt werden kann (STENHOUSE, MÜLLER, A. 142, 86). — Grofse, goldglänzende Blättchen; monokline Prismen (aus rauchender Salpetersäure) (HIRSCHWALD, A. 183, 196). Optische Eigenschaften der Chrysaminsäurekrystalle: HIRSCHWALD. Schmeckt bitter. Kaum löslich in kochendem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen. Wird, beim Kochen mit rauchender Salpetersäure, langsam in Pikrinsäure umgewandelt. Reduktionsmittel bewirken die Bildung von Tetraminochryszin. Mit KCN entsteht Chrysoyamminsäure. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Chryiodin $\text{C}_{28}\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_{14}$ (?); mit Kali Chrysatinsäure. Beim Kochen mit NH_3 wird Chrysamidsäure gebildet. Kräftige, zweibasische Säure; die Salze sind alle gefärbt, haben einen grünen Metallglanz und sind sehr wenig löslich in Wasser. Sie verpuffen heftig beim Erhitzen. Verbindet sich mit 2 Mol. Kohlenwasserstoffen (NÖLTING, SALIS, B. 15, 1863).

Salze: SCHUNCK, A. 39, 21; MULDER, J. 1847/48, 541; LIEBERMANN, A. 183, 198. — $\text{Na}_2\text{C}_{14}\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$ (M.). — K_2A . Grünlich metallglänzende, mikroskopische Krystalle. In kaltem Wasser äusserst schwer löslich (LIEBERMANN, A. 183, 198; B. 12, 187). Optische Eigenschaften; BREWSTER, P. 69, 552; HÄLDINGER, J. 1850, 164; HIRSCHWALD, A. 183, 198. — $\text{Mg}\cdot\text{A} + 5\text{H}_2\text{O}$. Sehr dünne, rothgoldglänzende Blättchen (L.). — $\text{Ca}\cdot\text{A}$ (bei 120°). Goldglänzende Nadeln; löslich in Alkohol (L.). — $\text{Ba}\cdot\text{A}$ (bei 160°). Goldglänzende Nadeln; löslich in Alkohol (L.). Hält bei 110° $2\text{H}_2\text{O}$ (M.). — $\text{Pb}\cdot\text{A} + 5\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Pb}\cdot\text{A} + \text{Pb}(\text{OH})_2$ (M.). — $\text{Mn}\cdot\text{A} + 5\text{H}_2\text{O}$ (M.). — $\text{Cu}\cdot\text{A} + 4\text{H}_2\text{O}$ (M.). Prismatische Krystalle, ziemlich löslich in Alkohol (STENHOUSE, MÜLLER).

Diäthyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. D. Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (STENHOUSE, A. 143, 368). — Blossrothe Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in CS_2 , sehr wenig löslich in Aether, mäfsig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Dibenzoat $\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_{14} = \text{C}_{14}\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2$. D. Aus Chrysaminsäure und Benzoylchlorid (STENHOUSE, MÜLLER, A. 142, 90). — Gelbe Prismen; fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Chryiodin $\text{C}_{28}\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_{14}$ (?). B. Beim Kochen von Chrysaminsäure mit Vitriolöl (MULDER, A. 72, 289). — Dunkelviolett. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe und wird daraus, durch Säuren, als violette Gallerte gefällt. Liefert, beim Behandeln mit NH_3 , zwei blaue Körper, von denen der eine in Wasser unlöslich, der andere (in ammoniakalischem Wasser) löslich ist.

Chrysatinsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{19}$ (?). B. Beim Kochen von Chrysaminsäure mit Kalilauge (MULDER, A. 72, 289). Die Lösung wird, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, durch Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Die freie Säure ist in Wasser und verdünnten Mineralsäuren löslich. Die Salze der Erden sind in Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz darin unlöslich. — SCHUNCK (A. 65, 240) giebt der Chrysatinsäure die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_9$. — $\text{Ba}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_9$. — $\text{Pb}_4\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_{19}$ (?).

Chrysoyamminsäure $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$. B. Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von 1 Thl. Chrysaminsäure in eine 60° warme Lösung von 2 Thln. Cyankalium in 12–15 Thln. Wasser (FINCKH, A. 134, 229). $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{NO}_2)_4\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{CNH} = \text{C}_{18}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{12} + 2\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$. — Die freie Säure ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Sie verpufft beim Erhitzen. Zweibasische Säure. Die Salze sind dunkelrothe, krystallinische Niederschläge; sie verpuffen, beim Erhitzen, wie Schiefspulver. — $(\text{NH}_4)_2\cdot\text{C}_{18}\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$. Dunkelgrüne Nadeln; in Wasser schwerer löslich als das Kalisalz. — $\text{K}_2\cdot\text{A} + 3\text{H}_2\text{O}$. Dunkelroth, krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und daraus durch K_2CO_3 fällbar. — $\text{Ca}\cdot\text{A} + 3\text{H}_2\text{O}$. Dunkler, krystallinischer Niederschlag; etwas löslich in Wasser. — $\text{Ba}\cdot\text{A}$ (bei 120°). — $\text{Ag}_2\cdot\text{A}$ (bei 120°). Rothbrauner Niederschlag; nimmt beim Trocknen Messingglanz an.

Tetranitroaminoxyanthrachinon, Chrysamidsäure $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_{11} = \text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_2)(\text{OH})\cdot\text{O}_2$. B. Das Ammoniaksalz entsteht beim Kochen von Chrysaminsäure mit Ammoniak (SCHUNCK, A. 65, 236; vgl. MULDER, J. 1847/48, 541; GRAEBE, LIEBERMANN, A. Spl. 7, 310). $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_{12} + 2\text{NH}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_{11}\cdot\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — Dunkel olivengrüne Nadeln. Löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zerfällt aber, beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Erwärmen mit Vitriolöl, in NH_3 und Chrysaminsäure. Die Salze gleichen sehr denen der Chrysaminsäure; sie detoniren heftig beim Erhitzen. — Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln mit

grünem Metallglanz. — Das Baryumsalz ist ein dunkelrother, krystallinischer, pulveriger Niederschlag. — $Pb.C_{14}H_8N_6O_{11}$ (MULDER).

Tetraminochryszazin, Hydrochryszamid $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{14}H_4(NH_2)_4O_4$. *B.* Bei der Reduktion von Chryszaminsäure mit Schwefelkalium, Zinnchlorür (SCHUNCK, *A.* 65, 242), HJ, Natriumamalgam oder Zn und HCl (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 91). — *D.* Man löst 30 g chryszaminsaures Kalium in 1 l einer wässerigen Lösung (spec. Gew. = 1,05–1,06) von NaHS und kocht, bis die Lösung blau geworden ist. Das beim Erkalten auskrystallisirte Hydrochryszamid wäscht man nacheinander mit Wasser, Essigsäure und CS_2 (LIEBERMANN, *A.* 183, 182). — Blauschwarze, kupferroth glänzende Nadeln. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol; löslich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien mit blauer Farbe. Löst sich in Vitriolöl mit braungelber Farbe; fügt man zur Lösung wenig Wasser, so scheiden sich citronengelbe Nadeln, wahrscheinlich von Hydrochryszamidsulfat aus, das aber, durch Wasser u. s. w., sofort in seine Komponenten zerlegt wird. Salpetrige Säure wandelt dies Sulfat in eine Diazoverbindung um, die sich schwer in absolutem Alkohol löst und, beim Kochen mit Alkohol, in Stickstoff, Aldehyd und Chryszazin zerfällt.

g. 1,7(m-)Benzdioxyanthrachinon. *B.* Entsteht, neben Anthraflavinsäure und Anthrarufin, beim Erhitzen auf 210° von (1 Thl.) m-Oxybenzoesäure mit (5 Thln.) Schwefelsäure (von 90%) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1225; ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 401; *B.* 9, 946; OFFERMANN, *A.* 280, 8). Entsteht, neben Isochryszazin, beim Behandeln des Farbstoffes [1] $C_{28}H_{17}N_3O_9$ (aus 1,5-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl) (*S.* 412) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 897). — *D.* Siehe Anthraflavinsäure. Wird durch Auflösen in Benzol von Anthraflavinsäure getrennt (vgl. SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 970). — Krystallisirt, aus wasserhaltigem Alkohol, in wasserfreien Nadeln. Schmelz-p.: $291-293^\circ$. Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben, glänzenden Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich in $CHCl_3$, Aether, Benzol, unlöslich in CS_2 . Die Lösung in Vitriolöl ist braungelb; Absorptionsspektrum: *B.* 19, 2330. Beim Erhitzen mit Natronkali auf 190° entsteht Anthrapurpurin und bei 300° m-Benztrioxyanthrachinon. Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, das Calciumsalz unlöslich. Frisch gefälltes m-Benzdioxyanthrachinon löst sich in heißem Barytwasser mit rothgelber Farbe; beim Erkalten krystallisiren lange, rothe, wasserhaltige Nadeln, die, bei gelindem Erwärmen, wasserfrei werden und dann unlöslich sind. Fast unlöslich in Kalkwasser. Wird (aus alkalischer Lösung) sehr leicht von gelatinöser Thonerde aufgenommen. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Lange, hellgelbe, sehr feine Nadeln (aus Essigsäure). Schmelz-p.: 199° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 972).

Aminoisoanthraflavinsäure $C_{14}H_9NO_4$ s. Anthrapurpuramid *S.* 435.

h. 2,3-Dioxyanthrachinon, Hystazarin. *V.* Der Monomethyläther findet sich, neben anderen Körpern, in der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 67, 822). — *B.* Entsteht, neben wenig Alizarin, bei 4–5stündigem Erhitzen auf 140 bis 150° von (5 g) Brenzkatechin mit (6,8 g) Phtalsäureanhydrid und (75 g) Vitriolöl (SCHÖLLER, *B.* 21, 2503). Man gießt in 750 cem Wasser, erhitzt zum Sieden, filtrirt, kocht den Filterrückstand mit Wasser aus, löst ihn in Kalilauge und fällt die warme Lösung durch Säure. Der getrocknete Niederschlag wird mit siedendem Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug abgedampft und aus dem Rückstand, durch siedendes Benzol, das Alizarin ausgezogen. Der Dimethyläther entsteht bei kurzem Erhitzen auf 100° von 3,4-Dimethoxyo-Benzoylbenzoesäure mit Vitriolöl (LAGODZINSKI, *B.* 28, 118). — Orangegelbe, feine Nadelchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 260° . Fast unlöslich in Benzol, äußerst schwer löslich in heißem Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer, in Ammoniak mit violetter, in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Die Lösung in verd. Natronlauge hat zwei Absorptionsstreifen im Gelb bei $\lambda = 619,8$ und $587,4$; Spektrum: KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 559. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Reducirt, beim Kochen, Silberlösung. Wird von Zinkstaub (und Essigsäure) in das Derivat $C_{14}H_6(C_2H_3O)_4$ (s. Bd. II, *S.* 1119) umgewandelt. Färbt Thonerdebeizen nur sehr schwach roth. — $Ca.C_{14}H_6O_4$. Dunkelvioletter Niederschlag (SCHÖLLER, *B.* 22, 683). — $Ba.C_{14}H_6O_4$ (bei 130°). Dunkelblauer Niederschlag.

Methyläther $C_{15}H_{10}O_4 = C_{14}H_7O_4.CH_3$. Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelz-p.: 232° (PERKIN, HUMMEL). Sublimirt nicht unzersetzt.

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4.(CH_3)_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig) (LAGODZINSKI). Bei der Reduktion mit Zinkstaub (+ verd. NH_3) entsteht 2,3-Dimethoxyanthracen.

Monoäthyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_7O_3.OC_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, beim Kochen von (1 Thl.) Hystazarin mit (1 Thl.) festem Kali, etwas Wasser und C_2H_5J

(SCHÖLLER, *B.* 22, 684). Nach dem Abdestilliren des C_2H_5J bleibt der Diäthyläther ungelöst. Aus der alkalischen Lösung wird, durch HCl , der Monoäthyläther gefällt. — Undeutliche, gelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 234—240°. Löst sich, mit rother Farbe, in Alkalien und Erden.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_2(O.C_2H_5)_2$. *B.* S. den Monoäthyläther (SCHÖLLER). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—163°.

Diacetylderivat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$. Gelbe Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 205—207° (SCHÖLLER, *B.* 21, 2505).

i. **2,6-Dioxyanthrachinon**, Anthraflavinsäure. *B.* Beim Schmelzen von 2,6-Anthrachinondisulfonsäure mit Natron (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 379; 11, 970); findet sich daher im künstlichen Alizarin (SCHUNCK, *J.* 1871, 490; PERKIN, *Z.* 1871, 583; LIEBERMANN, *B.* 5, 868). Beim Erhitzen von *m*-Oxybenzoesäure mit Schwefelsäure (ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 401, 434; vgl. BARTH, SENHOFER, *A.* 170, 100). — *D.* Man erhitzt 4 Stunden lang in einem langhalsigen Kolben ein Gemenge von 40 g *m*-Oxybenzoesäure, 180 g Vitriolöl und 20 g H_2O auf 190°. Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Benzol, wobei Anthraflavinsäure ungelöst bleibt (ROSENSTIEHL). — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in Blättchen. Unlöslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$, Aether; schwer löslich in Eisessig. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 10° 1,18 Thle. und bei 17° 1,40 Thle. Anthraflavinsäure (ROSENSTIEHL). Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen zwischen Blau und Grün (*B.* 19, 2330). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthracen (SCHUNCK, *B.* 4, 360). Beim Kochen mit Zinkstaub und NH_3 entsteht ein Körper $C_{14}H_{10}O_3$ (LIEBERMANN, *B.* 21, 445). Derselbe liefert ein Triacetylderivat $C_{14}H_7(C_2H_3O)_3$ (Nadeln; Schmelzp.: 165°; die alkoholische Lösung fluorescirt blau). Anthraflavinsäure liefert, beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, das Oxanthranolderivat $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_4$. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; das Natriumsalz ist ausgezeichnet durch seine geringe Löslichkeit in Wasser und seine Krystallisationsfähigkeit (Unterschied der Anthraflavinsäure von der Isoanthraflavinsäure). Unlöslich in kaltem Barytwasser; schwer löslich in kaltem Kalkwasser und noch schwerer in heissem. Die Lösung in heissem Barytwasser ist braungelb. Das Barytsalz wird durch CO_2 zerlegt. Wird von gelatinöser Thonerde nicht aufgenommen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — $Na_3.C_{14}H_6O_4 + 5H_2O$ (ROSENSTIEHL). — $Ba.C_{14}H_6O_4 + 6\frac{1}{2}H_2O$ (?). Rothbraune Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Barytwasser. Hält bei 100° $1\frac{1}{2}H_2O$ und bei 150° $\frac{1}{2}H_2O$ (PERKIN). Hält bei 150° $1H_2O$ (SCHUNCK, ROEMER).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. *D.* Durch Erhitzen von Anthraflavinsäure mit Natronlauge, Methyljodid und etwas Holzgeist auf 120° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 383). — Schmelzp.: 247—248°. Absorptionsspektrum: Krüss, *Ph. Ch.* 18, 561.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 232° (SCHUNCK, ROEMER). Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Absorptionsspektrum: Krüss, *Ph. Ch.* 18, 561. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verseift, wohl aber beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 200° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1799).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 228—229° (PERKIN, *J.* 1873, 449). Verdampft fast unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in kochendem Eisessig.

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_{14}H_6(C_6H_5O)_2O_4$. Blassgelbe, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 275° (PERKIN). Fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig.

Tetrabromanthraflavinsäure $C_{14}H_4Br_4O_4$. *D.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine alkoholische Lösung von Anthraflavinsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 382). — Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tetranitroanthraflavinsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *B.* Entsteht, neben einer Trinitrooxybenzoesäure, bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 1 Thl. Anthraflavinsäure mit 30—40 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (SCHARDINGER, *B.* 8, 1487). SCHARDINGER benutzte zu seinen Versuchen das rohe Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf *m*-Oxybenzoesäure (Anthraflavon), welches zum größten Theile aus Anthraflavinsäure besteht. Es ist daher anzunehmen, dass der von Sch. beschriebene Körper wirklich ein Derivat der Anthraflavinsäure und nicht der isomeren Dioxyanthrachinone ist. — Gelbe Nadeln. Explodirt bei 307,6° (kor.), ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser mit rother Farbe. Löst sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe. Geht, beim Kochen mit Salpetersäure, in Trinitrooxybenzoesäure über. — Trockene Tetranitroanthraflavinsäure absorbiert Ammoniakgas nach der Formel $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 + 4NH_3$; beim Stehen über $CaCl_2$ entweicht NH_3 , und es hinterbleibt $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 \cdot 3NH_3$. Dieses Salz geht bei 100° über

in $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 \cdot 2NH_3$. Letztere Verbindung löst sich leicht in Wasser und giebt mit $AgNO_3$ einen bräunlichen Niederschlag $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4 \cdot Ag_2$, der aus haarfeinen, seideglänzenden Nadelchen besteht.

k. 2,7-Dioxyanthrachinon, Isoanthraflavinsäure $OH \cdot C_6H_3(CO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH + H_2O$. *B.* Entsteht beim Schmelzen von 2,7-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali und findet sich daher im rohen Alizarin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 379). — *D.* Rohes Alizarin wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag in kaltem Barytwasser gelöst. Man fällt die Lösung mit HCl und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. Oder man kocht das rohe Alizarin mit überschüssigem Kalkwasser, fällt die Lösung mit HCl und krystallisiert den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um (ROEMER, SCHWARZER, *B.* 15, 1041). — Lange, gelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 150° . Schmilzt oberhalb 330° . Sublimiert in glänzenden, gelben Blättchen oder Nadeln. Fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether; in Essigsäure schwerer löslich als in Alkohol. Leicht löslich in kaltem Kalk- oder Barytwasser und ebenso in Alkalien mit tiefrother Farbe. Unterscheidet sich von der Anthraflavinsäure durch die Löslichkeit in kaltem Barytwasser und in kalter, alkoholischer Bleizuckerlösung. Das Baryumsalz wird durch CO_2 zerlegt. Löst sich in heissem Vitriolöl mit tiefrother Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: *B.* 19, 2330. Wird, von Zinkstaub und Ammoniak, zu Desoxyisoanthraflavinsäure $C_{14}H_{10}O_8$ (S. 245) reducirt. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Oxanthranolderivat $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_4$. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Wie Anthraflavinsäureäthyläther. — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $193-194^\circ$ (SCHUNCK, ROEMER). — Absorptionsspektrum: KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 562. Wenig löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Blassgelbe, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 195° (SCHUNCK, ROEMER). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigsäure.

Tetrabromisoanthraflavinsäure $C_{14}H_4Br_4O_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig (SCH., R.).

Tetranitroisoanthraflavinsäure $C_{14}H_4N_4O_{12} = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *D.* Durch allmähliches Eintragen von entwässelter Isoanthraflavinsäure in überschüssige Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (ROEMER, SCHWARZER, *B.* 15, 1045). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus verdünnter Salpetersäure). Schmilzt nicht bei 300° . Fast unlöslich in Benzol, sehr leicht löslich in Aether, schwer in Eisessig und Salpetersäure. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe; die Lösung wird beim Kochen mit Zinkstaub gelb und zuletzt grünlichgelb. — $K_2 \cdot C_{14}H_2N_4O_{12} + 2H_2O$. Lange, rubinrothe, seideglänzende Nadeln (charakteristisch). — Das Silbersalz bildet lange, rothbraune Nadeln.

l. Isochryszin. *B.* Entsteht, neben m-Benzdioxyanthrachinon, beim Behandeln des Farbstoffes [1a] $C_{22}H_{17}N_3O_9$ (aus 1,5-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl) (S. 412) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 897). Beim Behandeln des Farbstoffes [1b] $C_{22}H_{17}N_3O_{12}$ (aus Dinitroanthrachinon und H_2SO_4) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 897). Wird durch Barytwasser, vom m-Benzdioxyanthrachinon, getrennt. — Tiefrothe Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt, schon bei niedriger Temperatur, in orangerothen Blättchen oder Nadeln, die bei $175-180^\circ$ schmelzen. Löslich in Kalilauge und Ammoniak mit violetter, in Vitriolöl mit rothgelber Farbe. Liefert ein unlösliches Barytsalz. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Graugelbe Nadeln. Schmilzt bei $160-165^\circ$ (LIFSCHÜTZ).

Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_9NSO_7 = O_2 \cdot C_{14}H_4(NH_2)(OH)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Anhydrid und der Schwefelsäureester dieser Säure entstehen beim Erhitzen von α -Nitroanthrachinonsulfonsäure mit Vitriolöl auf 200° (CLAUS, *B.* 15, 1522; CLAUS, ENGELING, *B.* 16, 903; LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 902). Die freie Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure gewinnt man durch Kochen ihres Anhydrides oder Schwefelsäureesters mit überschüssigen Basen. — Rostrothes Pulver mit grünlichem Metallreflex. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Außerst löslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol mit tiefrother Farbe und daraus als Krystallmehl sich abscheidend. Die alkoholische Lösung fluorescirt und zeigt zwei charakteristische, breite Absorptionsbänder. Unlöslich in Aether, Benzol u. s. w. Die Lösung in Alkalien ist blauviolett. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen unlöslich. Die neutralen Salze der Alkalien geben rothe, die basischen (durch CO_2 zerlegbaren) Salze blaue Lösungen.

Anhydrid, Aetheroxyaminoanthrachinonsulfonsäure $C_{28}H_{16}N_2S_2O_{18} = O(C_{14}H_4(OH)(NH_2)SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α -Nitroanthrachinonsulfonsäure mit weniger

als 20 Thln. Vitriolöl auf 200° (CLAUS). Man behandelt das Produkt wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol, wobei zunächst nur der Schwefelsäureester ausgezogen wird. — Dunkelvioletter, kaum krystallinischer Niederschlag (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether, CHCl_3 , Benzol, Eisessig. Bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze, mit Baryt ein ziemlich schwer lösliches. Wird, beim Kochen mit Alkalien, in Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure übergeführt.

Schwefelsäureester der Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure. *B.* Beim Erhitzen von α -Nitroanthrachinonsulfonsäure mit mehr als 20 Thln. Vitriolöl auf 200° (CLAUS). — Roth, fuchsinähnlich. Löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen; das Baryumsalz scheidet, beim Kochen mit Wasser, BaSO_4 ab und liefert Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure.

Trioxyanthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5 = \text{C}_{14}\text{H}_5(\text{OH})_3\text{O}_3$. 14 isomere Formen möglich. Die Trioxyanthrachinone entstehen meist durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Dioxyanthrachinone. Es sind Farbstoffe, wie das Alizarin; sie färben gebeizte Zeuge.

a. 1, 2, 3-Trioxyanthrachinon, Anthragallol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3$. *V.* Drei isomere Anthragaloldimethyläther finden sich in der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1168; 67, 819). — *B.* Durch 8stündiges Erwärmen auf 70° und zuletzt auf 125° eines Gemenges von 1 Thl. Gallussäure, 2 Thln. Benzoesäure und 20 Thln. Vitriolöl (SEUBERLICH, *B.* 10, 39). $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Produkt wird in Wasser gegossen, der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht und hierauf mit schwach angesäuertem Alkohol ausgezogen. Entsteht auch beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 2 Thln. Phthalsäureanhydrid und 50 Thln. Vitriolöl (SEUBERLICH). $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. — Sublimirt bei 290° in orangerothern Nadeln. Schmelzp.: 310° (CAHN, *B.* 19, 2335). Kaum löslich in Wasser, CHCl_3 , CS_2 ; löslich mit braungelber Farbe in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich mit grüner Farbe in Alkalien. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2331. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Phthalsäure oxydirt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Alizarin (?). Wird von Zinn und HCl zu Anthragallohydranthron $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (s. u.) reducirt. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Oxanthranolderivat $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_5$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (WOLF, *J.* 1881, 573). Beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak entsteht Anthragaloldamid. Färbt Thonerdebeizen braun (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 18, 2148). Anthragalolsulfonsäure: GEORGIEVICS, *M.* 6, 759. — $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5 \cdot \text{Pb}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Dunkel violettbrauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Anthragallol mit alkoholischer Bleizuckerlösung.

Methyläther $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5(\text{OH})_2$. *B.* Bei 1stündigem Erhitzen des α -Dimethyläthers mit konc. HCl auf 150° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1171). — Lange, orangerothe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 275°. Löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe.

Dimethyläther $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5 \cdot \text{OH}$. *V.* Zwei isomere Dimethyläther finden sich in der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1168). Man extrahirt 1 Thl. der Wurzel mit 10 Thln. wässriger, schwefliger Säure und kocht den sauren Auszug mit 0,03 Thln. H_2SO_4 . Der erhaltene Niederschlag wird getrocknet, mit Toluol ausgekocht und die Toluollösung mit heisser verd. Natronlauge geschüttelt. Aus der alkalischen Lösung entfernt man, durch BaCl_2 , Alizarin, fällt dann mit HCl und trennt die beiden Methyläther durch Krystallisation aus Alkohol, dann durch Versetzen der konc. alkoholischen Lösung mit NH_3 , wodurch zunächst das NH_3 -Salz des α -Aethers auskrystallisirt.

a. α -Derivat. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 209° (P., H.). Schwer löslich in Essigsäure und Toluol, unlöslich in CHCl_3 und CS_2 .

b. β -Derivat. Lange, dünne, strohgelbe, seidglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—227° (P., H.). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Das NH_3 - und Ba-Salz sind sehr leicht löslich in verd. Alkohol (Unterschied vom α -Derivat).

c. γ -Derivat. Orangegelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 212—213° (P., H., *Soc.* 67, 824). Leicht löslich in Alkohol, schwer in CHCl_3 .

Aethyläther $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5 = (\text{OH})_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. a. 2-Aethyläther. *B.* Aus Anthragallol, Kalilauge und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1169). — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Ziemlich löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

b. 3- oder 1-Aethyläther. *B.* Aus Anthragalloblei und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bei 220° (L., J.). — Rothe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in Alkohol und

Aether. Löst sich in NH_3 und Natron mit kornblumenblauer Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker dunkelblauschwarz gefärbt (Trennung vom Diäthyläther). Färbt gebeizte Zeuge ähulich wie Alizarin, nur blauer.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = OH.C_{14}H_5O_2(OC_2H_5)_2$. a. Verbindung. *B.* Aus Anthragallol, Kalilauge und C_2H_5J (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1169). — Braune Nadeln. Schmelzpt.: 144° . Färbt nicht gebeizte Zeuge.

b. Verbindung. *B.* Aus Anthragallolblei und C_2H_5J bei 220° (L., J.). — Citronengelbe, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 198° (L., J.). Leicht löslich in Aether und in heissem Alkohol.

Dimethylätheracetat $C_{18}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2.C_{14}H_5O_2.OC_2H_5O$. a. α -Derivat. *B.* Aus α -Anthragalloldimethyläther und Essigsäureanhydrid (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1169). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: $213-215^{\circ}$.

b. β -Derivat. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 175° (P., H.).

c. γ -Derivat. Orangefarbene Blättchen. Schmelzpt.: 160° (P., H., *Soc.* 67, 824).

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. *D.* Durch Kochen von Anthragallol mit Essigsäureanhydrid (SEUBERLICH). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 181 bis 182° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1170). Unlöslich in Wasser und in kalter, sehr verdünnter Kalilauge.

Anthragallolamid $C_{14}H_9NO_4 = C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_2.NH_2$ ($NH_2 = 1$) (?). *B.* Bei 20—30 Minuten langem Kochen von Anthragallol mit viel überschüssigem Ammoniak (GEORGIEVICHS, *M.* 6, 755). Man verdunstet die Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Alkohol um. — Schwarze, grünglänzende Nadeln oder rothbraunes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalien mit blauer Farbe. Löst sich in Salzsäure mit röthlichgelber Farbe. Liefert, mit Aethylnitrit, das Dioxyanthrachinon 2, 3 (?).

Anthragallolhydranthron $C_{14}H_{10}O_4$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 5 Thln. rauch. HCl in ein kochendes Gemisch aus 1 Thl. Anthragallol, 5 Thln. Zinn und 40 Thln. Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 21, 444). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbliche Nadeln. Löst sich in Alkalien; die gelbbraune Lösung wird an der Luft sofort violett. Liefert ein bei $203-205^{\circ}$ schmelzendes Tetracetylderivat $C_{14}H_6(C_2H_5O_2)_4$.

b. 1, 2, 4-Trioxyanthrachinon, Purpurin $C_8H_4(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *V.* In der Krappwurzel (DEBUS, *A.* 66, 358; 86, 117; WOLF, STRECKER, *A.* 75, 20), wahrscheinlich als Glykosid. Jedenfalls ist das Purpuringlykosid weit unbeständiger, als das Alizaringlykosid (Ruberythrin säure), denn ersteres wird, schon durch Erwärmen mit wässeriger, schwefeliger Säure auf $50-60^{\circ}$, zerlegt (E. KOPF'S Verfahren zur Darstellung von Purpurin aus Krapp: *J.* 1861, 938). — *B.* Durch Erhitzen von (1 Thl.) Alizarin (LALANDE, *J.* 1874, 486) oder Chinizarin (BAEYER, CARO, *B.* 8, 152) mit 1 Thl. Braunstein und 8—10 Thln. Schwefelsäure auf 160° . Aus 4-Aminoalizarin und HNO_2 (BRASCH, *B.* 24, 1614). Beim Schmelzen von Alizarinpurpursulfonsäure mit Kali (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 176). Beim Erhitzen von Tribromanthrachinon mit Kali auf 200° (DIEHL, *B.* 11, 184). Entsteht in kleiner Menge, neben Chinizarin, beim Erhitzen eines Gemenges von p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 608). Purpurincarbonsäure $C_{16}H_8O_7$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Purpurin. — *D.* Um Purpurin von beigemengtem Alizarin zu befreien, krystallisirt man es wiederholt aus heisser Alaunlösung um; es ist darin leichter löslich als Alizarin. Endlich krystallisirt man es aus wässrigem Alkohol um (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 551). — Purpurin kann auch dadurch von Alizarin getrennt werden, dass man die Lösung des Gemenges von beiden in Natronlauge mit CO_2 sättigt. Hierbei fällt nur Alizarin nieder (AVERBACH, *B.* 4, 979).

Nachweis von Purpurin. Absorptionsspektrum des Purpurins: H. VOGEL, *B.* 9, 164. Durch die Gegenwart gewisser Basen wird das Spektrum mehrfach modificirt, so namentlich durch Magnesia und Thonerde (Nachweis von Magnesia und Thonerde vermittelt Purpurin: VOGEL; LEPEL, *B.* 9, 1835; 10, 159). Das Absorptionsspektrum einer ammoniakalischen Purpurinlösung ähnelt jenem einer magnesiahaltigen Lösung; setzt man aber etwas Gypslösung hinzu, so tritt das Spektrum des reinen Purpurins scharf hervor (VOGEL, *B.* 10, 157).

Um kleine Mengen Alizarin im Purpurin nachzuweisen, lässt man die Lösung des Purpurins in Natronlauge an der Luft stehen, bis sie farblos geworden und das Purpurin also zerstört ist. Auf erneuten Zusatz von Natron treten dann die Absorptionsstreifen des Purpurins nicht mehr hervor. Man säuert nun die Lösung mit HCl an und schüttelt mit Aether aus; das in Lösung gegangene Alizarin kann dann leicht an seinem Spektrum erkannt werden (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 176).

Lange, orangefarbene Nadeln, die $1\text{H}_2\text{O}$ enthalten (aus wässrigem Alkohol). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei in kleinen, tiefrothen Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und beginnt bei 150° zu sublimiren. Schmelzp.: 253° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 552); 256° (DIEHL). Löslich in Wasser mit tiefgelber Farbe, die Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen. Löslich in Aether und CS_2 , leicht löslich in kochendem Benzol oder in siedendem Eisessig. Die Lösungen haben zwei Absorptionsbänder, eins auf der Linie F, das andere nahe bei E. Die Lösung in Vitriolöl zeigt einen dritten Absorptionsstreifen im Gelb. Löslich mit hochrother Farbe in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien; die Lösungen zeigen zwei Bänder im Grün. Fast unlöslich in alkoholischer Natronlösung. Ganz unlöslich in kochendem Kalk- und Barytwasser, damit einen purpurrothen Lack gebend. Löst sich in siedender Alaunlösung mit gelbrother Farbe; die Lösung fluorescirt stark und zeigt dieselben Absorptionsstreifen, wie die alkoholische Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Purpurins ab. Die in Wasser unlösliche Verbindung der Thonerde mit Purpurin löst sich in überschüssiger Alaunlösung. Wird von Salpetersäure zu Phthalsäure oxydirt. Diese Säure entsteht auch beim Stehen einer alkalischen Purpurinlösung am Lichte oder beim Behandeln einer solchen Lösung mit rothem Blutlaugensalz (DRALLE, *B.* 17, 376). Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 305). Geht, bei längerem Erhitzen auf 300° , in Chinizarin $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OH})_2\text{O}_5$ über (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Geht durch Reduktionsmittel (alkalische Zinnoxydullösung, Natriumamalgam, Phosphor) leicht in Purpuroxanthin $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ über. Die anderen Trioxyanthrachinone zeigen nicht eine Reducirbarkeit in dem gleichen Sinne, offenbar weil sie nicht alle drei Hydroxyle in einem Benzolkerne enthalten (ROSENSTIEHL, *B.* 10, 2172). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge scharlach- bis dunkelroth. — $\text{Pb.C}_{14}\text{H}_6\text{O}_5$. Violetter Niederschlag, löslich in Essigsäure und Kali (DEBUS).

Diäthyläther $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *D.* Aus dem Kaliumsalz und Aethyljodid bei 150° (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFNER, *J.* 1864, 543). — Roth, krystallinisch. In Alkohol wenig löslich.

Triacetat $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{C}_{14}\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{O}_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: $192\text{--}193^\circ$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 192); $198\text{--}200^\circ$ (SCHUNCK, ROEMER).

Brompurpurin $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrO}_5$. *B.* Beim Erhitzen von Purpurin mit Brom auf 150 bis 200° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Beim Erwärmen von Dibrompurpuroxanthin $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$ mit Vitriolöl auf 200° (PLATH, *B.* 10, 615). Beim Versetzen von, in kochendem Wasser vertheilter, Purpurincarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5(\text{CO}_2\text{H})$ mit Brom (LIEBERMANN, PLATH, *B.* 10, 1619). — Tiefrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 276° (SCH., *R.*). Aehnelt sehr dem Purpurin, ist aber in Alkohol und Eisessig schwerer löslich als dieses.

Pseudonitropurpurin $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_7$. *B.* Man rührt Alizarin mit rauchender Salpetersäure zu einem dünnen Brei an (BRASCH, *B.* 24, 1615). Sobald im Gemisch spektroskopisch kein Alizarin mehr nachweisbar ist, gießt man in Eiswasser. Aus Purpurin und rauch. Salpetersäure bei 0° oder aus 4- oder 3-Nitroalizarin und Salpetersäure (spec. Gew.=1,5) (BRASCH). — Gelb. Geht, in feuchtem Zustande allmählich, beim Behandeln mit Alkalien oder beim Kochen mit Wasser, sofort in Nitropurpurin über.

Nitropurpurin $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_7 = \text{NO}_2\text{.C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5$. *B.* Aus Pseudonitropurpurin, beim Lösen in Natron oder beim Kochen mit Wasser (BRASCH, *B.* 24, 1617). — Hochroth. Wird durch rauchende Salpetersäure in Pseudonitropurpurin umgewandelt.

Purpurinamid(1), Purpureinaminopurpuroxanthin $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{.C}_6\text{H}(\text{NN}_3)(\text{OH})_2$. *B.* Beim Erhitzen von Purpurin oder Purpurincarbonsäure mit wässrigem Ammoniak auf 150° (STENHOUSE, *A.* 130, 337; LIEBERMANN, *A.* 183, 212). $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5 + \text{NH}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — Braunc, metallgrünlänzende Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in CS_2 und in kalten, verdünnten Säuren; wenig löslich in Aether und in kaltem Wasser, viel leichter in heißem Wasser und sehr leicht in Alkohol. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in Purpuroxanthin $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ über.

c. 1,2,5(?)-Trioxyanthrachinon, Oxychryszin, Oxyanthrarufin. *B.* Beim Schmelzen von Chryszin (LIEBERMANN, *A.* 183, 191), Anthrarufin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1179; LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1617), 1,5 oder γ -Anthrachinondisulfonsäure (LIEBERMANN, DENNST, *B.* 12, 1289) mit (6 Thln.) Kali. Beim Erhitzen von (1 Thl.) Anthraflavinsäure oder β -Anthrachinondisulfonsäure mit (10 Thln.) Natronkali auf 300° (OFFERMANN, *A.* 280, 16). — Sehr kleine, röthliche Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt in rothen Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Löst sich in stark verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe, die auf Zusatz von mehr Kali kornblumenblau wird. Giebt mit Barytwasser einen unlöslichen, blauen Niederschlag. Zeigt, in alkoholischer Alaunlösung, keine Absorptionsstreifen (Unterschied von Purpurin). Die Lösung in Vitriolöl zeigt zwei

verwaschene Absorptionsstreifen im Grün und zwischen Blau und Grün. Färbt ge-
beizte Zeuge.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Nadelchen. Schmelzpt.: 192—193°
(LIEBERMANN, A. 183, 192); 205° (OFFERMANN).

d. 1,2,6-Trioxyanthrachinon, Flavopurpurin. *B.* Beim Schmelzen von
2,6-Anthrachinondisulfonsäure (CARO, B. 9, 682; SCHUNCK, ROEMER, B. 9, 679) mit Kali-
Zur Reinigung von beigemengter Anthraflavinsäure oder Isoanthraflavinsäure bindet man
das Flavopurpurin an Baryt und kocht die Barytsalze mit Wasser aus, oder man fällt
die alkoholische Lösung mit Bleizucker, wodurch nur Flavopurpurinblei ausfällt (LIEBER-
MANN, B. 21, 441). — *D.* Käufliches Flavopurpurin (1 Thl.) übergießt man mit (6 Thlu.)
Wasser, giebt Kali bis zur alkalischen Lösung hinzu, filtrirt, verdünnt das Filtrat auf
30 Thle. mit Wasser und fällt mit Bleiacetat, bis eine Probe des Filtrates mit Bleiacetat
einen Niederschlag giebt, der, nach dem Einleiten von CO_2 , nur noch ganz helldergelb
gefärbt ist. Hierdurch fällt zunächst nur Flavopurpurin aus. Der Niederschlag wird
abfiltrirt, mit Wasser wiederholt ausgekocht, bis das Waschwasser nur mehr hellrosa ge-
färbt ist, dann abgepresst und mit Alkohol und H_2SO_4 zerlegt. Man verdunstet die
alkoholische Lösung, entfernt die erste Krystallisation und krystallisirt die folgenden aus
Wasser um (JELLINEK, B. 21, 2524). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt ober-
halb 330°. Siedep.: 459°(kor.) (RECKLINGHAUSEN, B. 26, 1515). Sublimirt in langen, dem Alizarin
ähnlichen Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, schwer
in Aether. In Kalilauge mit Purpurfarbe löslich; die Lösung zeigt zwei Absorptions-
bänder, etwas entfernter vom Roth als beim Alizarin, und einen breiten Streifen im
Blau. Löslich in NH_3 und Soda mit gelbrother Farbe; wenig löslich in heißem Baryt-
wasser mit rothvioletter Farbe. Löst sich in salpetersäurefreiem Vitriolöl mit rothvioletter
Farbe, in salpetersäurehaltigem mit rothbrauner Farbe (SCHUNCK, ROEMER, B. 10, 1823);
Absorptionsspektrum der Lösung: LIEBERMANN, KOSTANECKI, B. 19, 2331; KRÜSS, Ph. Ch.
18, 558. Trägt man rauchende Salzsäure in eine kochende, eissigsäure Lösung von
Flavopurpurin ein, so entsteht ein Körper $C_{13}H_{10}O_4$ (LIEBERMANN, B. 21, 441). Durch
Kochen von Flavopurpurin mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält
man einen in Essigsäure schwer löslichen Körper $C_{14}H_6(C_2H_3O)_5$ (Blättchen;
Schmelzpt.: 239—240°; die alkoholische Lösung fluorescirt blau) und das in Essigsäure
leicht lösliche Oxanthranolderivat $C_{14}H_6(C_2H_3O)_4$ (Flocken; Schmelzpt.: 250—260°)
(LIEBERMANN).

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2.C_{14}H_6O_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Flavopurpurin, Kalilauge
und C_2H_5J bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, B. 21, 1170). — Leicht löslich in Alkohol
und Aether.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = OH.C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Lange, haarfeine, röthlichgelbe
Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: 209° (L., J.). Schwer löslich in Alkohol
und Aether. Die Lösung in Vitriolöl ist blutroth. Absorptionsspektrum: KRÜSS,
Ph. Ch. 18, 562.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_7 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_5$. *D.* Beim Kochen von Flavopurpurin mit
Essigsäureanhydrid (SCHUNCK, ROEMER, B. 10, 1822). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzpt.:
238°. Fängt bei 160° an zu sublimiren (SCHUNCK, ROEMER, B. 13, 42). Sublimirt in feinen,
rothgelben Nadelchen. Schwer löslich in Eisessig und noch schwerer in Alkohol. Leicht
löslich in Benzol (Unterschied und Trennung von Anthrapurpurin). Wird von ätzenden
und kohlen-sauren Alkalien leicht zersetzt.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. *D.* Durch Erhitzen von Flavopurpurin
mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° (SCHUNCK, ROEMER). — Gelbe Nadeln. Schmelzpt.:
195—196°. In Essigsäure löslicher, als das Diacetat. Wird von Alkalien, erst beim
Kochen, verseift.

Diphenylcarbamidflavopurpurin $C_{28}H_{18}N_2O_7 = [NH(C_6H_5).CO_2]_2.C_{14}H_6O_3$. *B.*
Aus Flavopurpurin und Phenylcarbonimid bei 165° (TESMER, B. 18, 2610). Man kocht das
Produkt mit Alkohol, Eisessig und wieder mit Alkohol aus. — Mikroskopische Blättchen.
Unlöslich. Löst sich in kochendem Anilin, dabei in Flavopurpurin und Carbanilid
zerfallend.

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_7 = C_{14}H_6(C_7H_5O)_2O_5$. *D.* Durch Kochen von Flavopurpurin mit
Benzoylchlorid (SCHUNCK, ROEMER). — Kleine, blassgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.:
208—210°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Tribromflavopurpurin $C_{14}H_5Br_3O_5$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine
kochende, eissigsäure Lösung von Flavopurpurin (SCHUNCK, ROEMER). — Orangegelbe
Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 284°. Schwer löslich in Eisessig. Die Lösung

in Natron hat dieselbe Farbe und zeigt dieselben Absorptionsstreifen, wie eine alkalische Alizarinlösung, aber schwächer.

e. 1, 2, 7-Trioxyanthrachinon, Anthrapurpurin, Isopurpurin, Oxyiso-anthraflavinsäure. *B.* Findet sich im rohen künstlichen Alizarin (AUERBACH, *J.* 1874, 488; PERKIN, *J.* 1873, 450). Entsteht beim Schmelzen von 2,7-Anthrachinondisulfonsäure mit Natron (CARO, *B.* 9, 682; vgl. SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 679; ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 405). Beim Erhitzen von (1 Thl.) m-Benzdioxyanthrachinon mit (10 Thln.) Natronkali auf 190° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 972; OFFERMANN, *A.* 280, 14). Entsteht, neben etwas Flavopurpurin, beim Schmelzen von α -Dibromanthrachinon mit Kali (PERKIN, *Soc.* 37, 557). — Lange, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 330°. Siedep.: 462° (*Kor.*) (RECKLINGHAUSEN, *B.* 26, 1515). Wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether und CHCl_3 , leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Benzol. Löst sich in reinem Vitriolöl mit rothbrauner, in salpetersäurehaltigem mit rothvioletter Farbe (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1823); Absorptionsspektrum der Lösung: *B.* 19, 2331. Fängt bei 170° an zu sublimiren (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Sublimirt in derben, rhombischen Krystallen. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe; die Lösung zeigt dieselben zwei Absorptionsbänder wie eine Alizarinlösung. Löst sich schwer in heissem Barytwasser mit violetter Farbe (charakteristisch). Beim Erhitzen mit Natronkali auf 290° entsteht m-Benztrioxyanthrachinon (OFFERMANN, *A.* 280, 25). Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Oxalsäure, aber keine Phtalsäure. Verhalten gegen Reduktionsmittel: ROSENSTIEHL. Durch Kochen von Anthrapurpurin mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Körper $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ (LIEBERMANN, *B.* 21, 443). Beim Behandeln mit Zinkstaub und NH_3 entstehen mikroskopische Nadeln $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OH})_4$, deren Tetraacetylderivat $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ in Nadeln krystallisirt und bei 167° schmilzt (LIEBERMANN).

Aethyläther $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6 = (\text{OH})_2\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. *B.* Aus Anthrapurpurin, Kalilauge und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1170). — Orangerothe, glasglänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 265°. Die Lösung in Vitriolöl ist rothviolett.

Diäthyläther $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{OH}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. *a.* Verbindung. *B.* Aus Anthrapurpurin, Kalilauge und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (LIEBERMANN, JELLINEK). — Gelbe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 162°. Löslich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

b. Verbindung. *B.* Aus Anthrapurpurinblei und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bei 220° (L., J.). — Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Absorptionsspektrum: KRÜS, *Ph. Ch.* 18, 560.

Triacetat $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{C}_{14}\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{O}_6$. Hellgelbe Schuppen. Schmelzp.: 220—222° (PERKIN). Wenig löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig.

Tribenzolsulfonat $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_{11} = \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Gelbliche Prismen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 182—186° (GEORGESCU, *Bulet.* 1, 214).

Tribenzoat $\text{C}_{35}\text{H}_{20}\text{O}_8 = \text{C}_{14}\text{H}_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3\text{O}_6$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 183—185° (PERKIN).

Anthrapurpurinamid, Aminoisoanthraflavinsäure $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{OH})_2\text{O}_2$. *B.* Bei nicht sehr hohen Temperaturen verbindet sich Anthrapurpurin mit NH_3 zu einem Körper, welcher, durch Säuren und Alkalien, leicht wieder in Anthrapurpurin zurückverwandelt wird. Erhitzt man aber beide Körper auf 150—180°, so entsteht Anthrapurpurinamid (PERKIN, *J.* 1878, 669). — Schwarzgrüne Krusten (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Ist gegen siedende Kalilauge beständig. Gibt mit Baryt ein in Wasser mit Purpurfarbe lösliches Salz. Wird von Aethylnitrit in Isoanthraflavinsäure übergeführt.

f. Trioxyanthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von Tetrabromanthrachinon mit 10 Thln. Natron auf 210° (DIEHL, *B.* 11, 186). — Kleine, hellbraune Nadeln (aus Eisessig). Löst sich mit braunrother Farbe in Alkohol, Eisessig, Vitriolöl, Natron. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Tetraoxyanthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_{14}\text{H}_4(\text{OH})_4\text{O}_2$. 22 isomere Formen möglich. *a.* Oxypurpurin. *B.* Beim Erhitzen von Purpurin mit Kali auf 240° (DIEHL, *B.* 11, 185). Aus Purpurin und rauchender Schwefelsäure, wie 1,2,6,9-Tetraoxyanthrachinon aus Alizarin (GATTERMANN, *J. pr.* [2] 43, 251). — Kleine, braunrothe Warzen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 290°. Sublimirt als brauner Anflug. Kaum löslich in Alkohol und Wasser, verhältnissmäßig leicht in Eisessig. Löst sich mit braunrother Farbe in Alkalien. Färbt gebeizte Zeuge schwach. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220°, ein Acetylderivat, das oberhalb 240° schmilzt.

b. 1,3,5,7-Anthrachinontetrol, Anthrachryson $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. *B.* Bei der trockenen Destillation von 3,5-Dioxybenzoesäure oder bei einstün-

digem Erhitzen von 1 Thl. dieser Säure mit 4 Thlu. Vitriolöl auf 120–140° (BARTH, SENHOFER, A. 164, 109). $2C_7H_6O_4 = C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. Beim Erhitzen von β -Resodicarbon-säure $C_8H_6O_6$ mit Vitriolöl (SENHOFER, BRUNNER, *Wiener Akademieber.* [1879], 80). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) (NOAH, B. 19, 754). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in gelben Blättchen. Schmilzt nicht bei 360°. Unlöslich in Wasser und CS_2 , sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Färbt gebeizte Zeuge schwach (B., S.); wahrscheinlich nur infolge von Beimengungen (LIEBERMANN). — $Ba(C_{14}H_6O_6)_2 + 11H_2O$. D. Durch Kochen von Anthrachrysen mit $BaCO_3$ und Wasser. — Dunkelrothe, krystallinische Flocken. Durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Anthrachrysen mit $BaCl_2$, scheiden sich nach und nach dunkelrothe Nadeln $Ba.C_{14}H_6O_6$ (bei 160°) ab.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Nadeln. Schmelzpt.: 253° (NOAH, B. 19, 755). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Eisessig, sehr wenig in kaltem.

e. Rufiopin $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. B. Beim Erhitzen von je 10 g Opian-säure (oder Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$) mit 250 g Vitriolöl auf 180° (LIEBERMANN, CHOJNACKI, A. 162, 323). $2(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H + 6H_2SO_4 = C_{14}H_6O_6 + 2CO_2 + 4CH_3.HSO_4 + 4H_2O + 2SO_2$. Die erhaltene Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Natron und Füllen mit Säuren gereinigt und endlich aus Aether umkrystallisirt. — Gelbrothe Krusten (aus Aether). Sublimirt, unter starker Zersetzung, in orangefarbenen Flocken. Schwer löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$; etwas löslich in kochendem Wasser, mäßig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Die Lösung in Kali ist violettroth. In der braunrothen, ammoniakalischen Lösung erzeugen $CaCl_2$ und $BaCl_2$ violette Niederschläge. Löst sich in Vitriolöl mit violetterer Farbe. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge braunroth. — $Ca.C_{14}H_6O_6$. — $Ba.C_{14}H_6O_6 + H_2O$.

d. α -Oxyanthragallol $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$. B. Entsteht, neben β -Oxyanthragallol und Rufigallussäure, bei 20stündigem Erhitzen auf 150° gleicher Moleküle m-Oxybenzoesäure und Gallussäure mit der zehnfachen Menge Vitriolöl (NOAH, A. 241, 270). Man fällt mit Wasser, kocht den gebildeten Niederschlag mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung zur Trockne und kocht den getrockneten und gepulverten Rückstand wiederholt mit Benzol aus. Hierbei löst sich α -Oxyanthragallol, während β -Oxyanthragallol ungelöst bleibt. — Kleine, gelbe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt schwer und nicht unzersetzt in orangegebeln Nadeln. Schmilzt nicht bei 350°. Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Löst sich in Kalilauge mit smaragdgrüner Farbe. Unlöslich in Barytwasser. Die Lösung in Vitriolöl ist violett und zeigt zwei Absorptionsstreifen zwischen D und F. Färbt gebeizte Zeuge wie Rufigallussäure.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 207–208° (NOAH). Sehr leicht löslich in Eisessig. Löst sich nicht unzersetzt in Alkohol.

e. β -Oxyanthragallol $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$. B. Siehe α -Oxyanthragallol (NOAH, 241, 271). Das rohe β -Oxyanthragallol wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 380°. Sublimirt, sehr schwer und unter theilweiser Zersetzung, in gelben Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und in Barytwasser. Löst sich in Kalilauge mit smaragdgrüner Farbe. Die Lösung in Vitriolöl ist braungelb und zeigt Absorptionsstreifen zwischen E und H, nicht aber zwischen D und E. Färbt gebeizte Zeuge.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Citronengelbe, schiefe Tafeln (aus Essigsäure). Schmelzpt.: 189° (NOAH). Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

f. 1,2,5,8-Anthrachinontetrol, Alizarinbordeaux, Chinalizarin $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. B. Siehe den Dimethyläther. Man sättigt die eisessigsäure Lösung des Dimethyläthers mit Salzsäuregas und erhitzt sie dann 3–4 Stunden lang auf 200° (LIEBERMANN, WENSE, A. 240, 301). Entsteht auch beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_6SO_4$ (dargestellt aus Chinizarin und rauch. Schwefelsäure) mit Natronlauge (KUMONT, *Dissert.*) — D. Man lässt (1 Thl.) Alizarin mit (wenigstens 10 Thlu.) rauchender Schwefelsäure (von 70–80% SO_3) 4 Tage lang bei 25–50° stehen, gießt dann auf Eis und löst den aus dem sauren Schwefelsäureester $C_{14}H_6O_4.SO_4$ bestehenden Niederschlag in Natronlauge. Die alkalische Lösung kocht man mit überschüssiger HCl (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 43, 239).

Der erhaltene Niederschlag wird destillirt (GATTERMANN, *J. pr.* [2] 43, 247). — Lange, tiefrothe Nadeln mit grünem Metallglanz. Schmilzt nicht bei 275°. Sublimirt in dunkelrothen Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Die Lösung in Vitriolöl hat dasselbe Absorptionsspektrum wie der Dimethyläther. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Wird von MnO_2 (und Schwefelsäure) zu Penta-oxyanthrachinon oxydirt. Vitriolöl erzeugt bei 200° Hexaoxyanthrachinon. Das Ca- und Ba-Salz ist in Wasser unlöslich. Färbt gebeizte Zeugeähnlich wie Cochenille. — $C_{14}H_6O_4 \cdot SO_4$. Glänzende Blättchen (aus Eisessig) (GATTERMANN).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(CO)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 130° eines Gemisches aus 10 g Hemipinsäure, 6 g Hydrochinon und 25 g reinem Vitriolöl (LIEBERMANN, WENSE, *A.* 240, 299). Man füllt das Gemisch mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, dann mit Eisessig und krystallisirt ihn aus Alkohol oder Benzol um. — Braunrothe, mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 225–230°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, etwas weniger in heißem Alkohol oder in heißem Benzol. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter, in Vitriolöl mit königsblauer Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Kalk oder Barytwasser blau gefärbt. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_5O_2)_4$. Nadelchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 201° (LIEBERMANN, WENSE, *A.* 240, 302).

3-Nitrotetraoxyanthrachinon, Nitroalizarinbordeaux $C_{14}H_7NO_8 = C_{14}H_8(NO_2) \cdot O_2(OH)_4$. *B.* Aus 1 Thl. 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon, gelöst in 10 Thln. Eisessig, und 0,7 Thln. rauch. Salpetersäure (GATTERMANN, *J. pr.* [2] 43, 249; KLIMONT). — Dunkle, metallisch-grünlänzende Nadeln (aus Nitrobenzol).

Pentaoxyanthrachinon $C_{14}H_6O_7 = C_{14}H_8(OH)_2O_5$. *a.* 1,2,5,8-Pentaoxyanthrachinon, Alizarincyanin *R.* *B.* Aus 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon mit MnO_2 und verd. Schwefelsäure (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 43, 242; GATTERMANN, *J. pr.* [2] 43, 250). — Bronzefarbene Blättchen (aus Nitrobenzol). Destillirt unzersetzt. Die Lösung in Vitriolöl ist blau und fluorescirt roth. Färbt mit Thonerdebeize getränkte Zeuge blau.

Pentaacetylderivat $C_{24}H_{18}O_{12} = C_{14}H_8O_2(O \cdot C_2H_5O)_5$. Blätter (aus Benzol) (GATTERMANN).

b. Dioxyanthragallol. *B.* Entsteht, neben Rufigallussäure und Anthrachryson, bei 10 Minuten langem Erhitzen von gleichen Molekülen Gallussäure und 3,5-Dioxybenzoesäure mit dem zehnfachen Gewicht Vitriolöl auf 160–170° (NO_{OH} , *A.* 241, 273). Man fällt mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Alkohol aus. Die in den Alkohol übergegangenen Oxyanthrachinone werden in Acetylderivate übergeführt und diese mit Alkohol behandelt. Hierbei löst sich nur das Acetylderivat des Dioxyanthragallols; es wird durch kaltes Vitriolöl verseift. — Kleine, rothe Säulen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Sublimirt, unter geringer Verkohlungs, in gelbrothen Blättchen. Fast unlöslich in heißem Wasser und in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroin; schwer löslich in Aether und Eisessig, leicht in siedendem Aceton und Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe. Löst sich in verd. Natronlauge mit braungelber, in konc. Natronlauge mit grüner Farbe. Färbt gebeizte Zeuge wie Rufigallussäure.

Pentacetylderivat $C_{24}H_{18}O_{12} = C_{14}H_8O_2(C_2H_5O)_5$. *B.* Aus Pentaoxyanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NO_{OH} , *A.* 241, 275). — Hellgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Leicht löslich in heißem Eisessig und in heißem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_8O_8 = C_{14}H_2O_2(OH)_6$. *a.* 1,2,5,8-Hexaoxyanthrachinon. *B.* Aus 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon und Vitriolöl bei 200° oder aus Anthrachinon und rauchender Schwefelsäure bei 30° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 43, 243; GATTERMANN, *J. pr.* [2] 43, 250). — Dunkelgrüne Krystalle (aus Eisessig).

b. 1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon, Rufigallussäure $(OH)_6 \cdot C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2(OH)_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Gallussäure (ROBQUET, *A.* 19, 204) oder Gallussäureäthylester (SCHMIDT, *A.* 163, 218) mit Vitriolöl. $2C_7H_6O_5 = C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$. — *D.* Man erhitzt 1 Thl. getrockneter Gallussäure mit 5 Thln. Vitriolöl im Wasserbade und gießt die Lösung in Wasser (LOEWE, *Z.* 1870, 128; vgl. WAGNER, *J.* 1860, 288). — Kleine, rothe Krystalle; sublimirt, unter theilweiser Verkohlungs, in gelbrothen Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verd. Kalilauge mit violetter Farbe; färbt sich, beim Uebergießen mit konc. Kalilauge, indigblau. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Liefert mit Baryt ein unlösliches, blaues Salz. Wird von Salpetersäure zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° unverändert (KLOBUKOWSKI, NÖLTING, *B.* 8, 932). Liefert,

beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (JAFFÉ, *B.* 3, 695). Wandelt sich, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Alizarin um (WIDMAN, *B.* 24, 359); ein Gemenge von Sn und HCl oder von Zn und H_2SO_4 ist dagegen ohne Einwirkung. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Krystalle $C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$, deren alkoholische Lösung blau fluorescirt (LIEBERMANN, *B.* 21, 446). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein Körper $C_{14}H_{10}O_7$. Beim Schmelzen mit Kali erhält man ein Biphenylderivat $[C_{12}H_4(OH)_2]_2O$, *m*-Oxybenzoesäure, γ -Oxyisophtalsäure und in sehr kleinen Mengen Salicylsäure und Oxyterephthalsäure (SCHREDER, *M.* 1, 431). Beim Destillieren über CaO oder BaO scheint Naphthalin gebildet zu werden (KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1257). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge braun und mit Eisensalz gebeizte Zeuge schwarz. Spektrum der Lösung in Vitriolöl: *A.* 241, 271.

Derivate: KLOBUKOWSKI, *B.* 10, 880.

Tetramethyläther $C_{18}H_{16}O_8 = C_{14}H_4(CH_3)_4O_8$. *B.* Durch Erhitzen von Rufigallussäure mit Kali, CH_3J und Holzgeist auf 130° (K.). — Goldglänzende Blättchen oder lanzettenförmige Nadeln. Schmelzp.: 220° . Unlöslich in Aether, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in Essigäther und Essigsäure.

Triäthyläther $C_{26}H_{20}O_8 = (OH)_3C_3H_7O_2(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus Rufigallussäure, Kalilauge und C_2H_5J bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1171). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195° . Schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist violett. Absorptionsspektrum: KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 560.

Tetraäthyläther $C_{22}H_{24}O_8 = C_{14}H_4(C_2H_5)_4O_8$. Rubinrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt etwas über 180° (KLOBUKOWSKI). Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2 , Benzol, Essigäther, schwer in kochender, concentrirter Kalilauge.

Hexaäthyläther $C_{26}H_{32}O_8 = C_{14}H_4(C_2H_5)_6O_8$. *D.* Durch Erhitzen des Tetraäthyläthers mit Kali und Aethyljodid auf 120° (K.). — Orange gelbe Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt bei etwas über 140° . Leicht löslich in Aether, CS_2 , Benzol, heißem Eisessig und in heißem, verdünntem Alkohol. Unlöslich in Kalilauge.

Hexacetat $C_{26}H_{20}O_{14} = C_{14}H_4(C_2H_3O)_6O_8$. *D.* Durch Kochen von Rufigallussäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 170, 83; KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1257; 10, 882). — Gelbe Nadeln.

Monochloracetat $C_{16}H_9ClO_9 = C_{14}H_7(C_2H_2ClO)_2O_8$. *D.* Durch Kochen von Rufigallussäure mit Chloracetylchlorid $C_2H_3ClO.Cl$ (KLOBUKOWSKI, *B.* 10, 881). — Gelbbraune, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol, CS_2 , Benzol; schwer löslich in Eisessig. Löslich in Kalilauge mit indigoblauer Farbe.

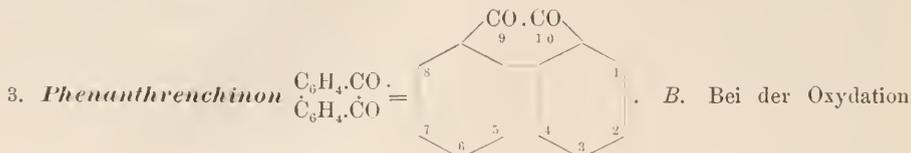
Verbindung $C_{11}H_{10}O_7 = (OH)_3C_6H \langle \begin{smallmatrix} CH \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C_6H(OH)_3$. *B.* Beim Kochen von Rufigallussäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und etwas weißem Phosphor (KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1258). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in keinem Lösungsmittel unzersetzt. Gibt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Oxalsäure und beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen.

Hexacetat $C_{26}H_{22}O_{13} = C_{14}H_4(C_2H_3O)_6O_7$. Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig) (KLOBUKOWSKI).

Hexaoxydiphenyläther (?) $C_{24}H_{18}O_{11} + 4H_2O = [(OH)_5C_{12}H_4]_2O + 4H_2O$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Schmelzen von Rufigallussäure mit Kali (MALIN, *A.* 141, 346). — *D.* Man trägt 30 g Rufigallussäure in 180 g geschmolzenen Aetzkalis ein und schmilzt, bis die Masse feinblasig wird und einzusinken beginnt. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit Wasser, wobei die Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$ zurückbleibt. Man löst dieselbe in verdünntem Alkohol, fällt aus der Lösung durch Bleiacetat färbende Beimengungen und dann durch mehr Bleiacetat die Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt (SCHREDER, *M.* 1, 432). — Farblose Nadeln. Bräunt sich, ohne zu schmelzen, bei 230° . Nicht sublimirbar. Außerst schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung, die nach 1–2 Minuten in Blaugrün übergeht und dann, auf Zusatz von wenig Soda, lebhaft roth wird. Reducirt beim Erwärmen Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Sehr beständig. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit Zn und H_2SO_4 . Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Biphenyl.

2. **Isoanthrachinon, β -Anthrachinon, 1,2-Anthrachinon (?)** $C_{14}H_8O_2$. *B.* Beim Behandeln von Isoanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1156).

— Lange, dem Anthrachinon ähnliche Nadeln (aus Alkohol und Essigsäure). Schmelzpunkt: 211—212°. In Vitriolöl löslicher als Anthrachinon. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, eine blaue Masse.



von Phenanthren $C_{14}H_{10}$ mit Chromsäure (FITIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 365). — Darstellung im Kleinen. Die Lösung von 1 Thl. Phenanthren in 4—5 Thln. warmem Eisessig wird mit einer heißen Lösung von 2,2 Thln. CrO_3 in 5—6 Thln. Eisessig versetzt. Nach vollendeter Reaktion kocht man noch einige Zeit, destillirt dann die meiste Essigsäure ab und fällt den Rückstand mit Wasser. Den Niederschlag löst man in $NaHSO_3$, fällt die kalte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol, Benzol oder Eisessig um (GRAEBE, *A.* 167, 140). — Im Großen. In großen Schalen erwärmt man ein Gemisch von 900 g Vitriolöl, $1\frac{1}{2}$ l Wasser und 300 g $K_2Cr_2O_7$ und fügt 100 g (rohes) Phenanthren hinzu. Nach vollendeter Reaktion erwärmt man, fügt allmählich 300 g $K_2Cr_2O_7$ hinzu und kocht. Dann fällt man mit Wasser, trocknet den gewaschenen Niederschlag, pulverisirt ihn und lässt ihn 24 Stunden lang mit Vitriolöl angerührt stehen. Jetzt giebt man Wasser hinzu, filtrirt, behandelt den Niederschlag mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge, wäscht das Ungelöste mit Aether und löst es dann in $NaHSO_3$ (s. oben) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 38). — Orangefarbene, lange Nadeln. Schmelzp.: 202° (HAYDUCK, *A.* 167, 184); 205° (GRAEBE). Spec. Gew. = 1,4045 (SCHROEDER, *B.* 13, 1071). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in orangerothen Tafeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in heißem Eisessig. Leicht löslich in Vitriolöl mit dunkelgrüner Farbe. Geht, bei der Oxydation mit CrO_3 , in Diphenensäure $C_{14}H_{10}O_4$ über; ebenso wirkt $KMnO_4$, während eine alkalische Chamäleonlösung Diphenylenglykolsäure $C_{14}H_{10}O_6$ und dann Diphenylenketon $(C_6H_4)_2CO$ liefert (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 212). Geht, bei längerem Kochen mit Natronlauge, in Diphenylenglykolsäure über. Liefert, beim Einkochen mit starker Kalilauge, Phenanthrenchinhydrone und bei mehrtägigem Kochen mit Kali oder Barytlösung Diphenylenglykolsäure, Diphenylenketon und Fluorenalkohol $C_{13}H_9(OH)$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Löst sich in alkoholischem Kali; schüttelt man die Lösung im Dunkeln, so phosphorescirt sie weiß und hält nach einiger Zeit Diphenensäure (LACHOWICZ, *B.* 16, 332). Phenanthrenchinon, über erhitztes Bleioxyd geleitet, wird ziemlich glatt zu Diphenylenketon oxydirt (WITENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 502). Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, glatt in Biphenyl, CO_2 und Wasserstoff. $C_{14}H_{10}O_2 + 4NaOH = C_{12}H_{10} + 2Na_2CO_3 + H_2$. Beim Glühen mit Aetzkalk (CaO) treten aber Fluoren $C_{13}H_{10}$ und Diphenylenketon auf (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Wird, beim Glühen mit Zinkstaub, in Phenanthren umgewandelt. Unterscheidet sich vom Anthrachinon durch seine Löslichkeit in Alkalidisulfiten und durch seine leichte Reducirbarkeit (schon durch SO_2 in der Wärme; hierbei entsteht Hydrophenanthrenchinon). Eine Lösung von Phenanthrenchinon in wasserhaltigem Aether scheidet, an der Sonne, bald Hydrophenanthrenchinon ab. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder bei stägigem Kochen mit alkoholischem Kali, in Diphenensäure $C_{14}H_{10}O_4$ über. Beim Kochen mit höchst konc. HJ entsteht Phenanthron $C_{14}H_{10}O$; kocht man aber mit einem Gemisch aus Eisessig, höchst konc. HJ und rothem Phosphor, so resultirt Hydrophenanthrenchinonmonoacetat. Verbindet sich mit Blausäure (s. S. 443). Zinkäthyl verbindet sich mit Phenanthrenchinon; durch Zerlegen des Produktes mit Alkohol entsteht der Körper $C_{16}H_{14}O_2$. Ammoniak verbindet sich, bei höherer Temperatur, in verschiedenen Verhältnissen mit Phenanthrenchinon, unter Wasserabtritt (S. 444). Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 220° entsteht Diphenanthrylenazotid $C_{28}H_{16}N_2$. Verbindet sich mit Aethylendiamin zu 1,4-Dihydrophenanthropiazin $C_{16}H_{12}N_2$, das sich leicht zu Phenanthropiazin $C_{16}H_{10}N_2$ oxydirt. Beim Erhitzen mit Methylamin entsteht n-Methyldiphenylenimidazol $C_{16}H_{12}N_2$. Mit Benzylamin entstehen Diphenylen- μ -Phenylloxazol $C_{21}H_{15}NO$ und ein nur in Anilin löslicher Körper $C_{28}H_{17}NO(?)$ (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 46). Phenanthrenchinon liefert mit Harnstoff die Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Schmelzp.: 299°) und $C_{16}H_{12}N_4O_2$ und mit Thioharnstoff die Verbindung $C_{16}H_{12}N_4S_2$ (GRIMALDI, *A.* 25 [1] 79). In Gegenwart von NH_3 verbindet sich Phenanthrenchinon mit mehreren Aldehyden (Furfurol, Bittermandelöl, Cuminaldehyd), unter Abscheidung von Wasser, zu indifferenten krystallisirten Verbindungen. $C_{14}H_8O_2 + C_7H_6O + NH_3 = C_{21}H_{13}NO + 2H_2O$. Mit Salicylaldehyd entsteht aber ein Körper $C_{21}H_{14}N_2O$ (JAPP, STREATFIELD, *Soc.* 41, 146), mit Aldehydammoniak (ein Gemenge von

Acetaldehyd und NH_3 ist ohne Wirkung) eine amorphe, nicht flüchtige Base, deren Salze amorph sind (JAPP, WILCOCK, *Soe.* 39, 225). Verbindet sich mit Acetaldehyd, im Sonnenlicht, zu Hydrophenanthrenchinonacetat $OH.C_{14}H_8O.C_2H_5O$; ebenso wirken andere Aldehyde. Verbindet sich mit 1,2,4-Triaminobenzol zu der Base $C_{20}H_{18}N_3$. Verbindet sich leicht mit Hydroxylamin zu Isonitrosophenanthrenchinon. Aus Phenanthrenchinon und 2 Mol. Aceton entsteht, in Gegenwart von etwas konc. Kalilauge, Diacetonphenanthrenchinon; wendet man überschüssige Kalilauge an, so wird daneben Dehydroacetonphenanthrenchinon gebildet. Mit Aceton und NH_3 liefert Phenanthrenchinon: Acetonphenanthrenchinonimid, mit (1 Mol.) Aceton allein: Acetonphenanthrenchinon. Mit Acetessigester entsteht, in Gegenwart von Kali (oder NH_3 , aber nicht von HCl), Phenanthroxylacetessigester $C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$. Mit PCl_5 liefert Phenanthren Dichlorphenanthron $C_{14}H_8Cl_2O$ (S. 442). Bei anhaltendem Erhitzen mit $SbCl_5$, zuletzt auf 360° , entsteht Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$, neben wenig Perchlorbeuzol (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2871).

Empfindliche Reaktion auf Phenanthrenchinon. Man versetzt 5 cem einer Lösung von 0,5 g Phenanthrenchinon in 100 cem Eisessig mit 1 cem (rohem, thiotolenhaltigem) Toluol und tröpfelt, unter Abkühlen und Schütteln, 4 cem Vitriolöl hinzu. Nach einigen Minuten gießt man etwas von der blaugrünen Flüssigkeit in Wasser und schüttelt dieses mit Aether. Der Aether färbt sich intensiv rothviolett (Bildung des Farbstoffes $C_{19}H_{12}OS$ s. S. 448) (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 224; V. MEYER, *B.* 16, 1624).

Additionsprodukte: JAPP, TURNER, *Soe.* 57, 5. — $C_{14}H_8O_2.ZnCl_2$. Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 300° . Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt. — $2C_{14}H_8O_2.HgCl_2$. Rothe Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: $222-223^\circ$. — $2C_{14}H_8O_2.Hg(CN)_2$. Rothe Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: $222-223^\circ$.

$NaHSO_3.C_{14}H_8O_2 + 2H_2O$. *D.* Durch Auflösen von Phenanthrenchinon in einer warmen, konc. Natriumdisulfidlösung (GRAEBE). — Blättchen; sehr leicht, aber unter theilweiser Zersetzung, löslich in kaltem Wasser; reichlich löslich in Alkohol. Wird durch Alkalien und Säuren sofort zerlegt.

Dibromphenanthrenchinon $C_{14}H_6Br_2O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Brom und etwas Wasser auf 180° (HAYDUCK, *A.* 167, 185). — Gelbe Warzen (aus Eisessig). Schmelzp.: 230° . Schwer löslich in Weingeist und Eisessig, leicht in Xylol.

4-(p)-Nitrophenanthrenchinon $C_{14}H_7(NO_2)O_2$. *D.* Durch Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 9, 1404). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 257° . Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Nitrodiphenensäure $C_{14}H_9(NO_2)_2O_4$ (Schmelzp.: 217°). Mit $Sn + HCl$ entsteht erst Aminophenanthrenchinon und dann Diaminhydrophenanthrenchinon.

Drei isomere Nitrophenanthrenchinone entstehen bei der Oxydation von α -, β -, γ -Nitrophenanthren mit CrO_3 und Essigsäure (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1156).

α -Nitrophenanthrenchinon krystallisirt in orangegelben Blättchen. Schmelzp.: $215-220^\circ$. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leichter in Eisessig.

β -Nitrophenanthrenchinon. Orangegelbe, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: $260-266^\circ$.

γ -Nitrophenanthrenchinon. Orangegelbe, lange Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 263° . Aeußerst schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure.

Beim Erwärmen von Chlorphenanthren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entsteht ein Nitrophenanthrenchinon, das (aus Salpetersäure) in orangegelben Blättchen krystallisirt (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] 28, 172). Schmelzp.: $281-282^\circ$. Schwer löslich in Eisessig, leichter in Salpetersäure.

Dinitrophenanthrenchinon $C_{14}H_6N_2O_6 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. a. α -2,7-Dinitrophenanthrenchinon. *B.* Beim Kochen von Phenanthren mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (GRAEBE, *A.* 167, 144). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 290° (SCHULTZ, *A.* 203, 108); 294° (STRASBURGER, *B.* 16, 2346). Sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Wird durch stark oxydirende Substanzen in Dinitrodiphenensäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_4$ umgewandelt. Liefert, bei der Behandlung mit Schwefelammonium, ein Reduktionsprodukt, aus dem, beim Glühen mit Natronkalk, Diaminofluoren entsteht (SCHULTZ, *B.* 9, 548; 10, 324). Liefert mit $Sn + HCl$ erst Diaminophenanthrenchinon und dann Diaminhydrophenanthrenchinon.

b. β -Dinitrophenanthrenchinon. *B.* Entsteht, neben α -Dinitrophenanthrenchinon, beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (SCHULTZ, *A.* 203, 107). Wurde nicht rein erhalten. Unterscheidet sich

von α -Dinitrophenanthrenchinon durch eine bedeutend grössere Löslichkeit. Geht, beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch, in β -Dinitrodiphenensäure über.

4-(p-)Aminophenanthrenchinon $C_{14}H_9NO_2 = NH_2.C_{14}H_7O_2$. *B.* Aus 4-Nitrophenanthrenchinon mit Su und HCl (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* 18, 1943). — Schwarzviolette Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 200° . Schwer löslich in heissem Wasser leichter in Alkohol.

Thiocarbamidophenanthrol $C_{15}H_9NSO = \begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \diagdown \\ C_6H_4.C.N \end{matrix} \diagup C.SH$. *B.* Siehe Carbanilaminophenanthrol (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3242). — Amorphes Pulver.

Carbanilamidophenanthrol $C_{21}H_{14}N_2O = \begin{matrix} C_6H_4.C.O \\ \diagdown \\ C_6H_4.C.N \end{matrix} \diagup C.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben sehr wenig Thiocarbaminophenanthrol, bei 8stündigem Erhitzen auf 200° von (1 Thl.) Phenanthrenchinonphenylhydrazon mit (2–3 Thln.) CS_2 (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3242). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: $192–193^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Eisessig. Alkoholisches Kali erzeugt bei $190–195^\circ$ Hydrophenanthrenchinon. — Pikrat $C_{21}H_{14}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Schmilzt, unter Dunkelfärbung, bei $235–236^\circ$.

Acetylderivat $C_{23}H_{16}N_2O_2 = C_{21}H_{13}N_2O.C_2H_3O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: $163–164^\circ$ (JACOBSON, SCHENKE).

2,7-Diaminophenanthrenchinon $C_{14}H_{10}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_{14}H_6O_2$. *B.* Beim Behandeln von 2,7-Dinitrophenanthrenchinon mit Su und HCl (ANSCHÜTZ, MEYER, *B.* 18, 1944). Bei der Oxydation von Diaminhydrophenanthrenchinon an der Luft oder durch Eisenchlorid, $K_2Cr_2O_7$ u. s. w. (KLEEMANN, WENSE, *B.* 18, 2169). — Schwarzviolette Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 310° .

4-(p-)Oxyphenanthrenchinon, p-Phenanthrolchinon $C_{14}H_8O_3 = OH.C_{14}H_7O_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Aminophenanthrenchinon mit HNO_2 (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* 18, 1943). — Feine, braunrothe Nadeln. Löst sich in Natronlauge mit gelbgrüner Farbe. — Das Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_{14}H_7O_2$ krystallisiert aus Eisessig in rothgelben Nadelchen, die bei $200–210^\circ$ unter Zersetzung schmelzen.

2,7-Dioxyphenanthrenchinon $C_{14}H_8O_4 = (OH)_2.C_{14}H_6O_2$. *B.* Beim Behandeln von 2,7-Diaminophenanthrenchinon mit HNO_2 (ANSCHÜTZ, MEYER, *B.* 18, 1944). — Schwarzbraune, mikroskopische Nadeln.

Phenanthrenchinondisulfonsäure $C_{14}H_6(HSO_3)_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Schwefelsäureanhydrid auf 100° (GRAEBE, *A.* 167, 143). — Gibt, beim Schmelzen mit Kali, keinen dem Alizarin ähnlichen Farbstoff.

Phenanthrenchinhydrone $C_{28}H_{18}O_4$. *D.* Man kocht eine schweflige Lösung von Phenanthrenchinon kurze Zeit mit Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 69). — Lange, glänzende, schwarze Nadeln. Schmelzp.: $167–169^\circ$ (KLINGER, *B.* 19, 1870). Wandelt sich, beim Erwärmen mit Alkohol, in Phenanthrenchinon um.

Phenanthron $C_{14}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ \diagdown \\ C_6H_4.C.OH \end{matrix} (?)$. *B.* Bei längerem Erwärmen auf 100 bis 110° einer Lösung von Dichlorphenanthron (s. u.) in Eisessig, unter zeitweiligem Zusatz von Eisenpulver (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] 28, 172). Bei kurzem Kochen von Phenanthrenchinon mit höchst konc. HJ (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 63, 770). — Glänzende, braunrothe Täfelchen. Schmelzp.: $148–149^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Isomer mit der Verbindung $C_{14}H_{10}O$ aus der Säure $C_{18}H_{14}O_4$ (s. Bd. II, S. 1906).

Chlorphenanthron $C_{14}H_9ClO = \begin{matrix} C_6H_4.CHCl \\ \diagdown \\ C_6H_4.C.O \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Dichlorphenanthron mit Eisessig und Eisenpulver (LACHOWICZ). Man erwärmt das Gemisch, bis eine schmutzgrüne Lösung resultirt, fällt dann mit Wasser, trocknet den Niederschlag über H_2SO_4 und krystallisiert ihn aus wenig heissem Eisessig um. — Grosse, gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: $122–123^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin, schwerer in Eisessig. Löst sich unzersetzt in warmer Kalilauge. Wird von alkoholischem Ammoniak, beim Kochen, nicht verändert. Wird von Salpetersäure zu Nitrophenanthrenchinon oxydirt.

Dichlorphenanthron $C_{14}H_8Cl_2O = \begin{matrix} C_6H_4.CCl_2 \\ \diagdown \\ C_6H_4.C.O \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Phenanthrenchinon, gelöst in der dreifachen Menge Benzol, mit (1 Mol.) PCl_5 (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] 28, 169; vgl. SCHULTZ, *A.* 196, 10). Man erwärmt, bis das Gemisch grünlich-

braun geworden ist, filtrirt nach einigen Stunden den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Ligroin, dann mit Alkohol und krystallisirt ihn aus Benzol (oder $CHCl_3$) um. — Rhombische Prismen. Bräunt sich bei 149–150° und schmilzt gegen 165°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie Phenanthrenchinon; mit alkoholischem Kali entsteht zunächst Phenanthrenchinon. Wird von Eisessig und Eisenpulver (auch von $Zn + HCl$) zu Monochlorphenanthron und dann zu Phenanthron reducirt. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) liefert nitirtes Phenanthrenchinon.

Verbindung $C_{15}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C_2O \\ C_6H_3 \cdot OCH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen des Codein-

derivates $C_{18}H_{20}NO_3(C_2H_5) \cdot CH_3(OH)$ auf 130° (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 1487). $C_{15}H_{10}NO_3 \cdot C_2H_5 \cdot CH_3(OH) = C_{15}H_{10}O_2 + N(CH_3)_3 + CH_4O + C_2H_4 + H_2O$. Bei der Destillation des entsprechenden Methylderivates des Codeins $C_{18}H_{20}NO_3(CH_3)_2 \cdot OH$ (KNORR, *B.* 22, 183; vgl. Hesse, *A.* 222, 233). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 65°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in Ligroin, leichter in Aether und Alkohol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren. Brom (+ $CHCl_3$) erzeugt das Tetrabromderivat $C_{15}H_6Br_4O_2$.

Bromderivat $C_{15}H_6Br_4O_2$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen des Bromcodeinderivates $C_{18}H_{19}BrNO_3 \cdot C_2H_5 \cdot CH_3(OH)$ auf 100° (GERICHTEN, SCHRÖTTER). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 121–122°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Tetrabromderivat $C_{15}H_6Br_4O_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{15}H_{10}O_2$ und Brom (+ $CHCl_3$), in der Kälte (GERICHTEN, *B.* 29, 68). — Schmelzp.: 290°. Schwer löslich in heissem $CHCl_3$, Alkohol, Benzol und Eisessig.

Aethylverbindung $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_7O_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen des Morphinderivates $C_{17}H_{17}(C_2H_5)_2NO_3 \cdot CH_3(OH)$ auf dem Wasserbade (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 2181). $C_{17}H_{17}(C_2H_5)_2NO_3 \cdot CH_3(OH) = C_{16}H_{12}O_2 + N(CH_3)(C_2H_5)(C_2H_5) + 2H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser übergossen und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung reinigt man durch Schütteln mit verdünnter H_2SO_4 , verdunstet dann den Aether und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um. — Lange, stark glänzende Nadeln. Schmelzp.: 59°; die geschmolzene Substanz zeigt schwachgrüne Fluorescenz. Destillirt fast unzersetzt. Spaltet, beim Erhitzen mit HJ (oder HCl), Aethyljodid (resp. C_2H_5Cl) ab. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz; beim Erwärmen tritt Zersetzung ein, und die Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C(OH) \\ C_6H_4 \cdot C(OC_2H_5) \end{matrix}$ (?). *B.* Phenanthrenchinon wirkt unter Gas-

entwicklung auf (überschüssiges) Zinkäthyl ein, wahrscheinlich unter Bildung der Verbindung $C_{14}H_8O_2 \cdot Zn(C_2H_5)_2$. Giebt man Alkohol zu dem Produkte, so scheidet sich das Alkoholat $C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_2H_5O$ ab (JAPP, *B.* 12, 1306). $C_{14}H_8O_2 \cdot Zn(C_2H_5)_2 + H_2O + C_2H_6O = C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_2H_5O + ZnO + C_2H_6$. — Die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ gewinnt man durch längeres Stehenlassen des Alkoholates über Vitriolöl im Vakuum (JAPP, *B.* 13, 762). Sie bildet ein bei 80° schmelzendes Pulver, das, an der Luft, in eine klebrige Masse übergeht.

Alkoholat $C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_2H_5O$. Große, rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77° (JAPP). Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in allen anderen Lösungsmitteln. Geht, an der Luft, bald in ein orange gelbes Gummi über. Wird von CrO_3 und Essigsäure glatt in Phenanthrenchinon umgewandelt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren. Löst sich leicht in heisser Kalilauge, beim Erkalten scheiden sich flache, glänzende Nadeln eines Kaliumsalzes aus, das durch CO_2 zerlegt wird, unter Abscheidung von $C_{16}H_{14}O_2$.

Acetat $C_{18}H_{16}O_3 = C_{16}H_{13}(C_2H_5O)O_2$. *D.* Durch Kochen des Alkoholates $C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_2H_5O$ mit Essigsäureanhydrid (JAPP, *B.* 12, 1307). — Große Prismen. Schmelzp.: 103°. Löslich in Alkohol und Ligroin.

Phenanthrenchinondihydrocyanid $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_8O_2 \cdot 2HCN = C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CN$
 $C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CN$ (?). *B.* Beim Versetzen von Phenanthrenchinon mit einem grossen Ueberschuss an wässriger Blausäure (von 30%) (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 32). Sobald die Abscheidung der Verbindung erfolgt, wird sofort filtrirt. — Große Büschel haarfeiner Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in HCN und Phenanthrenchinon. Lässt sich im trockenen Zustande aufbewahren, zersetzt sich aber bald an feuchter Luft. Wird durch kochendes Wasser völlig zersetzt, lässt sich aber aus heisser verdünnter Salz-

säure umkrystallisiren. Wird, durch rauchende Salzsäure, in die Verbindung $C_{15}H_9NO$ und die Säure $C_{15}H_{11}NO_2$ zerlegt.

Verbindung $C_{15}H_9NO$. B. Bei mehrtägigem Stehen von Phenanthrenchinondihydrocyanid mit höchst konc. HCl (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 33). $C_{14}H_9O_2 \cdot 2HCN + H_2O = C_{15}H_9NO + NH_3 + CO_2$. Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus Benzol um, wobei zunächst die Säure $C_{15}H_{11}NO_2$ auskrystallisirt. Kocht man aber den Niederschlag anhaltend mit Sodalösung, so wird die Säure $C_{15}H_{11}NO_2$ zerstört, und aus der filtrirten Lösung fällt HCl den Körper $C_{15}H_9NO$. — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 241° . Sublimirt unzersetzt. Liefert bei der Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) kein Phenanthrenchinon.

Verhält sich wie das Anhydrid einer sehr unbeständigen Säure $C_{15}H_{11}NO_2$, isomer mit der unten beschriebenen. Kocht man den Körper $C_{15}H_9NO$ mit Sodalösung, so erhält man glänzende, dünne, sechseitige Tafeln $Na \cdot C_{15}H_{10}NO_2 + 4H_2O$, aus welchen HCl aber sofort die Verbindung $C_{15}H_9NO$ niederschlägt. — Beim Kochen von $C_{15}H_9NO$ mit $BaCO_3$ und Wasser entsteht das krystallisirte Salz $Ba(C_{15}H_9NO)_2 + 7H_2O$.

Säure $C_{15}H_{11}NO_2$. B. Siehe die Verbindung $C_{15}H_9NO$ (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 34). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183° . Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Phenanthrenchinon oxydirt. Löslich in Soda. Zersetzt sich, beim Kochen mit Sodalösung, unter Entwicklung von NH_3 und Abscheidung eines rothbraunen Niederschlages. Verändert sich nicht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Ammoniakderivate des Phenanthrenchinons (ZINCKE, *B.* 12, 1641; SOMMARUGA, *M.* 1, 146). Leitet man Ammoniakgas in eine warme, alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon, so scheidet sich das Imid $C_{14}H_9NO$ aus. Erhitzt man Phenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr, so entstehen die Verbindungen $C_{28}H_{16}N_2$, $C_{28}H_{15}N_3O$ u. a.

Phenanthrenchinonimid $C_{14}H_9NO = C_{14}H_8 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH \end{matrix}$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 51).

Lange, glänzende, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: $158-159^\circ$ (Z.). Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol oder concentrirter Salzsäure, in NH_3 und Phenanthrenchinon. Mit kalten Säuren entstehen rothe Salze, die aber, mit Wasser, sofort Phenanthrenchinon abscheiden. Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid wirken wasserentziehend und erzeugen das

Anhydrid $C_{28}H_{16}N_2O = 2C_{14}H_9NO - H_2O$ (ZINCKE). Kleine, bräunliche Tafeln. Schmelzp.: 247° . Kaum löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in heißem Benzol.

Diphenanthrylenazotid $C_{28}H_{16}N_2$. B. Die mit Ammoniakgas gesättigte Lösung von 1 Thl. Phenanthrenchinon in 10 Thln. Alkohol wird 36 Stunden lang im Digestor auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Masse scheiden sich Krystalle von Diphenanthrylenazotid und β - $C_{28}H_{19}N_3O$ aus, die man durch Eisessig trennt, in welchem sich nur β - $C_{28}H_{19}N_3O$ löst. In Alkohol gelöst bleiben α - $C_{28}H_{19}N_3O$ und $C_{14}H_{10}N_2$ (SOMMARUGA). Beim Erhitzen von Phenanthren mit Acetamid und Eisessig auf 220° (MASON, *Soc.* 55, 109). Aus Phenanthrenchinon mit Ammoniumformiat bei $240-250^\circ$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 335). Beim Glühen von Tetraphenylazin mit Natronkalk (JAPP, BURTON, *Soc.* 49, 845). $C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot C_6H_5 = C_{28}H_{16}N_2 + H_4$. — Gelbes, glänzendes Krystallpulver. Grünlich-glänzende Nadelchen (aus Nitrobenzol). Sublimirt unzersetzt in breiten, gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 400° (S.). Unlöslich in Essigsäure, sehr wenig löslich in Aether. Löslich in Nitrobenzol, Anilin und Phenol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub. Indifferent.

Diphenanthrenoxytrimid $C_{28}H_{19}N_3O$. a. α -Verbindung. D. Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diphenanthrylenazotids wird destillirt und der hierbei sich abscheidende harzige Niederschlag mit kaltem Alkohol behandelt. Dadurch gehen ein Harz und Phenanthrenimid $C_{14}H_{10}N_2$ in Lösung, während α - $C_{28}H_{19}N_3O$ zurückbleibt, das man aus heißem Alkohol umkrystallisirt (SOMMARUGA). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 282° . Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; wenig löslich in Aceton. Bleibt, beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure, unverändert.

b. β -Verbindung. D. Siehe Diphenanthrylenazotid. Die essigsäuren Filtrate von der Darstellung des Diphenanthrylenazotids werden abdestillirt, bis die Flüssigkeit zu stößen anfängt, und diese dann rasch abgekühlt. Es scheiden sich Krystalle von β - $C_{28}H_{19}N_3O$ ab, die man aus Eisessig, unter Zusatz von Zinkstaub, umkrystallisirt (SOMMARUGA). — Farblose, mikroskopische Nadeln. Schmilzt über 300° . Fast unlöslich in kaltem Eisessig und in kochendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub.

Phenanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2 = C_{14}H_8(NH)_2$ (?). *D.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diphenanthrenoxytriiimids (s. d.) wird abdestillirt und der Rückstand in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Den Niederschlag löst man in heißem Benzol und kühlt die Lösung ab, wobei Phenanthrendiimid auskrystallisirt (SOMMARTOA). — Röthliche Flocken. Schmilzt oberhalb 285°. Liefert mit HCl ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz.

N-Methyldiphenylenimidazol $C_{16}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C.N(CH_3) \\ C_6H_4.\ddot{N} \end{matrix} \rangle CH$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von 8 g Phenanthrenchinon mit 2,5 g Methylamin und 12 g absol. Alkohol (ZINCKE, *B.* 12, 1643; JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 45). Beim Erkalten scheidet sich ein Körper $C_{16}H_{11}NO$ (?) ab. Das Filtrat davon wird mit HCl eingedampft, die wässrige Lösung des Rückstandes durch NH_3 gefällt und der Niederschlag aus Ligroin umkrystallisirt. — Große, glänzende Prismen. Schmelzpt.: 188°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{12}N_2.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Das Nitrat löst sich schwer in Wasser.

Verbindung $C_{17}H_{12}N_2 = \begin{matrix} CH_3.C.N.C.C_6H_4 \\ \ddot{C}H.\ddot{N}.\ddot{C}.\ddot{C}_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Propylen-diamin (STRACHE, *B.* 21, 2362). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzpt.: 127--128°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in heißem Alkohol. Sehr beständig gegen concentrirte Mineralsäuren. — $(C_{17}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen.

Verbindung $C_{26}H_{17}NO_2$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Trimethylen-diamin $C_3H_6(NH_2)_2$ (STRACHE, *B.* 21, 2366). — Citronengelbes Pulver. Schmilzt nicht bei 250°. Unlöslich in Wasser, in verdünnten Alkalien und Säuren, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Säuren intensiv violett gefärbt.

Phenanthrenchinondiguanyl $C_{16}H_{14}N_6 = \begin{matrix} C_6H_4.C:N.C(NH).NH_2 \\ C_6H_4.C:N.C(NH).NH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Phenanthrenchinon mit der wässrigen Lösung von (2 Mol.) Guanidincarbonat (WENSE, *B.* 19, 762). $C_{14}H_8O_2 + 2CH_5N_3 = C_{16}H_{14}N_6 + 2H_2O$. — Krystalle. Reagirt alkalisch; zieht CO_2 an. — $C_{16}H_{14}N_6.2HCl$ (bei 115°). Lange Nadeln.

Phenylnaphtophenanthrazoniumhydrat $C_{80}H_{20}N_2O = C_{14}H_8 \left\langle \begin{matrix} N.C_{10}H_6 \\ \ddot{N}(C_6H_5).OH \end{matrix} \right\rangle . B$. Das Nitrat $C_{80}H_{19}N_2O.NO_3$ scheidet sich aus, wenn man gleiche Theile Phenanthrenchinon und 1,2-Phenylnaphtylendiamin $NH_2.C_{10}H_6.NH(C_6H_5)$ kurze Zeit mit Eisessig kocht und dann Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzufügt (WITT, *B.* 20, 1185). — Die freie Base, durch Kochen des Nitrates mit Kali dargestellt, ist mit gelber Farbe in Aether löslich. Die Salze (außer dem Nitrat) lösen sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, die beim Verdünnen, durch violett in rothgelb übergeht. — $C_{80}H_{19}N_2O.NO_3$. Dicke Prismen, mit rothgelben und kantharidengrünen Flächen. Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Färbt Seide und Wolle lachsroth.

Diäthoxyldiphenylenchinoxalin $C_{24}H_{20}N_2O_2 = (C_2H_5O)_2.C_6H_2 \left\langle \begin{matrix} N.C.C_6H_4 \\ \ddot{N}.\ddot{C}_6H_4 \end{matrix} \right\rangle . B$. Aus 2,3-Diaminohydrochinondiäthyläther (gelöst in Eisessig) und Phenanthrenchinon (NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1212). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 260°.

Phenanthrenchinonoxim $C_{14}H_8NO_2 = C_{12}H_8 \left\langle \begin{matrix} C:N(OH) \\ \ddot{C}O \end{matrix} \right\rangle . B$. Bei einstündigem Kochen von Phenanthrenchinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (GOLDSCHMIDT, *B.* 16, 2178; vgl. AUWERS, V. MEYER, *B.* 22, 1989). — Goldgelbe Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 158°. Leicht löslich in heißem Weingeist. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Löst sich in kochender Natronlauge mit grüner Farbe. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{14}H_8N_2O$. Wird durch Erhitzen, mit einem mit HCl-Gas gesättigten Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid, auf 140° in Diphenimid $C_{12}H_8 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle NH$ umgewandelt. Ebenso wirkt Acetylchlorid. Mit Vitriolöl entsteht bei

100° Diphenylenketocarbonsäureamid $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_6H_3.CO.NH_2 \end{matrix}$.

Phenanthrenchinondioxim $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_8(N.OH)_2$. *B.* Bei 30stündigem Erwärmen von (10 g) Phenanthrenchinon mit einer alkoholischen Lösung von (14 g) salzsaurem Hydroxylamin (AUWERS, MEYER, *B.* 22, 1991). — Gelbe, mikroskopische Prismen

(aus heißem Alkohol). Schmilzt, mäsig rasch erhitzt, unter Bräunung, gegen 202°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in CHCl_3 und Benzol, schwer in heißem Alkohol, Aether und Eisessig, mäsig in CS_2 . Löslich in Alkalien und Vitriolöl. Liefert, mit Alkohol bei 150°, das Anhydrid $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$.

Diacetylderivat $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_8(\text{N.O.C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. *B.* Man übergießt (3 g) Phenanthrenchinondioxim mit 30 g eines Gemisches aus 4 Thln. Eisessig und 1 Thl. Essigsäureanhydrid und sättigt dann, unter Köhlen, mit Salzsäuregas (AUWERS, MEYER, *B.* 22, 1993). Man filtrirt nach 2 Tagen die ausgeschiedenen Krystalle ab. — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 184°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, leicht in CHCl_3 und Benzol.

Phenanthrenchinondioximanhydrid $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_8 \left\langle \begin{array}{c} \text{C:N} \\ \text{C:N} \end{array} \right\rangle \text{O}$ (?). Beim Erhitzen von Phenanthrenchinonoxim mit dem gleichen Gewicht salzsauren Hydroxylamins, Salzsäure und etwas Alkohol auf 150° (GOLDSCHMIDT). Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° von Phenanthrenchinondioxim mit absol. Alkohol (AUWERS, MEYER, *B.* 22, 1993). — Lange, blassgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 181°. Unlöslich in Natronlauge.

Phenanthrenchinon und Aldehyde. **Phenanthrenbenzalchin** $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_{14}\text{H}_9)\text{OC}_4\text{H}_9$ (?). *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phenanthrenchinon mit $1\frac{1}{2}$ Thln. reinem Benzaldehyd auf 250–270° (JAPP, *Soc.* 37, 661). $2\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 + 6\text{C}_7\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O} + 5\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, dann aus Steinkohlencumol und zuletzt aus CS_2 umkrystallisirt. — Kleine, rechtwinkelige Tafeln. Schmelzpt.: 329,5°. Spurenweise löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in kochendem Eisessig, leichter in kochendem Cumol und CS_2 . Sublimirt bei hoher Temperatur unter starker Zersetzung. Sehr beständig. Zerfällt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, in Benzoesäure und Phenanthrenchinon. Beim Glühen mit Zinkstaub wird nur Phenanthren gebildet. Zinkäthyl wirkt nicht ein, auch Jodwasserstoff mit Phosphor sind bei 200° ohne Wirkung.

Benzenylaminophenanthrol $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO} = \text{C}_{14}\text{H}_8 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C.C}_6\text{H}_5$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenanthrenchinon, Benzaldehyd und concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 100° (JAPP, *Soc.* 37, 668; JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 225). $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_7\text{H}_6\text{O} + \text{NH}_3 = \text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Produkt wird mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol umkrystallisirt. — Farblose, seidglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 202°. Fast unzersetzt sublimirbar. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in kochendem Benzol und CS_2 . Sehr beständig. Wird von Chromsäuregemisch in Phenanthrenchinon und Benzoesäure zerlegt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Phenanthren. Zinkäthyl wirkt nicht ein. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° tritt theilweise Zerlegung, unter Abscheidung von NH_3 und Benzoesäure, ein.

Cumenylaminophenanthrol $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO} = \text{C}_{14}\text{H}_8 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C.C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7$. *B.* Aus Cuminaldehyd, Phenanthrenchinon und NH_3 (JAPP, WILCOCK). — Seidglänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 186°. Sehr leicht löslich, in der Kälte, in Aether, CS_2 , CHCl_3 , C_6H_6 und in kochendem Eisessig; wenig löslich in Alkohol und Ligroin. Löst sich in kaltem Vitriolöl zu einer gelblichgrün fluorescirenden Flüssigkeit.

Cinnamenyldiphenylenoxyd $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \left\langle \begin{array}{c} \text{C.O} \\ \text{C.N} \end{array} \right\rangle \text{C.CH:CH.C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol. Phenanthrenchinon mit 1 Mol. Zimmtaldehyd und alkoholischem NH_3 auf 100° (WADSWORTH, *Soc.* 57, 11). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 171–172°. Leicht löslich in Benzol und CS_2 . Verbindet sich nicht mit Säuren.

Anhydrosalicyldiaminophenanthren $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \left\langle \begin{array}{c} \text{C.NH} \\ \text{C.N} \end{array} \right\rangle \text{C.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Phenanthrenchinon mit (etwas über 1 Mol.) Salicylaldehyd und überschüssigem, concentrirtem, wässrigem Ammoniak (JAPP, STREATFIELD, *Soc.* 41, 146). Das Produkt wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und aus Fuselöl und hierauf aus Eisessig umkrystallisirt. — Sehr feine Nadeln. Schmilzt, unter Schwärzung, bei 270–276°. Wenig löslich in Alkohol und kochendem Ligroin, etwas leichter in CS_2 und Benzol, leicht in Fuselöl und Eisessig, sehr leicht in Aether. Löst sich beim Kochen in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Liefert, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, Salicylsäure. Wird von konc. HCl bei 100° nicht zersetzt. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht kein Acetylderivat.

Methyläther $C_{22}H_{16}N_2O = C_{21}H_{13}N_2O.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Methoxybenzylaminophenanthrol, durch Erhitzen von 1 Thl. Salicylaldehydmethyläther mit 2 Thln. Phenanthrenchinon und überschüssigem, konzentriertem, wässrigem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (JAPP, STREATFIELD). Das Produkt wird mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. In der Mutterlauge bleibt das Methoxybenzylaminophenanthrol. — Grofse, gelbe Nadeln. Schmelzp.: $207-208,5^\circ$. Leicht löslich in kochendem Benzol, Fuselöl und Eisessig; unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200° , in Methylchlorid und Anhydrosalicyldiaminophenanthren.

Benzoat $C_{28}H_{18}N_2O_2 = C_{21}H_{13}N_2O.C_7H_5O$. *B.* Aus Anhydrosalicyldiaminophenanthren und Benzoesäureanhydrid (J., Str.). Das Produkt wird mit wenig heifsem Alkohol ausgezogen und aus Benzol umkrystallisirt. — Kleine Krystalle oder Nadeln. Schmelzp.: $218-220^\circ$.

Methoxybenzylaminophenanthrol $C_{22}H_{15}NO_2 = \begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_6H_4.C.N \end{matrix} \rangle C.C_6H_4.OCH_3$. *B.*

Siehe Anhydrosalicyldiaminophenanthrenmethyläther (J., Str.). — Nadeln. Schmelzp.: $144-145,5^\circ$. Leicht löslich in heifsem Benzol, Fuselöl und Eisessig; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit grünlicher Farbe.

Anhydro-p-Oxybenzoyldiaminophenanthren $C_{21}H_{14}N_2O = \begin{matrix} C_6H_4.C.NH \\ C_6H_4.C.N \end{matrix} \rangle C.C_6H_4$.

OH. B. Beim Erhitzen von 15 Thln. p-Oxybenzaldehyd mit 27 g Phenanthrenchinon und überschüssigem, konzentriertem, wässrigem Ammoniak (JAPP, STREATFIELD). Das Produkt wird durch Erwärmen mit verd. Natronlauge ausgezogen und die Lösung durch CO_2 gefällt. — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 350° . Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heifsem Eisessig und Fuselöl. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar.

Acetat $C_{28}H_{16}N_2O_2 = C_2H_3O.C_{21}H_{13}N_2O$. *D.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{21}H_{14}N_2O$ mit Acetylchlorid auf 150° (J., Str.). — Kleine Nadeln (aus Fuselöl). Schmilzt bei $205-210^\circ$ unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Eisessig.

Phenanthrenchinon und Aceton. Acetonphenanthrenchinon, Phenanthren-acetonchinon $C_{17}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit überschüssigem Aceton auf 250° (JAPP, STREATFIELD, *Soc.* 41, 274).

$C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O_3$. Beim Schütteln von Acetonphenanthrenchinonimid (s. S. 448) mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure (J., Str.; JAPP, MILLER, *B.* 17, 2828). Die nach 2 tägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus kaltem Aether umkrystallisirt. — Grofse, dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: $89,5-90^\circ$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Scheidet beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, und noch leichter durch Alkalien, Phenanthrenchinon ab. Zerfällt bei 190° in Aceton und Phenanthrenchinon. Ammoniak, in die ätherische Lösung geleitet, erzeugt Acetonphenanthrenchinonimid. Beim Erwärmen mit (20 Thln.) Schwefelsäure (von 50%) auf 45° entsteht ein Körper $C_{34}H_{22}O_8$, der (aus Benzol) in Nadelchen krystallisirt und bei 238° schmilzt (WADSWORTH, *Soc.* 59, 105). Acetylchlorid wirkt, in der Kälte, nicht auf Acetonphenanthrenchinon ein; beim Erwärmen wird Phenanthrenchinon abgeschieden. Wird, durch Zinkstaub und Essigsäure, in die Verbindung $C_{17}H_{12}O$ übergeführt. Alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in Aceton und die Verbindung $C_{31}H_{20}O_5$ (s. u.); ebenso wirkt Diäthylamin. Mit Aceton und konzentrierter Kalilauge entsteht Diacetonphenanthrenchinon.

Dehydroacetonphenanthrenchinon $C_{17}H_{12}O_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diacetonphenanthrenchinon, beim Versetzen eines Gemisches aus 50 g Phenanthrenchinon und 43 g völlig reinem Aceton mit überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2827). $C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{12}O_2 + H_2O$. Das Produkt wird mit Aether gewaschen und die in den Aether übergegangene Verbindung wiederholt aus kochendem Benzol umkrystallisirt. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 195° . Mäfsig löslich in heifsem Benzol oder Alkohol.

Methyldiphenylenfuran $C_{17}H_{12}O = \begin{matrix} C_6H_4.C-CH \\ C_6H_4.C.O.C.H_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von

Zinkstaub in eine kalt gehaltene, eisessigsäure Lösung von Acetonphenanthrenchinon (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2829). $C_{17}H_{14}O_3 + H_2 = C_{17}H_{12}O + 2H_2O$. Entsteht leichter durch kurzes Erwärmen von Acetonphenanthrenchinon mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, KLINGEMANN, *B.* 21, 2933). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $123-124^\circ$. Sublimirt unzersetzt. Fast in jedem Verhältniss löslich in Aether und

CHCl_3 , leicht löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem. Nimmt direkt Brom auf.

Diacetonphenanthrenchinon $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\cdot\dot{\text{C}}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Acetonphenanthrenchinon, beim Versetzen eines Gemisches aus 50 g Phenanthrenchinon und 43 g reinem Aceton (aus der Verbindung mit NaHSO_3 abgeschieden) mit 2 ccm Kalilauge (spec Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2826). $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Man lässt über Nacht stehen, wäscht dann die zerriebene Masse mit Aether und krystallisiert sie aus Aceton um. Entsteht auch beim Versetzen eines Gemisches aus Acetonphenanthrenchinon und Aceton mit konzentrierter Kalilauge (J., M.). — Schiefe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 187° . Wenig löslich in Lösungsmitteln. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Essigsäure. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, das Anhydrid $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$.

Dehydrodiacetonphenanthrenchinon $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Diacetonphenanthrenchinon mit einer zur Lösung genügenden Menge von Essigsäureanhydrid (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2827). Man kühlt rasch ab, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether und krystallisiert sie aus Benzol um. — Prismen. Schmelzpt.: $179-191^\circ$. Nimmt kein Brom auf.

Acetondiphenanthrenchinon $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_5$. *B.* Beim Versetzen einer kalten, alkoholischen Lösung von Acetonphenanthrenchinon mit einigen Tropfen einer verdünnten, wässrigen Kalilauge (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2829). $2\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_5 + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach 24 Stunden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Benzol umkrystallisiert. — Kleine Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190° . Sehr wenig löslich in Lösungsmitteln.

Acetonphenanthrenchinonimid $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\cdot\dot{\text{C}}:\text{NH} \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln eines Gemenges aus 50 g Phenanthrenchinon, 60 g Aceton und 40 ccm konzentriertem, wässrigem Ammoniak (JAPP, STREATFIELD, *Soc.* 41, 270). $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{NH}_3 = \text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Acetonphenanthrenchinon (J., St.). — Rhombische Tafeln (aus ammoniakhaltigem Aceton). Bräunt sich bei 120° und schmilzt, unter Zersetzung, gegen 130° . Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol. Löst sich leicht in konc. HCl ; die Lösung färbt sich rasch grün und scheidet, beim Stehen, einen dunkelindigblauen Niederschlag aus. Giebt man jetzt Wasser hinzu und lässt stehen, so fällt Acetonphenanthrenchinon aus. Auch konzentrierte Oxalsäure und Ameisensäure bewirken Spaltung in Acetonphenanthrenchinon (und NH_3), ohne dass der blaue Körper entsteht. Essigsäure fällt ebenfalls $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$, aber gleichzeitig wird viel Phenanthrenchinon gebildet. Auch mit Essigsäureanhydrid entsteht Phenanthrenchinon.

Phenanthrolochinon $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$ (ANSCHÜTZ, SIEMIENSKI, *B.* 13, 1180).

Farbstoff $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{OS}$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Methylthiophen und Phenanthrenchinon mit Vitriolöl (V. MEYER, *B.* 16, 1624; ODERNHEIMER, *B.* 17, 1338; vgl. LAUBENHEIMER, *B.* 8, 224). $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_5\text{H}_6\text{S} = \text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{OS} + \text{H}_2\text{O}$. — *D.* Zu einer Lösung von 1 g Phenanthrenchinon in 160 ccm Eisessig giebt man 3,5 g Methylthiophen (15procentiges) und dann allmählich und unter Abkühlen 70 ccm Vitriolöl. Man lässt einige Zeit stehen und fällt dann mit Wasser (ODERNHEIMER). — Dunkelblaues Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, CHCl_3 , CS_2 , Benzol u. s. w. mit violettblauer Farbe. Indifferent. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren, aber beim Glühen mit PbCrO_4 Anthrachinon.

4. **Isophenanthrenchinon** $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$. *B.* Bei der Oxydation des Phenanthrens mit CrO_3 und Essigsäure bildet sich ein ölliger Körper, der in den alkoholischen Mutterlauge, welche beim Umkrystallisieren des Phenanthrenchinons erhalten werden, gelöst bleibt. Durch Aether befreit man dieses Oel von einem Rückhalt an Phenanthrenchinon. Es entspricht dann der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ und liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, eine kleine Menge Phenanthren. Von CrO_3 und Eisessig wird es heftig angegriffen und in Isophenanthrenchinon umgewandelt (HAYDUCK, *A.* 167, 185). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 156° . Wenig löslich in Wasser, reichlicher in Alkalien, sehr leicht in heißem Weingeist.

2. Chinone $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

1. **1-(o)Methylantrachinon** $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methylantracen mit CrO_3 und Eisessig (BIRUKOW, *B.* 20, 2070). — Kleine Nadeln (aus

verdünnter Essigsäure). Schmelzpz.: 166—167°. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol schwerer in Eisessig.

1-Methyl-4-Erythrooxyanthrachinon $C_{16}H_{16}O_8 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 160° von 5 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. p-Kresol und 15 Thln. Vitriolöl (BIRUKOW, *B.* 20, 2069). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und kocht ihn dann mit verdünntem Alkali aus. Die alkalische Lösung wird durch HCl gefällt. — Dunkelbraune, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpz.: 169—170°. Sublimirt ziemlich leicht. Löslich in Natronlauge mit rother Farbe. Unlöslich in kaltem NH_3 oder Soda. Löslich in Vitriolöl mit orange-gelber Farbe. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 120° entsteht Erythrooxyanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_5$. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht 1-Methylanthracen. Das Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl ist fast dasselbe wie jenes des Erythrooxyanthrachinons.

Acetat $C_{17}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_{15}H_8O_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpz.: 179 bis 180° (BIRUKOW).

Oxymethylanthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresolphtalein (s. Bd. II, S. 1987) mit viel Vitriolöl auf 200° oder bei zwieltägigem Erhitzen eines Gemisches aus 1 Thl. p-Kresol, 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 20 Thln. Vitriolöl auf 160° und zuletzt auf 200° (DREWSSEN, *A.* 212, 345). — Sublimirt in röthlichgelben Nadeln. Unlöslich in kaltem, konzentrirtem Ammoniak, löslich in Natronlauge mit violetter Farbe. Bildet mit Barytwasser einen dunkel-röthlich violetten Lack, der schon durch CO_2 zerlegt wird.

Identisch mit 1-Methyl-4-Erythrooxanthrachinon (?).

Dioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_4 = CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. a. 5,7-Dioxyderivat. *B.* Entsteht, neben 2-Methyl-6,8-Dioxyanthrachinon, bei 10stündigem Erhitzen auf 110° von 1 Thl. 3,5-Dioxybenzoesäure mit 4 Thln. m-Toluylsäure und 25 Thln. Vitriolöl (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 69, 69). Man trennt die beiden isomeren Dioxymethylanthrachinone durch Benzol; das 1-Methylanthrachinonderivat ist darin weniger löslich. — Orangefarbene Nadeln. Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 entsteht Hemimellitssäure.

b. 6,8-Dioxyderivat, Methylpurpuroxanthin. *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 115° von 4 g 3,5-Dioxybenzoesäure mit 15 g o-Toluylsäure und 200 g Vitriolöl (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 69, 70). — Orangefarbene Prismen (aus Aether). Schmelzpz.: 246°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Diacetylderivat schmilzt bei 195°.

c. 2,4-Dioxyderivat, Rubiadin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Die Lösung von Rubiadinglykosid in Vitriolöl wird, nach 3stündigem Stehen, mit Wasser verdünnt und dann 2 Stunden lang auf 100° erhitzt (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 63, 973; 65, 183). $C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = C_{15}H_{10}O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt gegen 290°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, Kalkwasser und CS_2 . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Oxydation entsteht Phtalsäure.

Acetylrubiadin $C_{15}H_8O_4.C_2H_3O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 225° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 65, 184).

Trioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_5$. a. 1-Methylanthrachinontriol (6,7,8), Methylanthragallol $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *B.* Bei 12—15stündigem Erhitzen, schliesslich bis auf 130—135°, von 3 Thln. o-Toluylsäure mit 2 Thln. Gallussäure (CAHN, *A.* 234, 283). — Goldgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt in orangerothen, langen Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 297—298°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Unlöslich in Barytwasser. Verhält sich ganz wie Anthragallol; die Lösung in reiner Schwefelsäure ist roth und zeigt fast dasselbe (nur etwas verschobene) Absorptionsspektrum wie Anthragallol. Die Lösung in Vitriolöl, die eine Spur HNO_3 enthält, ist grün. Löst sich in konzentrirter Kalilauge mit grüner, in verdünnter Kalilauge mit violetter und in heissem NH_3 mit blauer Farbe. Färbt gebeizte Zeuge wie Anthragallol.

Triacetylderivat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$. Schwefelgelbe, mikroskopische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzpz.: 208—210° (CAHN). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, heissem Alkohol, Eisessig und Benzol.

b. 2-Methylanthragallol (6,7,8) $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$ und 1-Methylanthragallol (5,6,7) entstehen beim Erhitzen von Gallussäure mit m-Toluylsäure auf 130° (CAHN, *A.* 241, 284). — Das eine Methylanthragallol zeigt schwachen Goldglanz und schmilzt bei 312—313°. Sein Triacetylderivat krystallisirt in Nadeln, die bei 188—190° schmelzen. — Das andere Methylanthragallol schmilzt bei 235—240°; sein Triacetylderivat bildet kleine Prismen, die bei 217—218° schmelzen. — Beide Methylanthragalole verhalten sich ganz wie das 1-Methylanthragallol.

c. Methoxyalizarin, 1-Methylantrachinontriol (4,5,6 oder 4,7,8) (OH)₃. C₆H₃(CO)₂.C₆H₃(CH₃).OH. *B.* Siehe den Dimethyläther (s. u.) (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 304). Man erhitzt den Dimethyläther mit einem Gemisch aus 1 Thl. Eisessig und 3 Thln. rauchender HCl 4–5 Stunden lang auf 170–180° — Braugelbe Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist rothviolett; jene in Vitriolöl violett. Barytwasser erzeugt einen blauen, Kalkwasser einen rothvioletten Niederschlag. Färbt gebeizte Zeuge alizarinähnlich.

Dimethyläther C₁₇H₁₄O₆ = (CH₃O)₂.C₆H₂(CO)₂.C₆H₂(CH₃).OH. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 115° von 2 Thln. Hemipäpensäure mit 1 Thl. p-Kresol und 5 Thln. Vitriolöl (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 303). — Flocken. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

2. 2-Methylantrachinon CH₃.C₆H₃(CO)₂.C₆H₄. *B.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von 2-Methylantracen mit roher Salpetersäure, verdampft den meisten Alkohol, fällt dann mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Sublimation (O. FISCHER, *B.* 8, 675). Wird als Nebenprodukt, bei der Darstellung von Anthrachinon im Großen, gewonnen (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1485; BÖRNSTEIN, *B.* 15, 1820). Das Rohprodukt wird mit wenig kaltem Benzol und dann mit heissem Benzol extrahirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt (RÖMER, LINCK, *B.* 16, 695). Bei 10 Minuten langem Erwärmen von p-Toluylyphthalysäure CH₃.C₆H₄.CO. C₆H₄.CO₂H mit Vitriolöl auf 160–180° (GRESLY, *A.* 234, 239). Bei 1stündigem Erhitzen auf 120–125° von 1 Thl. p-Toluylo-Bezoösäure mit 7–8 Thln. Vitriolöl (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 4). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 177° (PERKIN, COPE, *Soc.* 65, 843). Sublimirt in fast weißen Nadeln. Aeußerst leicht löslich in Benzol und Eisessig (RÖMER, *B.* 16, 1632), weniger leicht in Aether, sehr schwer in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit blutrother Farbe, die beim Erhitzen violett wird. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, 2-Methylantracen. Wird beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak offenbar in Methylhydroanthranol C₁₅H₁₃(OH) übergeführt, das aber sehr unbeständig ist und, beim Kochen mit Xylol, zerfällt in Wasser, 2-Methylantracen und einen in Nadeln krystallisirenden Körper C₃₀H₂₂O₂ (?), der bei 217–218° schmilzt. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Oxanthranolderivat CH₃.C₁₄H₇(OC₂H₃O)₂.

Dibrommethylantrachinon C₁₅H₉Br₂O₂. *B.* Durch Kochen von Dibrommethylantracen mit Salpetersäure (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 11, 1606). — Sehr schwer löslich.

Nitromethylantrachinon C₁₅H₉NO₄ = CH₃.C₁₄H₆(NO₂)O₂. *D.* Zu der Lösung von 2 Thln. 2-Methylantrachinon in 12–14 Thln. H₂SO₄ fügt man allmählich, und unter Abkühlen, 1 Thl. KNO₃ hinzu. Nach 24 Stunden verdünnt man vorsichtig mit Wasser, kocht den erhaltenen Niederschlag so oft mit Alkohol aus, bis dieser sich nur hellgelb färbt, und krystallisirt das Ungelöste aus Eisessig um (RÖMER, LINCK). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 269–270°. Sublimirt in kleinen, fast weißen Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, CHCl₃, Eisessig und Essigäther, leicht in Nitrobenzol. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen braun und scheidet dann, auf Zusatz von Wasser, einen purpurfarbenen Niederschlag ab, der sich in Alkali mit violettblauer Farbe löst. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert.

Aminomethylantrachinon C₁₅H₁₁NO₂ = CH₃.C₁₄H₆(NH₂)O₂. *D.* Man übergießt frisch gefälltes Nitromethylantrachinon nach und nach mit einer verdünnten Lösung von SnCl₂ in KHO und erwärmt schliesslich bis nahe zum Kochen. Der erhaltene Niederschlag muss sich völlig in überschüssiger, kalter Salzsäure lösen (RÖMER, LINCK). — Lange, glänzende, rothe Nadeln (aus verdünnter HCl). Schmelzp.: 202°. Sublimirt in langen, dunkelrothen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl₃, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Aminomethylanthranol C₁₅H₁₃NO und, beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 150°, Aminomethylantracenyhydrür CH₃.C₁₄H₁₀.NH₂. — Das salzsaure Salz krystallisirt in fast weißen Blättchen, welche durch Wasser zerlegt werden.

Acetylderivat C₁₇H₁₃NO₃ = CH₃.C₁₄H₆O₂.NH(C₂H₃O). Hellrothe Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 176–177° (R., L.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in kalter Salzsäure; wird durch Kochen mit HCl verseift.

Methylantrachinondisulfonsäure C₁₅H₉(HSO₃)₂O₂. *D.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Thl. 2-Methylantrachinon mit 5–6 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 250–270° (O. FISCHER, *B.* 8, 675). — Das Calcium- und Baryumsalz sind in Wasser löslich. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Methylalizarin.

Oxymethylantrachinon C₁₅H₁₀O₃ = C₆H₄(CO)₂.C₆H₂(CH₃).OH. *a.* 3-Oxyderivat. *B.* Bei 2tägigem Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. o-Kresol, 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 100 Thln. Vitriolöl auf 160° (FRAUDE, *A.* 202, 163). Man gießt das Pro-

dukt in Wasser, filtrirt, behandelt Niederschlag und Filtrat mit Aether, vereinigt die ätherischen Auszüge und destillirt den Aether ab. Den Rückstand aus dem Aether löst man in Natronlauge, fällt die Lösung durch HCl und reinigt den Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren. — Sublimirt in goldgelben Blättchen. Erweicht bei 182° und schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei $260-262^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; löst sich in Alkalien und in Kalk- oder Barytwasser mit dunkelrothbrauner Farbe.

b. Oxymethylantrachinon. *D.* Man versetzt eine Lösung von Aminomethylantrachinon in Vitriolöl mit Wasser, bis die entstandene Fällung anfängt, roth zu werden, und giebt, nach dem Erkalten, eine Lösung von KNO_3 hinzu. Sowie hierbei die abgeschiedenen Flocken hellgelb geworden sind, und freie salpetrige Säure zu bemerken ist, giebt man das gleiche Volumen Wasser hinzu und kocht längere Zeit. Der erhaltene Niederschlag wird in verdünnter, kochender Kalilauge gelöst, die Lösung mit HCl heiss gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (RÖMER, LINK, *B.* 16, 700). — Orangegelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $177-178^\circ$. Sublimirt in lang gestreckten, gelben Blättchen, die bei 180° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Wenig löslich in kalter Kalilauge. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, wenig eines Farbstoffes, der sich in Alkalien mit einer dem Alizarin ähnlichen Farbe löst. Löst sich, frisch gefällt, erst beim Kochen in Kalk- oder Barytwasser. Unlöslich in NH_3 , Soda und Alaun. Wird durch alkoholische Bleizuckerlösung nicht gefällt.

Acetat $C_{17}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot C_2H_3O_2$. Orangegelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (RÖMER, LINK).

4-Brom-3-Oxy-2-Methylantrachinon $C_{16}H_9BrO_3 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6HBr(CH_3) \cdot OH$. *D.* Durch 5stündiges Erhitzen von 4 Thln. Dibrom-o-Kresolphthalein $C_{22}H_{16}Br_2O_4$ mit 1 Thl. Phthalsäureanhydrid und 200 Thln. Vitriolöl auf 150° (FRAUDE, *A.* 202, 165). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205° . Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Methylalizarin über.

Dioxymethylantrachinon $C_{15}H_{10}O_4$. a. Methylpurpuroxanthin, 2-Methylantrachinondioldi(1,3). *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf $110-120^\circ$ von 4 g 2,6-Dioxy-p-Toluylsäure ($CH_3 = 1$) mit 15 g Benzoesäure und 200 g Vitriolöl (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 65, 183). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 290° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Acetylderivat schmilzt bei $217-218^\circ$.

b. Methylchinizarin, 2-Methylantrachinondioldi(1,4) $C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Bei 2-3stündigem Erwärmen eines Gemisches von Hydrotulochinon, Phthalsäureanhydrid und 8-10 Thln. Vitriolöl von 130° bis auf 150° (NIETZKI, *B.* 10, 212). Man fällt das Produkt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Wasser aus und behandelt ihn dann mit Benzol. — Lange, haarförmig gekrümmte, rothe Nadeln. Schmelzp.: 160° . Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Die Lösungen fluoresciren stark. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8(C_2H_3O_2)_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185° (N.).

c. Methylalizarin, 2-Methylantrachinondioldi(3,4) $C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 2-Methylantrachinondisulfonsäure (O. FISCHER, *B.* 8, 676), Oxymethylantrachinon oder noch leichter von Bromoxymethylantrachinon (FRAUDE, *A.* 202, 166) mit Kali. Man reinigt das Produkt durch Sublimiren. — Sublimirt in dunkel orangegelben Nadeln. Schmelzp.: $250-252^\circ$. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Löslich in Alkalien mit blavioletter Farbe; bildet mit Kalk und Baryt blaue, unlösliche Salze. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330. Färbt gebeizte Zeuge wie Alizarin.

d. 2-Methylpurpuroxanthin, 2-Methylantrachinondioldi(5,7). *V.* In der Wurzelrinde von Morinda umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 863). — *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 110° von 4 g 3,5-Dioxybenzoesäure mit 15 g 4-Methylbenzoesäure und 200 g Vitriolöl (MARCHLEWSKI, *Soc.* 63, 1142). Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand im Dampfstrom erhitzt und der nicht flüchtige Rückstand mit Benzol behandelt, welcher blos Methylpurpuroxanthin aufnimmt. — Gleich dem Rubiadin. Schmelzp.: 267° .

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_4(C_2H_3O_2)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: $165-167^\circ$ (PERKIN, HUMMEL).

e. 6,8-Dioxymethylantrachinon $(OH)_2 \cdot C_6H_2(CO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Siehe 5,7-Dioxy-1-Methylantrachinon (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 69, 69). — Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 entsteht 1,2,4-Trimellithsäure.

f. Chrysophansäure. V. In Flechten: Squamaria elegans (THOMSON, A. 53, 260). In der Wurzel von Rumex obtusifolius (THANN, A. 107, 324). In den Semmesblättern (BATKA, J. 1864, 555). In der Rhabarberwurzel (HESSE, A. 284, 193). — B. Bei der Oxydation einer kalischen Lösung von Chrysarobin an der Luft (LIEBERMANN, SEIDLER, A. 212, 36). — D. Man übergießt Chrysarobin mit ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet Luft ein, bis die Lösung gleichmäßig roth geworden ist. Dann fällt man mit HCl und zieht den Niederschlag mit Ligroin aus (LIEBERMANN, SEIDLER). — Darstellung aus Rhabarber: W. DE LA RUE, H. MÜLLER, J. 1857, 516; Reinigung des Produktes: ROCHLEDER, B. 2, 373. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) oder sechsseitige Tafeln (monokline Prismen) (aus Benzol). Schmelzpt.: 162° (L., S.); 190—191° (GRANDIS, Privatmüth.); 178° (HESSE). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in Nadeln. Löslich in 24 Thln. siedenden Alkohols (von 86%), in 1125 Thln. bei 30°. Kaum löslich in kaltem Wasser. Löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Löst sich in Vitriolöl unzersetzt mit tiefrother Farbe. Absorptionsspektrum der Lösung im Vitriolöl: B. 19, 2330. Löst sich sehr leicht in Kalilauge, sehr schwer in NH₃, mit dunkelrother Farbe; fast unlöslich in kalten Alkalicarbonaten. Giebt mit Aetzbaryt einen rothen Niederschlag. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, concentrirte Säure wirkt substituierend, ebenso Brom. Liefert, beim Kochen mit H₂, Chrysophanhydranthron C₁₅H₁₂O₈. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° entsteht Amino-chrysophansäure. Wird von Zinn und HCl zu Chrysophanhydranthron C₁₅H₁₂O₈ (s. u.) reducirt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, 2-Methylanthracen (LIEBERMANN, A. 183, 169). — Sehr schwache Säure; das Baryum- und Bleisalz sind unlöslich und werden schon durch CO₂ zerlegt. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat C₁₉H₁₄O₆ = C₁₅H₈(C₂H₃O₂)₂O₄. Schmale, hellgelbe Blättchen. Schmelzpt.: 202—204° (LIEBERMANN). Schwer löslich in Aether (PILZ, J. 1861, 392), leicht in Eisessig (LIEBERMANN SEIDLER, B. 11, 1607).

Dibenzoat C₂₉H₁₈O₆ = C₁₅H₈(C₇H₅O₂)₂O₄. Lange, unregelmäßige, sechsseitige Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzpt.: 200° (W. DE LA RUE, H. MÜLLER, J. 1862, 323). Schwer löslich in Benzol.

Tetrabromchrysophansäure C₁₅H₆Br₄O₄ (?) (SKRAUB, J. 1874, 899).

Tetranitrochrysophansäure C₁₅H₆N₄O₁₂ = C₁₅H₆(NO₂)₄O₄. D. Durch Erwärmen von Chrysophansäure mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, GIESEL, A. 183, 175). — Gelbe, sehr schmale Blättchen oder Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Essigsäure. Starke Säure; die Salze krystallisiren schlecht und sind in Wasser meist leicht löslich. Wird von NH₃ sofort zersetzt. Durch K₂S entsteht ein blaues, amorphes Reduktionsprodukt. — K₂C₁₅H₄N₄O₁₂ + xH₂O. Dünne, rothe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in K₂CO₃. — Mg.A + xH₂O. Ziemlich schwer lösliches, rothes Krystallpulver. — Ca.A + xH₂O. Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol).

Amino-chrysophansäure C₁₅H₁₁NO₃ = CH₃.C₁₄H₅(OH)(NH₂)O₂. B. Beim Erhitzen von Chrysophansäure mit starkem Ammoniak auf 200° (LIEBERMANN, A. 183, 218). Die erhaltene Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol auf 50° erwärmt, dann in Barytwasser gelöst und die Lösung mit HCl gefällt. — Kleine, braune Blättchen (aus Alkohol). Zerfällt, beim Behandeln mit HCl, allmählich in NH₃ und Chrysophansäure.

Diamino-chrysophansäure, Chrysophanimidammoniak C₁₅H₁₂N₂O₂. B. Scheidet sich in Krystallen ab beim Erhitzen von Chrysophansäure mit nicht zu viel NH₃ auf 150° (LIEBERMANN). C₁₅H₁₀O₄ + 2NH₃ = C₁₅H₁₂N₂O₂ + 2H₂O. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit HCl behandelt, dann in kaltem Barytwasser gelöst und aus der Lösung durch HCl gefällt. — Löslich in kaustischen Alkalien und in Barytwasser. Wird, beim Kochen mit Alkalien und Säuren, in NH₃ und Amino-chrysophansäure gespalten.

Acetylchrysophansäureimid C₁₇H₁₁NO₃ = C₁₅H₈(C₂H₃O)NO₂. B. Beim Kochen von Diamino-chrysophansäure mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN). C₁₅H₁₂N₂O₂ + (C₂H₃O)₂O = C₁₇H₁₁NO₃ + NH₄.C₂H₃O₂. Das Produkt wird mit CHCl₃ gewaschen. — Violette, metallglänzende Nadeln (aus CHCl₃). Unlöslich in Alkohol, Aether, CS₂, Benzol, Eisessig; wenig löslich in CHCl₃ mit grüner Farbe. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe.

Reduktionsprodukte der Chrysophansäure. a. Chrysophanhydranthron C₁₅H₁₂O₈ = OH.C₆H₂(CH₃)<math display="block">\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}>C_6H_3.OH. B. Beim allmählichen Eintragen von rauch. HCl in ein kochendes Gemisch aus 1 Thl. Chrysophansäure, 3 Thln. Zinn und 15 Thln. Eisessig (LIEBERMANN, B. 21, 436). Die schwach hellgelb gewordene Lösung wird kochend filtrirt und mit dem fünffachen Volumen Wasser gefällt. Der gewaschene und

abgepresste Niederschlag wird zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Entsteht auch bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von Chrysophansäure mit Zinkstaub (L.) und beim Koehen von Chrysophansäure mit HJ (spec. Gew. = 1,7) (HESSE, A. 284, 194). Beim Erhitzen von Rumicin mit HJ (HESSE, A. 291, 307). — Hellgelbe, mikroskopische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 196°. Verhält sich gegen Alkalien wie Chrysarobin.

Acetylderivat $C_{42}H_{38}O_{19} = C_{30}H_{20}O_7(C_2H_5O)_6$. B. Aus Chrysophanhydranthron mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, B. 21, 437). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 230—231°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. Vitriolöl bewirkt Spaltung in Essigsäure und Chrysophanhydranthron.

b. **Chrysarobin** $C_{30}H_{26}O_7 = O\left[CH\left\langle\begin{array}{c} C_6H_3(OH) \\ C_6H_2(CH_3, OH) \end{array}\right\rangle CH.OH\right]_2$. V. Im Goa- oder

Arrarobapulver (pulverige Ausscheidung in den Markhöhlungen einiger Bäume [Arraroba, Angelim amargosa]: Indien, Brasilien) (LIEBERMANN, SEIDLER, A. 212, 29). — D. Man kocht Goapulver mit Benzol aus, verdunstet die Benzollösung und krystallisiert das Ausgeschiedene wiederholt aus Eisessig um. — Kleine, gelbe Blättchen und Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 170—178°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser und NH_3 , löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Unlöslich in sehr verdünnter Kalilauge; löst sich in stärkerer mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz; Luft in die kalische Lösung geleitet, erzeugt Chrysophansäure. $C_{30}H_{26}O_7 + 4O = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, eine braune Masse (Chrysophansäure liefert hierbei eine braune Masse). Sublimiert, unter starker Verkohlung, in gelben Blättchen. Hierbei wird zugleich wenig eines in gelben Blättchen krystallisierenden Körpers $C_{15}H_{12}$ erhalten. Geht, beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in Tetranitrochrysophansäure über. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylantracen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: B. 19, 2331.

Tetraacetat $C_{38}H_{34}O_{11} = C_{30}H_{22}(C_2H_5O)_2O_7$ oder $C_{30}H_{20}O_7(C_2H_5O)_6$ (?). D. Durch Kochen von Chrysarobin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, SEIDLER; LIEBERMANN, B. 21, 438). — Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 228—230°. Schwer löslich in Alkohol (mit blauer Fluorescenz), leichter in Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Chrysophansäurediacetat oxydiert.

g. **Rumicin** $C_{15}H_{10}O_4$. V. In den Wurzeln von *Rumex nepalensis* Wall., neben Nepadin und Nepalin (HESSE, A. 291, 306). — D. Man extrahiert die verkleinerte Wurzel mit Aether, engt den ätherischen Auszug ein und behandelt die abfiltrirten Krystalle mit K_2CO_3 -Lösung, worin nur das Nepadin löslich ist. Der abfiltrirte Rückstand wird mit Aceton ausgekocht, wobei Rumicin gelöst wird und Nepalin zurückbleibt. — Metallglänzende, gelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 186—188°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und $CHCl_3$, kaum in Ligroin. Löslich in Kalilauge mit purpurrother Farbe. Beim Erhitzen mit HJ entsteht Chrysophanhydranthron.

Nepalin $C_{17}H_{14}O_4$. V. In *Rumex nepalensis* Wall., neben Rumicin und Nepadin (HESSE, A. 291, 308). — D. Siehe Rumicin. Man krystallisiert das rohe Nepalin aus Benzol + Ligroin um. — Orangefarbene, mikroskopische Nadeln (aus kochendem Eisessig). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in heißem Benzol und $CHCl_3$, gut in Alkohol, Aceton und Aether, sehr wenig in Ligroin. Löslich in Kalilauge mit purpurner Farbe.

Diacylderivat $C_{21}H_{18}O_6 = C_{17}H_{12}(C_2H_5O)_2O_4$. Bräunlichgelbe, glänzende Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 181°, unter Zersetzung (HESSE). Ziemlich leicht löslich in kochendem $CHCl_3$ und Alkohol.

Nepadin $C_{18}H_{16}H_4$. V. Im *Rumex nepalensis* Wall., neben Rumicin und Nepalin (HESSE, A. 291, 310). — D. Siehe Rumicin. — Lange, grünlichgelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 158°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Aether und $CHCl_3$, leicht in $NaHSO_3$; in Kalilauge und NH_3 mit gelbbrauner Farbe.

Diacylderivat $C_{22}H_{20}O_6 = C_{18}H_{14}(C_2H_5O)_2O_4$. Tafeln. Schmilzt bei 198°, unter Zersetzung (HESSE).

Trioxymethylantrachinon $C_{15}H_{10}O_6 = C_{14}H_4(CH_8)(OH)_3O_2$. a. 2-Methylantraga'lloll(5,6,7) $CH_2.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$. B. Beim Erhitzen von Gallussäure mit p-Toluylsäure auf 130° (CAHN, A. 240, 284). — Sublimiert in orangerothen Nadelchen. Schmelzp.: 275°. Verhält sich ganz wie a-Methylantraga'lloll.

Triacetat $C_{21}H_{18}O_8 = C_{15}H_7O_3(C_2H_5O)_3$. Kleine, goldglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 204° (CAHN).

b. 2-Methylantraga'lloll. Siehe S. 449.

c. Emodin. *V.* In der Rhabarberwurzel (W. DE LA RUE, MÜLLER, *J.* 1857, 517). In der Faulbaumrinde (*Rhamnus frangula*) (LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* 9, 1775). Als Polygonin an Glykose gebunden (s. u.). — *B.* Beim Kochen von Frangulin mit verd. Säuren (LIEBERMANN, WALDSTEIN; THORPE, ROBINSON, *Soc.* 57, 46). — *D.* Man erschöpft Faulbaumrinde mit verd. Natron lauge, fällt die Lösung mit HCl und kristallisiert den Niederschlag wiederholt aus absol. Alkohol um. — Bei der Darstellung aus Rhabarber wird das Emodin, gemengt mit Chrysothansäure, erhalten. Um es von dieser zu befreien, kocht man es mit Soda und lässt erkalten. Die Chrysothansäure scheidet sich dann aus, während das Emodin gelöst bleibt und aus der Lösung durch Säuren gefällt wird (ROCHLEDER, *B.* 2, 373). — Orangerothe, seidglänzende Nadeln; monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 253—254° (PERKIN, *Soc.* 67, 1086; vgl. LIEBERMANN, *A.* 183, 161). Mäfsig löslich in Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig; löslich in verd. Ammoniak mit kirschrother Farbe. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylanthracen. Färbt nicht geheizte Zeuge. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2331.

Bromderivate: SCHWABE, *B.* 21 [2] 842.

Acetat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{15}H_9(C_2H_3O)_2O_5$. *D.* Durch Erhitzen von Emodin mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° (LIEBERMANN). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 179—180°.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *D.* Durch Erhitzen von Emodin mit Essigsäureanhydrid auf 175° (LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 190°.

Emodinmethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = CH_3O.C_{15}H_7(OH)_2O_2$. *V.* In der Wurzelrinde von *Ventilago madraspatana* (Süddindien) (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 932). Man erschöpft die gepulverte Rinde (250 g) mit CS_2 , engt die Lösung auf 200 ccm ein und fügt 50 ccm absol. Alkohol hinzu. Den gebildeten Niederschlag kocht man 2—3 Mal mit wenig Benzol, der einen Körper $C_{16}H_{14}O_8$ hinterlässt. Die Benzollösung wird eingengt (gelöst bleibt das B-Derivat $C_{16}H_{14}O_4$). Das Ausgeschiedene wird fraktioniert aus Benzol und Aceton krystallisirt. Als Glykosid in der Wurzelrinde von *Polygonum cuspidatum* (PERKIN, *Soc.* 67, 1088). — Orangegelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 200°. Sublimirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Benzol und CS_2 . Unlöslich in verd. Ammoniak (Unterschied von Emodin). Liefert ein bei 185—186° schmelzendes **Diacetylderivat** $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, das (aus Alkohol) in gelben Nadeln krystallisirt. Salpetersäure erzeugt ein Mononitro- und dann ein Tetranitroderivat. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen mit Vitriolöl auf 160° entsteht Emodin (?).

Nitroderivat $C_{16}H_{11}(NO_2)O_5$. *B.* Beim Aufkochen von Emodinmethyläther mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,42) (P., H., *Soc.* 65, 934). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 215—217°.

Tetranitroderivat $C_{16}H_8(NO_2)_4O_5$ (?). *B.* Beim Kochen des Mononitroderivates mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,54) (PERKIN, HUMMEL). — Lange, dünne, orangegelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 275°.

Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4 = (OH)_2.C_{14}H_5(CH_3).OCH_2$. a. A-Derivat. *V.* Findet sich, neben dem B-Derivat, in der Wurzelrinde von *Ventilago madraspatana* (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 935). — *D.* Siehe Emodinmethyläther. Beim fraktionirten Krystallisiren bleibt das A-Derivat gelöst. — Glänzende Nadeln (aus Toluol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 260°. Fast unlöslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in kalten Alkalien. Liefert ein **Triacetylderivat** $C_{16}H_{11}(C_2H_3O)_3O_4$, das sich bei 200—210° zersetzt, ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Eisessig und CrO_3 entsteht Emodinmethyläther. Beim Kochen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) entsteht das Tetranitroderivat $C_{16}H_8(NO_2)_4O_5$ (s. o.).

b. B-Derivat. *V.* In der Wurzelrinde von *Ventilago madraspatana* (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 937). — *D.* Siehe Emodinmethyläther. — Nadeln. Schmelzp.: 173°. Sublimirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv blau. Liefert ein bei 227—229° schmelzendes **Triacetylderivat**. Wird von CrO_3 (+ Eisessig) zu Emodinmethyläther oxydirt. HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) erzeugt das Tetranitroderivat $C_{16}H_8(NO_2)_4O_5$ (s. o.).

Verbindung $C_{16}H_8O_8$. *V.* In der Wurzelrinde von *Ventilago madraspatana* (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 929). — *D.* Siehe Emodinmethyläther. — Orangeroths Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 275—280°. Unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in CS_2 und Benzol. — Das **Monoacetylderivat** schmilzt bei 216—220°, unter Zersetzung.

Verbindung $C_{17}H_{12}O_6$. *V.* In der Wurzelrinde von *Ventilago madraspatana* (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 938). Findet sich in der ursprünglichen Mutterlauge von der Darstellung des Emodinmethyläthers. — Chokoladenbraun.

Ventilagin $C_{15}H_{14}O_6$. *V.* Ist der eigentliche Farbstoff in der Wurzelrinde von *Ventilago madraspatana* (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 940). Die Mutterlaugen von der Darstellung des Emodinmethyläthers werden eingedampft, der Rückstand mit Benzol ausgezogen und die Benzollösung mit Natronlauge geschüttelt. Aus der abgegossenen alkalischen Lösung wird, durch Säuren, das Ventilagin gefällt. — Rötlichbraun, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin.

Frangulin $C_{21}H_{20}O_9 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* In der Faulbaumrinde (*Rhamnus Frangula*) (CASSELMANN, *A.* 104, 77; FAUST, *A.* 165, 230; THORPE, ROBINSON, *Soc.* 57, 44; THORPE, MILLER, *Soc.* 61, 1). — *D.* Die Rinde wird mit verdünnter Natronlauge erschöpft, die Auszüge mit HCl gefällt, der Niederschlag mit überschüssiger Kalilauge nochmals gekocht und durch HCl gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert (LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* 9, 1775). — Citronengelbe, krystallinische Masse mit mattem Seidenglanz. Schmelzpt.: 226°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Aether, löslich in kochendem Benzol und in 160 Thln. warmem Alkohol (von 80%). Löslich in Vitriolöl mit dunkelrubinrother Farbe, in fixen Alkalien mit intensiv kirschrother Farbe. Löst sich in kaltem Ammoniak langsam, rasch beim Erwärmen. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Emodin und Rhamnose.

Polygononin $C_{21}H_{20}O_{10}$. *V.* In der Wurzelrinde von *Polygonum cuspidatum* (Indien, China, Japan) (PERKIN, *Soc.* 67, 1085). Wird der Rinde, durch Alkohol, entzogen. — Scheidet sich, aus heisser alkoholischer Lösung, bei raschem Abkühlen gelatinös aus, bei langsamem Krystallisiren in orange-gelben, haarfeinen Nadeln. Schmelzpt.: 202–203°. Unlöslich in Aether; schwer löslich in kochendem Wasser, in kochendem Alkohol und Essigäther. Verbindet sich mit Basen. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und HCl, in Emodin und Glykose (?).

d. Morindon $CH_3C_{14}H_4(OH)_3O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Morindin für sich oder beim Kochen desselben mit verdünnten Mineralsäuren (ANDERSON, *J.* 1847/48, 749; STEIN, *Z.* 1866, 343; THORPE, GREENALL, *Soc.* 51, 56; 53, 171). Wurde von STENHOUSE (*J.* 1864, 543) für Alizarin gehalten. — Orangerothe Nadeln. Schmelzpt.: 271–272° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 856). Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in K_2CO_3 ist purpurblau, wird beim Stehen rötlich und verblasst hierauf. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe, die später purpurfarben wird. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Methylantracen.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Feine, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 222° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 856). Schwer löslich in Alkohol.

Morindin $C_{26}H_{18}O_{14} + H_2O$. *V.* In der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* und *M. tinctoria*, namentlich in den dünnen, 3–4-jährigen Wurzeln (in Indien Suranji genannt) (ANDERSON, *J.* 1847/48, 748; STEIN, *Z.* 1866, 342; THORPE, GREENALL, *Soc.* 51, 52). — *D.* Man kocht die Wurzelrinde mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung theilweise, wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Benzol und dann mit absolutem Alkohol und krystallisiert es aus kochendem Alkohol (von 50%) um. — Kleine, gelbe Nadeln. Unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Gleich sehr der Ruberythrin säure; löst sich wie diese in K_2CO_3 mit hellrother Farbe, die Lösung bleibt aber beim Kochen unverändert, während Ruberythrin säure hierbei dunkel purpurfarben wird. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Zucker und Morindon. Löst sich in Vitriolöl mit tiefer Purpurfarbe.

Trioxymethylanthrachinonmethyläther $C_{16}H_{12}C_5 = CH_3O.C_{14}H_4(CH_3O)_2(OH)_2$. *V.* In der Wurzelrinde von *Morinda umbellata* (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 860). — Hellcitronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 171–173°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in verd. Alkalien ist blutroth. — $NH_4.C_{16}H_{11}O_6$. Seideglänzende, rothe Nadeln. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Verliert bei 140° alles NH_3 .

Diacetat $C_{20}H_{16}O_7 = C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Citronengelbe Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 148° (P., H.). Schwer löslich in kaltem Holzgeist.

3. **Methanthrachinon**. *B.* Beim Behandeln von Methanthren $C_{15}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (OUDEMANS, *J. pr.* [2] 9, 420). — Orangerothes Krystallpulver (aus Alkohol von 70%). Schmelzpt.: 187°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird von SO_2 in ein weißes Reduktionsprodukt verwandelt.

3. Dimethylantrachinon $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_6(CH_3)_2O_2$.

1. **1,3-(β)-Dimethylantrachinon** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_2O_2.C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von *o*-Benzoylmesitylsäure mit P_2O_5 (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 232). $C_6H_5.CO.C_6H_4(CH_3)_2.CO_2H$

= $C_{16}H_{12}O_2 + H_2O$. Bei der Oxydation von 1,3(=2,4)-Dimethylantracen (aus Benzylmesitylen) (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 193). Beim Erwärmen von *m*-Xylolphtaloylsäure (CH_3)₂. C_6H_3 .CO. C_6H_4 .CO₂H mit Vitriolöl auf 130—140° (GRESLY, *A.* 234, 240; ELBS, *J. pr.* [2] 41, 13). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Wird von Zinkstaub und NH₃ in einen bei 85° schmelzenden Kohlenwasserstoff C₁₆H₁₂(?) umgewandelt (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 15). Daneben entsteht zuweilen Dimethylanthranol (CH_3)₂.C₁₄H₇(OH).

Dimethylanthragallol, 1,3-Dimethylanthrachinontriol (6,7,8) C₁₆H₁₂O₅ = (CH₃)₂.C₆H₃.(CO)₂.C₆H(OH)₃. *B.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 70—120° eines Gemisches aus 5 Thln. 1,3-Dimethylbenzoesäure(4) mit 3 Thln. Gallussäure und 40 Thln. Vitriolöl (BIRUKOW, *A.* 240, 287). — Man fällt mit Wasser, löst den gewaschenen Niederschlag in absolutem Alkohol (wobei Rufigallussäure ungelöst bleibt), verdunstet die alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Benzol. Die Benzollösung wird verdunstet und der Rückstand aus Aceton umkrystallisirt. — Glänzende, gelbrothe Nadelchen. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe; die Lösung hat ein ähnliches Absorptionsspektrum wie Anthragallol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Dimethylantracen (Schmelzp.: 224°).

2. 1,4-*p*-Dimethylanthrachinon. *B.* Beim Erwärmen von *p*-Xylolphtaloylsäure (CH₃)₂.C₆H₃.CO.C₆H₄.CO₂H mit Vitriolöl auf 125° (GRESLY, *A.* 234, 238; ELBS, *J. pr.* [2] 41, 27). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in Alkohol. Wird von Zinkstaub und NH₃ in einen Kohlenwasserstoff C₁₆H₁₂ umgewandelt.

3. 1,5-Dimethylanthrachinon CH₃.C₆H₃.C₂O₂.C₆H₃.CH₃. **Dimethylanthrachryson, 1,5-Dimethylanthrachinontetrol (2,4,6,8)** C₁₆H₁₂O₆ = (OH)₂.C₆H(CH₃).CO)₂.C₆H(CH₃)₂(OH)₂. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Kresorsellinsäure mit 10 Thln. Vitriolöl auf 100° (CAHN, *A.* 240, 280). — Bronzeglänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Sublimirt, schwer und unter Verkohlung, in rothgelben Blättchen. Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin, schwer löslich in CS₂ und Alkohol, leicht in CHCl₃, Aceton und Eisessig. Löst sich in Alkalien und Erden mit gelbrother Farbe. Die Lösung in Vitriolöl ist fuchsinroth und zeigt, bei genügender Verdünnung, zwei Absorptionsstreifen im Grün. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Tetracetylderivat C₂₄H₂₀O₁₀ = C₁₆H₈O₂(C₂H₃O₂)₄. Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 234° (CAHN, *A.* 240, 281). Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol. Ein isomeres Dimethylanthrachryson findet sich in der Wurzelrinde von *Morinda umbellata* (PERKIN, HUMMEL, *Soe.* 65, 858). — Orangerothe Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 258°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl ist purpurroth.

4. 2,3-Dimethylanthrachinon. *B.* Beim Erwärmen von *o*-Xylolphtaloylsäure CO₂H.C₆H₄.CO.C₆H₃(CH₃)₂ mit 6 Thln. Vitriolöl auf 128° (ELBS, EURICH, *J. pr.* [2] 41, 6). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 183°. Wird durch Zinkstaub und NH₃ leicht zu Dimethylantracen reducirt. Geht, durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 210°, glatt in Anthrachinondicarbonsäure über.

5. Dimethylanthrachinon. Entsteht, neben Methylanthrachinoncarbonsäure und Methylanthrachinondicarbonsäure, beim Kochen von Dimethylantracen C₁₆H₁₄ (aus Theerölxylo) mit CrO₃ und Eisessig (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1482). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sublimirt in fast farblosen, platten Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und in heißem Ligroin.

6. α -Dimethylanthrachinon.⁵ Aus Dimethylantracen (aus Toluol). — Schmelzpunkt: 162° (ELBS, WITTICH, *B.* 18, 348).

7. Dimethylanthrachinon. Aus α -Dimethylantracen (aus Benzylmesitylen). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 170° (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 190).

8. Dimethylanthrachinon CH₃.C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$.C₆H₃.CH₃. *B.* Beim Behandeln von Dimethylantracen (Schmelzp.: 243°) oder von Tetramethylantracenydrür C₁₈H₂₀ mit CrO₃ und Eisessig (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 319). — Lange, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Dioxydimethylanthrachinon C₁₆H₁₂O₄. **a. Dimethylanthrachinon** 1,7-Dimethylanthrachinondioldi(3,5)(?) OH.C₆H₃(CH₃)₂(CO)₂.C₆H₂(CH₃).OH. *B.* Entsteht, neben kleinen Mengen von zwei Isomeren, beim Erhitzen von 5-Oxy-3-Toluylsäure mit Vitriolöl (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *A.* 241, 276). Man behandelt das Produkt mit

Barytwasser, wobei Dimethylanthrarin allein ungelöst bleibt. Die Barytlösung fällt man mit HCl und behandelt den Niederschlag mit siedendem Alkohol, der Dimethylanthraflavinsäure ungelöst lässt und Dimethylbenzodioxyanthrachinon löst. — Gelbe, seidenglanzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 300°. Sublimirt in orangerothen Nadelchen. Färbt nicht Beizen. Die Lösung in Vitriolöl ist kirschroth, ganz wie jene des Anthrarufins in Vitriolöl.

Diacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_2$. Gelbe Täfelchen. Schmelzp.: 236—237° (K., N., A. 241, 277).

b. Dimethylanthraflavinsäure. *B.* und *D.* siehe Dimethylanthrarin (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, A. 241, 277). — Sublimirt in gelben Blättchen. Schmilzt nicht bei 360°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien und Vitriolöl mit gelber Farbe. Verhält sich ganz wie Anthraflavinsäure. Färbt nicht Beizen.

Das Acetylderivat bildet Nadeln, die bei 223° schmelzen.

c. Dimethylbenzodioxyanthrachinon. *B.* und *D.* s. Dimethylanthrarin (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, A. 241, 278). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Färbt nicht Beizen.

Das Acetylderivat bildet Nadeln, die bei 188° schmelzen.

4. Trimethylantrachinon $C_{17}H_{14}O_2$.

1. **1,2,4-Trimethylantrachinon** $(CH_3)_3.C_6H_4.C_2O_2.C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl auf 130° (GRESLY, A. 234, 241). — *D.* Man erwärmt (10 g) entwässerte Pseudocumolphtaloylsäure mit (100 ccm) Vitriolöl allmählich auf 115° und erhält diese Temperatur eine Stunde lang konstant, dann läßt man auf 70—80° abkühlen, trägt (10 g) P_2O_5 ein, erhitzt zwei Stunden auf 115—120° und gießt in viel Wasser (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 123). — Lange, dünne, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Natriumamalgam (und absol. Alkohol) erzeugt eine granatrothe Lösung. Zinkstaub (und NH_3) reducirt zu Trimethylanthracen $C_{17}H_{16}$. Verdünnte Salpetersäure erzeugt bei 210° Anthrachinon-1,2,4-Tricarbonsäure.

Nitrotrimethylantrachinon $C_{17}H_{13}NO_4 = C_6H_4.C_2O_2.C_6(NO)(CH_3)_3$. a. α -Derivat. *B.* Beim Eintragen von (2,2 g) KNO_3 in eine Lösung von (5 g) 1,2,4-Trimethylantrachinon in (100 g) Vitriolöl (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 130). — Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 195—200°. Sublimirt in Nadeln. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2 , Aceton und Eisessig, leicht in siedendem Benzol. Verdünnte Salpetersäure oxydirt bei 210° zu α -Nitroanthrachinoncarbonsäure.

b. β -Derivat. *B.* Bei sechsstündigem Stehen einer mit Eis gekühlten Lösung von (5 g) 1,2,4-Trimethylantrachinon in (100 ccm) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 134). — Krystallinisch. Nicht sublimirbar. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroin, löslich in Eisessig und Benzol. Verdünnte Salpetersäure oxydirt bei 210° zu β -Nitroanthrachinontricarbonsäure.

β -Aminotrimethylantrachinon $C_{17}H_{15}NO_2 = C_6H_4.C_2O_2.C_6(NH_2)(CH_3)_3$. *B.* Bei zweistündigem Stehen einer Lösung von β -Nitrotrimethylantrachinon in Eisessig mit Zinn, unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salzsäure (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 138). — Rothe, krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Sublimirt in dunkelrothen, glänzenden Nadeln. Unlöslich in Ligroin, kaum löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol.

Trimethylanthragallol, 1,2,4-Trimethylantrachinontriol (5,6,7) $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3)_3.C_6H.(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *B.* Bei 8stündigem, allmählichem Erhitzen von 70° auf 115° eines Gemisches von 3 Thln. Durylsäure, 2 Thln. Gallussäure und 30 Thln. Vitriolöl (WENDE, A. 240, 290). Man erhitzt dann noch auf 120°, bis eine Probe der Lösung, mit Wasser versetzt, reichlich dunkelbraune Flocken absetzt, aber, nach einigem Stehen, keine Durylsäure mehr. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Braune, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 244°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe; die Lösung zeigt ein ähnliches Absorptionsspektrum wie Anthragallol: färbt auch gebeizte Zeuge ähnlich wie Anthragallol. Die Lösung in Kali ist grün, jene in verdünntem Ammoniak violett. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Trimethylanthracen (Schmelzp.: 243°) und flüssiges Trimethylanthracenhydrat.

Triacetylderivat $C_{23}H_{20}O_8 = (CH_3)_3.C_6H(CO)_2.C_6H(O.C_2H_3O)_3$. Hellgelbe, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 174° (WEDE, A. 240, 291).

2. **1,3,6-Trimethylanthrachinon** $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1,3,6-Trimethylanthracen, gelöst in Eisessig, und CrO_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 143). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 190°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

3. **1,4,6-Trimethylanthrachinon** $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Beim Behandeln von 1,4,6-Trimethylanthracen mit CrO_3 und Eisessig (ELBS, OLBERG, *B.* 19, 409; ELBS, *J. pr.* [2] 41, 140). — Gelbe Nadeln. Schmelzpt.: 184°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

5. **Retenchinon** $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{CO} \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 1 Thl.

Reten $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ mit Chromsäuregemisch (WAHLFORSS, *Z.* 1869, 73). — *D.* In eine lauwarme Lösung von 10 g Reten in 35 cem Eisessig gießt man langsam eine kalte Lösung von 19 g CrO_3 in 100 cem Eisessig. Zuletzt kocht man 1—2 Stunden lang, lässt erkalten und wäscht das ausgeschiedene Retenchinon mit Alkohol (von 80 %), bis dieser rein orange-gelb abfließt (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 117). — Lange, flache, orangefarbene Nadeln. Schmelzpt.: 197—197,5°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. 10 000 Thle. Alkohol (von 83 %) lösen 1—2 Thle.; 1000 Thle. Alkohol (von 95 %) lösen bei Siedehitze 22 bis 23 Thle., bei 0,5° aber nur 1,5 Thle. (EKSTRAND, *A.* 188, 75). Wenig löslich in heissem Aether und Ligroin, leichter in heissem Benzol oder Eisessig, sehr leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff. Löst sich nicht in kalter Natronlauge; löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Wandelt, sich beim Kochen mit starker Natronlauge, in Retenglykolsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ um. Eine alkoholische Lösung von Retenchinon wird durch einen Tropfen alkoholischen Kalis dunkel bordeauxroth gefärbt. Die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, kann aber durch Erwärmen bei Luftabschluss wieder hervorgerufen werden u. s. w. (empfindliche Reaction) (*B.*, *H.*, *A.* 229, 119, 128). Wird von Chromsäure wenig angegriffen. Chlor ist, in der Kälte, ohne Einwirkung, aber mit Brom wird heftig HBr entwickelt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, bei 94° schmelzendes Reten und andere Kohlenwasserstoffe. Auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130° wird Reten gebildet. Beim Glühen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ werden Retenketon $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ und ein Oel $\text{C}_{21}\text{H}_{24}$ erhalten. Retenketon entsteht auch beim Glühen von Retenchinon mit Bleioxyd. Verhalten von Retenchinon gegen Essigsäureanhydrid: EKSTRAND, *B.* 17, 695. Liefert mit Aethylendiamin 1,4-Dihydromethylisopropylphenanthropiazin $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Retenchinoxim $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ und mit o-Phenylendiamin zu der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16}$. Wird von SO_2 zu Retenhydrochinon reducirt. Mit Alkohol und Natriumamalgam entsteht Retendiphensäure $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Bei der Einwirkung von Chamäleonlösung entstehen Oxyisopropylidiphenylenketoncarbonsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Diphenylenketondicarbonsäure $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_5$, Retenketon $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$, Oxalsäure und andere Körper (*B.*, *H.*, *A.* 229, 149). Die Oxyisopropylidiphenylenketondicarbonsäure wird von Chromsäuregemisch in Diphenylenketondicarbonsäure übergeführt. Diese wird, durch schmelzendes Kali, in Biphenyltricarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_3$ und durch Natriumamalgam in Fluorendicarbonsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ umgewandelt.

Bromretenchinon $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ (?). *D.* Durch Behandeln von Retenchinon mit Brom (WAHLFORSS). — Aehnelt dem Reten. Schmelzpt.: 210—212°.

Dibromretenchinon $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$. *B.* Beim Behandeln von Retenchinon mit etwas überschüssigem Brom (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 120). Man krystallisirt das Produkt aus Eisessig um und reinigt es dann durch wiederholtes Lösen in CHCl_3 und Fällen mit Alkohol. — Hellorangerothe Prismen. Schmelzpt.: 250—252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, leicht in CHCl_3 . Verhält sich gegen alkoholisches Kali wie Retenchinon.

Retenchinonimid $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO} = \text{C}_{16}\text{H}_{16} \begin{array}{l} \text{C:NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Retenchinon in CHCl_3 mit alkoholischem Ammoniak an der Luft (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 121). Man lässt die Lösung an der Luft verdunsten und krystallisirt den Rückstand aus ammoniakhaltigem Alkohol um. — Goldgelbe, feine Prismen. Schmelzpunkt: 109—111°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, auch bei längerem Liegen an feuchter Luft, in NH_3 und Retenchinon. Die Lösung in starken Säuren ist dunkelviolett.

Retenchinonoxim $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{16} \begin{array}{l} \text{C:N.OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$. *B.* Bei 1—2tägigem Digeriren bei 30—40° einer alkoholischen Lösung von Retenchinon mit der wässrigen Lösung

von (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Soda bei 30–40° (BAMBERGER, HOOKER, A. 229, 122). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 128,5°. Wird durch alkoholische Salzsäure leicht in Retenchinon und NH_3O gespalten.

H. Chinone $C_nH_{2n-22}O_2$.

I. Fluoranthenchinon $C_{15}H_8O_2$. B. Bei der Oxydation von Fluoranthen $C_{15}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (GOLDSCHMIEDT, B. 10, 2029). — D. Man erwärmt einige Stunden lang ein Gemisch von 2 Thln. Fluoranthen, 10 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 15 Thln. Vitriolöl und dem dreifachen Volumen Wasser, filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und behandelt ihn mit Soda. Das Ungelöste besteht aus einer Verbindung von Fluoranthen und Fluoranthen, die man durch $NaHSO_3$ zerlegt. Das Chinon geht dabei in Lösung und wird durch HCl ausgefällt; man krystallisirt es aus Alkohol um (FITZIG, GEBHARD, A. 193, 149; FITZIG, LIEPMANN, A. 200, 3). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelztp.: 188°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Chromsäuregemisch rasch zu CO_2 verbrannt. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Biphenyl. Löst sich ziemlich leicht in $NaHSO_3$; HCl fällt aus dieser Lösung eine farblose Hydroverbindung, die schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol, rasch beim Uebergießen mit Eisenchlorid, in Fluoranthenchinon übergeht.

Verbindung mit Fluoranthen $C_{15}H_8O_2 + 2C_{15}H_{10}$. Lange, flache, rubinrothe Nadeln. Schmelztp.: 102° (FITZIG, LIEPMANN). Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, theilweise in seine Bestandtheile; diese Zerlegung erfolgt sofort durch $NaHSO_3$.

2. Chinone $C_{16}H_{10}O_2$.

1. *β-Phenyl-naphthochinon*. B. Bei 10 Min. langem Kochen von 1 Thl. *β*-Phenyl-naphthalin, gelöst in 20 Thln. heissem Eisessig, mit der Lösung von 3 Thln. CrO_3 in 10 Thln. Eisessig (CHATTAWAY, LEWIS, Soc. 65, 873). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung zersetzt sich rasch am Lichte.

2. *Phenyl-naphthochinon $C_6H_5.C_{10}H_5O_2$* . B. Beim Behandeln von Diphenylbutin $C_{16}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BREUER, ZINCKE, A. 226, 28). — D. Man versetzt die Lösung von Diphenylbutin in 20 Thln. warmem Eisessig mit der Lösung von 3 Thln. CrO_3 in 10 Thln. Eisessig, kocht schliesslich etwas und gießt in Wasser. Der gebildete Niederschlag wird wiederholt im Dunkeln aus Alkohol umkrystallisirt. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 109–110°. Unzersetzbar flüchtig. Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Benzol, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Wandelt sich, im gelösten Zustande, am Licht rasch in polymere Modifikationen um; das krystallisirte Chinon ist lichtbeständig. Wird von SO_2 in ein Chinhydron übergeführt und von $SnCl_2$ oder HJ in ein Hydrochinon $C_{16}H_{12}O_2$. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, sofort zu dem Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$. Liefert, mit Chromsäuregemisch, Benzoëssäure und mit $KMnO_4$ Benzoëssäure und etwas Phtalsäure. Verbindet sich mit NH_3 und primären Basen zu Oxychinonimiden, welche von schwefliger Säure bei höherer Temperatur in NH_3 (resp. Basen) und den Körper $C_{16}H_{12}O_5$ (s. S. 461) zerlegt werden. Von anderen Reduktionsmitteln [Zn und HCl, $(NH_4)_2S$] werden die Oxychinonimide in farblose Körper umgewandelt, die sich aber sehr leicht wieder zu den ursprünglichen Oxychinonimiden oxydiren. Das Chinon verbindet sich nicht mit sekundären und tertiären Amiden, auch nicht mit Säureamiden. Verbindet sich mit neutralen und sauren Alkalisulfiten.

$C_{16}H_{10}O_2.NaHSO_3$ (?). D. Durch Erwärmen des Chinons mit $NaHSO_3$ (Br., Z.). — Feine, farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von verdünnten Säuren nur langsam zersetzt.

Polymere Modifikationen $(C_{16}H_{10}O_2)_x$. Die Lösungen des Chinons in Alkohol, Aether u. s. w. trüben sich im direkten Sonnenlichte rasch und scheiden zwei polymere Modifikationen ab, die sich durch $CHCl_3$ trennen lassen; die α -Modifikation löst sich allein auf (BREUER, ZINCKE, A. 226, 43).

α - (Gelbe) Modifikation. Gelbe, rhombische Täfelchen (aus Eisessig). Schmelztp.: 225–229°. Wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln, am leichtesten in $CHCl_3$ und in siedendem Eisessig. Wird von $(CrO_3$ und Essigsäure) wenig angegriffen, unter Bildung von Benzoëssäure; mit $KMnO_4$ entstehen Benzoëssäure und Phtalsäure. Wandelt sich, mit alkoholischem Kali in Berührung, langsam in einen fast schwarzen Körper um, der beim Uebergießen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Alkohol gelb wird und dann der Formel $C_{32}H_{22}O_5$ (s. S. 461) entspricht.

β -(Weifse) Modifikation. Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 207–207,5°. Unlöslich in Lösungsmitteln. Wandelt sich, beim Sublimiren, leicht in das gewöhnliche Chinon (Schmelzp.: 110°) um. Wird von KMnO_4 nicht angegriffen; von CrO_3 und Essigsäure wird es langsam zu Benzoëssäure oxydirt. Giebt mit alkoholischem Kali eine grüne Lösung, die ein Oxychinon (?) enthält.

Hydrophenylnaphtochinon $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{10}(\text{OH})_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylnaphtochinon mit einer mäfsig konzentrirten Lösung von SnCl_2 oder mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) (ZINCKE, BREUER, *A.* 226, 31). — Nadeln oder Blätter, die sich, in feuchtem Zustande, rasch an der Luft oxydiren. Schmelzp.: 92–93°.

Diacetat $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{10}(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Feine, gelbliche, warzenförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151,5–152,5° (ZINCKE, BREUER, *A.* 226, 31).

Phenylnaphtylchinhydron $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_4$. *D.* Durch Erhitzen von Phenylnaphtochinon mit wässriger, schwefliger Säure auf 120–130° (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 31). — Stahlblaue, dicke Nadeln (aus Benzol + und Ligroïn). Schmelzp.: 132–133°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Benzol, weniger in Ligroïn. Oxydirt sich, in alkoholischer Lösung, sofort zu Phenylnaphtochinon.

Ammoniakderivate des Phenylnaphtochinons. Phenylnaphtochinonoxychinonimid $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_9(\text{OH})\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$. *B.* Durch Stehenlassen einer, mit NH_3 versetzten, alkoholischen Lösung von Phenylnaphtochinon (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 38). $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{NH}_3 + \text{O} = \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. — Rothe, glänzende, breite Blätter. Schmelzpunkt: 173,5–174°. Sublimirt unzersetzt in rothen Blättchen. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in CHCl_3 . Wird, beim Kochen mit Natronlauge, allmählich in NH_3 und Oxyphenylnaphtochinon zerlegt. Löst sich unzersetzt in kochender Salzsäure; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° tritt aber glatte Spaltung in NH_3 und Oxyphenylnaphtochinon ein. (Das Oxychinonimid entsteht nicht beim Erhitzen von Oxyphenylnaphtochinon mit Ammoniak auf 150°).

Diacetat $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{NO}_2$. *D.* Durch Erhitzen vom Oxychinonimid mit Essigsäureanhydrid auf 160° (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 39). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200–201°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leicht in CHCl_3 und Benzol.

Oxyphenylnaphtochinonmethylimid $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_9(\text{OH})\text{O.N}(\text{CH}_3)$. *B.* Durch Vermischen des Chinons mit Methylaminlösung und etwas Natron. Man reinigt durch Lösen in konc. HCl , Füllen mit H_2O und Umkrystallisiren aus Alkohol (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 39). — Tiefrothe Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und in konzentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Oxyphenylnaphtochinon und Methylamin.

Oxyphenylnaphtochinonäthylimid $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_9(\text{OH})\text{O.N}(\text{C}_2\text{H}_5)$. Dunkelbraune Nadeln. Schmelzp.: 129–130° (B., *Z.*, *A.* 226, 40).

Oxyphenylnaphtochinonphenylimid $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_9(\text{OH})\text{O.N}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Dunkelrothe Blättchen. Schmelzp.: 158–158,5° (B., *Z.*, *A.* 226, 40). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

Oxyphenylnaphtochinontoluid $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_9(\text{OH})\text{O.N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$.

a. *o*-Derivat. *B.* Aus dem Chinon und *o*-Toluidin (B., *Z.*, *A.* 226, 41). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 107–108°.

b. *p*-Derivat. Braunviolette Nadeln. Schmelzp.: 145–155° (B., *Z.*, *A.* 226, 41).

α -**Oxyphenylnaphtochinonnaphtalid** $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{NO}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_9(\text{OH})\text{O.N}(\text{C}_{10}\text{H}_7)$. Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 148° (B., *Z.*, *A.* 226, 41).

Oxyphenylnaphtochinon $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_{16}\text{H}_9(\text{OH})\text{O}_2$. *D.* Man erwärmt Phenylnaphtochinon mit verdünnter Natronlauge bis zu völliger Lösung, fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 32). — Goldglänzende Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143,5–144,5°. Sublimirt schwer und nur unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Aether, Benzol, CHCl_3 und in heifsem Alkohol, weniger in Ligroïn und Essigsäure. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Wird von KMnO_4 und von Chromsäuregemisch zu Benzoëssäure und Phtalsäure oxydirt. Wendet man eine alkalische Chamäleonlösung an, so entsteht keine Phtalsäure, sondern Benzoëssäure und eine Säure $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$. Durch Erhitzen mit wässriger, schwefliger Säure wird das Oxychinon in ein Oxychinhydron umgewandelt, das (aus Benzol) in dicken, stahlblauen Nadeln oder Blättern krystallisirt, bei 154–155° schmilzt und, in alkoholischer Lösung, sich wieder zum Oxychinon oxydirt.

Von Zinnchlorür und noch leichter von HJ wird das Oxychinon zu Oxyphenylnaptho-hydrochinon oxydirt. Dieses bildet feine, lange Nadeln, die bei 72–73° schmelzen und, bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol, rasch wieder in das Oxychinon übergehen. — Das Oxychinon verbindet sich mit Basen. Die Alkalisalze sind tiefroth, in Wasser und Alkohol leicht, aber nicht in concentrirter Alkalilauge löslich. Das Ca- und Ba-Salz krystallisiren, lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und werden durch CO_2 nicht zersetzt. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

$Ca(C_{16}H_9O_3)_2$. Gleich dem Baryumsalz. — $Ba\bar{A}_2$. Wird durch Lösen des Oxychinons in Barytwasser und Sättigen der Lösung mit CO_2 bereitet. Kleine, braune Nadeln oder dicke, fast schwarze Krystalle. — Ag.Ä. Braunrother Niederschlag.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_{16}H_9(C_2H_3O_2)_2$. Kleine, gelbe, sechsseitige Täfelchen. Schmelzpunkt: 110–111° (B., Z., A. 226, 34). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_{16}H_9(C_7H_5O_2)_2$. Gelbe, monokline Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ (B., Z., A. 226, 34).

Verbindung $C_{32}H_{22}O_6 = [C_{16}H_9(OH)_2]_2O$ (?). B. Beim Erhitzen von Oxyphenyl-naphtochinonimid und besonders von Oxyphenylnaphtochinonmethylimid mit wässriger, schweflicher Säure auf 130–140° (BREUER, ZINCKE, A. 226, 42). $2C_{16}H_{11}NO_2 + H_2O + 4H = C_{32}H_{22}O_6 + 2NH_3$. — Dunkle, stahlblaue Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 186 bis 187°. Löslich in Alkohol; liefert, bei längerem Kochen mit Alkohol, das Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$ (?).

Isomere Verbindung $C_{32}H_{22}O_6$. B. Bei längerem Stehen des polymeren α -Phenyl-naphtochinons mit alkoholischem Kali (BREUER, ZINCKE, A. 226, 45). — Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$. Unlöslich in wässriger Kalilauge, löslich in alkoholischer Kalilauge. Liefert, mit Acetylchlorid, ein krystallisirtes, goldgelbes Acetylderivat.

I. Chinone $C_nH_{2n-24}O_2$.

I. Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$. B. Bei der Oxydation von Pyren durch CrO_3 (GRAEBE, A. 158, 295). — D. Man erwärmt ein Gemisch von 10 g Pyren, 15 g $K_2Cr_2O_7$ und 110 g H_2SO_4 , verdünnt mit dem fünffachen Volumen Wasser, bis eine Reaktion eintritt, nach deren Beendigung man noch eine Stunde lang kocht. Dann fällt man mit Wasser, behandelt den Niederschlag $\frac{1}{2}$ Tag lang bei 50° (BAMBERGER, PHILIP, A. 240, 166) mit verdünnter Sodalösung und krystallisirt das Ungelöste so oft aus Eisessig um, bis sich das Produkt (unter dem Mikroskop) frei von Pyren erweist (GOLDSCHMIEDT, M. 4, 310). — Hellziegelrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 282°. Sublimirt nur zum geringeren Theile unzersetzt in hellpurpurrothen Nadeln. Löslich in $NaHSO_3$. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 , Benzol, ziemlich leicht in heißer Essigsäure, sehr leicht in Nitrobenzol. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz eines Tropfens NaOH, dunkelbordeauxroth, doch ändert sich diese Färbung, beim Schütteln mit Luft, nicht. Giebt mit o-Diaminen keine dem Chinoxalin analoge Verbindungen. Wird, bei vorsichtigem Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserströme, zu Pyren reducirt. Mit NH_3 und Zinkstaub entsteht Hydropyrenchinon $C_{16}H_{10}O_2$. Pyren entsteht auch beim Glühen von Pyrenchinon mit Natronkalk. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, einen Körper $C_{14}H_5(NO_2)_4$, der citronengelbe, mikroskopische Krystalle bildet, während beim Kochen mit einem Gemisch aus Eisessig und Salpetersäure rothe Nadeln $C_{14}H_6(NO_2)_2$ (?) entstehen (GOLDSCHMIEDT).

Konstitution:



(BAMBERGER, PHILIP, A. 240, 158).

Dibrompyrenchinon $C_{16}H_6Br_2O_2$. *D.* Man kocht Pyrenchinon mit Eisessig und Brom (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 317). — Chokoladenfarbiges, krümliches Pulver. Schmilzt nicht bei 310° . Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tribrompyrenchinon $C_{16}H_6Br_3O_2$. *D.* Wie bei Dibrompyrenchinon (GOLDSCHMIEDT). — Rothes, undeutlich krystallisirendes Pulver (aus Eisessig). In Eisessig löslicher als das Dibromderivat.

Phenylennaphtylenoxydechinon $C_{16}H_8O_3$ s. Bd. II, S. 1002.

2. 2-p-Diphenylchinon $C_{18}H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.C-CO.CH \end{matrix}$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von (1 Thl.) Methylphenyldiketon $CH_3.CO.CO.C_6H_5$ mit (20 Thln.) Wasser und (2 Thln.) Natronlauge (von 10 %) und etwas rothem Blutlaugensalz (MÜLLER, FECHMANN, *B.* 22, 2131). Man erwärmt zuletzt 15 Minuten lang auf dem Wasserbade, extrahirt dreimal mit heissem Benzol, verdunstet die Benzollösung, wäscht den Rückstand mit Aether und erwärmt ihn mit einem Gemisch von (6 Thln.) Alkohol und (3 Thln.) mäsig verdünnter Salpetersäure, bis er eine rein gelbe Farbe angenommen hat. — Glänzende, orangegelbe Blätter (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 214° . Schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w., leichter in Vitriolöl. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

K. Chinone $C_nH_{2n-26}O_2$ bis $C_nH_{2n-28}O_2$.

I. Chinone $C_{18}H_{10}O_2$.

1. Chrysochinon $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_{10}H_6.CO \end{matrix}$. *B.* Durch Eintragen von 100 g CrO_3 , gelöst in 1000 g Eisessig, in ein Gemisch aus 50 g Chrysen $C_{18}H_{12}$ und 1000 g Eisessig (LIEBERMANN, *A.* 158, 309; BAMBERGER, BURGDOFF, *B.* 23, 2437). Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt den Niederschlag in wenig kaltem Vitriol auf, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt das ausgefallte Chrysochinon wiederholt aus Benzol um. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 235° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 284). Sublimirt in rothen Nadeln. Mäsig löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig; sehr schwer in Aether und CS_2 . Löslich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe; auf Zusatz von Wasser wird das gelöste Chrysochinon gefällt, und die Lösung wird farblos (sehr empfindliche Reaktion). Geht, beim Glühen mit Zinkstaub, in Chrysen über. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt. Beim Erhitzen von Chrysochinon mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 200° entstehen Dichlorechrysochinon und Dekachlorechrysen. Wandelt sich, beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge (LIEBERMANN) oder beim Erhitzen mit wässriger, schwefliger Säure auf 100° (GRAEBE) in farbloses Chrysohydrochinon um. Dieses ist farblos, geht aber beim Erhitzen auf 200° oder durch Schütteln seiner Lösung in Vitriolöl wieder in Chrysochinon über. Geht, beim Kochen mit Alkalien, in Chrysoglykolsäure $C_{18}H_{12}O_3$ über. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Chrysensäure $C_{17}H_{12}O_2$. Beim Erhitzen mit Natronkalk, im Vakuum, entstehen β -Phenylnaphtalin und Chrysen. Liefert, mit Aethylendiamin, 1,4-Dihydrochryso-piazin $C_{20}H_{14}N_2$. Beim Glühen mit PbO entsteht Chrysoketon $C_{17}H_{10}O$. Verhält sich gegen o-Diamine (o-Toluylendiamine u. s. w.) ganz wie Phenanthrenchinon. Bildet mit Alkalidisulfiten farblose, in Wasser lösliche Verbindungen, die sich nur bei Gegenwart von Alkalidisulfit halten, beim Auswaschen mit reinem Wasser aber Chrysochinon ab-scheiden (GRAEBE, *B.* 7, 784) (Trennung des Chrysochinons vom Chrysen).

Benzenylaminochrysol $C_{25}H_{16}NO = C_{16}H_{10} \left\langle \begin{matrix} CO \\ \backslash CN \end{matrix} \right\rangle C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chrysochinon mit Benzaldehyd und überschüssigem, konzentrirtem, wässrigem Ammoniak auf 100° (JAPP, STREATFEILD, *Soe.* 41, 157). Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 259 bis 265° . Unlöslich in Alkohol.

Dichlorechrysochinon $C_{18}H_8Cl_2O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Chrysochinon mit (2 Mol.) PCl_5 und überschüssigem $POCl_3$ auf 200° (LIEBERMANN). — Hellgelbe Flocken. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in CS_2 und $POCl_3$.

Dibromechrysochinon $C_{18}H_8Br_2O_2$. *D.* Durch Uebergießen von Chrysochinon mit Brom (ADLER, *B.* 12, 1892). — Kleine, rothe Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: $160-165^\circ$. Löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether, ziemlich leicht in CS_2 .

Nitrochrysochinon $C_{18}H_9NO_4 = C_{18}H_9(NO_2)O_2$. *B.* Aus Aminochrysen und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (ABEGG, *B.* 24, 953). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 252° .

Dinitrochrysochinon $C_{18}H_8(NO_2)_2O_2$. *D.* Durch Auflösen von Chrysochinon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ADLER). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 230°. Mäßig löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Aether.

Tetranitrochrysochinon $C_{18}H_6(NO_2)_4O_2$. *B.* Beim Uebergießen von Chrysochinon mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN). — Orangegeb; schwer löslich.

Amino-chrysochinon $C_{18}H_{11}NO_2$. — $NH_2.C_{18}H_9O_2$. *B.* Durch Oxydation von Amino-chrysohydrochinon (ABEGG, *B.* 24, 954). — $(C_{18}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{18}H_{11}NO_2.HJ$.

Chrysochinondisulfonsäure $C_{18}H_8O_2(HSO_3)_2$. — $Ba.C_{18}H_8S_2O_8$. Reguläre Oktaeder. Sehr unbeständig (ADLER).

2. **Naphtanthrachinon** $C_{10}H_6 \begin{matrix} \langle CO \\ CO \rangle \end{matrix} C_6H_4$. *B.* Beim Behandeln von Naphtoyl-*o*-Benzoësäure mit Vitriolöl (ELBS, *B.* 19, 2209). $C_{18}H_{12}O_3 = C_{18}H_{10}O_2 + H_2O$. — Stark glänzende, tiefgelbe Körner oder Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 168°. Sublimirt leicht in tiefgelben Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether, besser in Aceton und Eisessig und noch leichter in $CHCl_3$ und Benzol; fast unlöslich in Ligroin. Die alkoholische Lösung färbt sich, nach dem Zusatz von Natriumamalgam, beim Erwärmen roth; die Färbung verschwindet beim Umschütteln. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und NH_3 zu Naphtanthracen $C_{18}H_{12}$ reducirt. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

2. **2-Naphtyl-1,4-Naphtochinon** $C_{20}H_{12}O_2 = C_{10}H_7.C_{10}H_5O_2$. *B.* Bei raschem Eintragen einer kochenden, eisessigsäuren Lösung von 3 Thln. CrO_3 in eine kochende Lösung von 1 Thl. $\beta\beta$ -Binaphtyl in 150 Thln. Eisessig (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 657). Man fällt durch viel Wasser. — Orangegebte Nadelchen (aus Essigäther). Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit indigoblauer Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge an der Luft entsteht Oxynaphtylnaphtochinon $C_{20}H_{12}O_3$.

3-Oxy-2-Naphtylnaphtochinon(1,4) $C_{20}H_{12}O_3 = C_{10}H_7.C_{10}H_4(OH).O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Naphtylnaphtochinon mit Kalilauge (von 5 %) auf dem Wasserbade (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 659). Man fällt die filtrirte Lösung durch HCl . — Hellrothes, Krystallpulver. Schmilzt gegen 187° unter Schwärzung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen β -Naphtoësäure und wenig Phtalsäure.

Chinone $C_{20}H_{10}O_4$. a. **Di-2-Naphtodichinon(1,4)**. $O_2.C_{10}H_5.C_{10}H_5O_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben 2-Naphtyl-1,4-Naphtochinon, beim Eingießen, in vier Portionen, von 5 Thln. CrO_3 (gelöst in Eisessig) in ein Gemisch aus 1 Thl. $\beta\beta$ -Binaphtyl und 50 Thln. Eisessig (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 661). Man kocht jedesmal einige Minuten lang und lässt ein Paar Stunden stehen. Dann gießt man in das fünffache Vol. Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Hellbraunes Pulver. Schmilzt gegen 216—217°, unter Schwärzung. Sehr schwer löslich in Alkohol. Beim Kochen mit verd. Kalilauge an der Luft entsteht die Verbindung $C_{20}H_{10}O_6$ (s. u.).

3-Dioxy-Di-2-Naphtodichinon(1,4) $C_{20}H_{10}O_6 = O_2.C_{10}H_4(OH).C_{10}H_4(OH).O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dinaphtodichinon mit Kalilauge (von 5 %) auf dem Wasserbade (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 662). Man fällt die filtrirte Lösung durch HCl . — Dunkelrothe Krusten (aus Alkohol). Schmilzt gegen 215°. Leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht Phtalsäure.

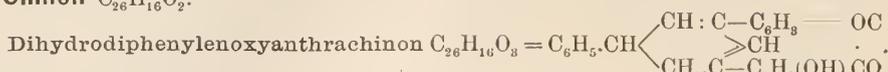
b. **Binaphtyldichinon** s. S. 396.

L. Chinone $C_nH_{2n-32}O_2$ bis $C_nH_{2n-38}O_2$.

I. Picechinon $C_{22}H_{12}O_2 = \begin{matrix} \beta C_{10}H_6.CO \\ \beta C_{10}H_6.CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Picen $C_{22}H_{14}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BURG, *B.* 13, 1336). Man trägt, innerhalb 8—10 Stunden, die warme, eisessigsäure Lösung 35—40 g CrO_3 in ein kochendes Gemisch aus 30 g feingepulvertem Picen und 21 Eisessig ein und filtrirt siedend heiß. Das auskrystallisirte Picechinon wird mit verd. Sodalösung bei 50° extrahirt und dann wiederholt aus siedendem Eisessig umkrystallisirt (BAKBERGER, CHATTAWAY, *A.* 284, 64). — Ziegelrothes Krystallpulver (aus Eisessig). Sublimirt, nicht unzersetzt, in rothen Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Beim Destilliren über Natronkalk entstehen Picen und $\beta\beta$ -Binaphtyl. Beim Glühen mit PbO im Vakuum entstehen Picylenketon $C_{21}H_{12}O$, Picen und Picenhydrür. Beim Schmelzen mit Kali bildet sich Picylenketon und dann Picensäure $C_{21}H_{14}O_2$.

2. **Chinon** $C_{26}H_{18}O_2$. Verbindung $C_{26}H_{18}O_4$ s. Bd. II, S. 1040.

3. **Chinon** $C_{26}H_{16}O_2$.



B. Bei vorsichtigem Schmelzen von (1 Thl.) Truxon (Bd. III, S. 170) mit (12–15 Thlu.) Kali (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 23, 321). — Feine, graugelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 266°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in verd. Alkalien ist violettblau, die in Vitriolöl grüngelb.

Acetylderivat $C_{28}H_{18}O_4 = C_{26}H_{16}O_3 \cdot C_2H_3O$. Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 180° (LIEBERMANN, BERGAMI). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

4. **Chinon** $C_{32}H_{26}O_2$. *B.* Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes $C_{32}H_{28}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLE, *Soc.* 37, 713). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 180°. Mälsig löslich in Alkohol.

M. Chinone mit vier Atomen Sauerstoff.

1. **Chinon** $C_{22}H_{14}O_4$.

Aethyliden- β -Dioxy- α -Naphthochinon $C_{22}H_{14}O_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}[\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2]_2$. *B.* Bei fünfständigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von 5 g 2-Oxy- α -Naphthochinon mit 50 ccm konc. Aldehyd und 50 ccm Alkohol (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 82). — Goldgelbe Kristalle (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 190°.

Anhydrid $C_{22}H_{12}O_5$. *B.* Bei 10 Min. langem Stehen von 2,5 g Aethylidendioxy-naphthochinon mit 15 ccm Vitriolöl (HOOKER, CARNELL). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). Gelbt, beim Kochen mit verd. Kalilauge, wieder in Aethylidendioxy-naphthochinon über. Beim Kochen (2 g) mit 1 g 3,4-Diaminotoluolhydrochlorid, 3 g kristallisiertem Natriumacetat und 70 ccm Essigsäure entsteht das Azin $C_{26}H_{18}N_2O_3$ (orange-gelbe Nadelchen).

2. **Chinon** $C_{26}H_{20}O_4$.

Isoamyliden- β -Dioxy- α -Naphthochinon $C_{26}H_{20}O_6 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2]_2$. Anhydrid $C_{26}H_{18}O_5$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von 3 g 2-Oxy- α -Naphthochinon mit 3 ccm Isovaleraldehyd und 9 ccm Alkohol entsteht offenbar das Chinon $C_{26}H_{20}O_6$ (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 84). Man verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand in 20 ccm heisser Essigsäure und versetzt die eiskalt gehaltene Lösung mit einem abgekühlten Gemisch aus 20 ccm Essigsäure und 60 ccm Vitriolöl. Man gießt, nach einigen Minuten, in viel Wasser. — Orangefarbene Nadelchen (aus Essigsäure). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 200°. Liefert, beim Kochen, mit 3,4-Diaminotoluol (+ Essigsäure) das in orangefarbenen Nadeln krystallisierende Azin $C_{32}H_{24}N_2O_3$.

3. **Chinon** $C_{27}H_{16}O_4$.

Benzylidendioxy-naphthochinon, Benzal-Dis-Oxynaphthochinon $C_{27}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2]_2$. *B.* Bei $3/4$ stündigem Kochen von 8 g β -Oxy- α -Naphthochinon mit 8 g Benzaldehyd und 24 ccm Alkohol (ZINCKE, THELEN, *B.* 21, 2203; HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 79). Man fällt durch 160 ccm Alkohol und krystallisiert das ausgeschiedene Produkt wiederholt aus Alkohol um. — Hellgelbe, kleine Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 230°. Kaum löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit konc. HCl (+ Eisessig) entsteht ein Anhydrid. Liefert mit Phenylhydrazin das Hydrazid $C_6H_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2$. — Das charakteristische Dinatriumsalz ist ein schwer lösliches, dunkelkarminrothes Krystallpulver.

Anhydrid $C_{27}H_{14}O_5$. *B.* Man tröpfelt 2,5 ccm konc. HCl in ein kochendes Gemisch aus 4 g Benzylidendioxy-naphthochinon und 50 ccm Eisessig (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 81). — Orangerothe, mikroskopische Prismen. Schwärzt sich gegen 245°. Fast unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch verd. Alkalien in Benzylidendioxy-naphthochinon zurückverwandelt. Beim Erhitzen von 2 g des Anhydrids mit 1 g 3,4-Diaminotoluol, 3 g kristallisiertem Natriumacetat und 70 ccm Essigsäure entsteht ein Azin $C_{34}H_{20}N_2O_3$ (orange-gelbe, mikroskopische Nadeln; schmilzt nicht bei 245°).

XI. Campherarten.

A. Campher $C_{10}H_{16}O$.I. Verbindungen $C_{10}H_{20}O$.

1. *d-Citronellol* $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$. *V.* Im Rosenöl, Pelargoniumöl, Geraniumöl (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 924, vgl. HESSE, *J. pr.* [2] 50, 472; 53, 238). — *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 1000 Thln. Natriumamalgam (von 5 %) und 150 Thln. Eisessig in die stets schwach sauer gehaltene Lösung von 50 Thln. Citronellal in 650 Thln. absol. Alkohol (DOBRO, *Am.* 11, 463; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 906). Man kocht das mit 50–60 Thln. KOH versetzte Produkt einige Stunden lang, versetzt mit Wasser, und destilliert mit Wasserdampf. — Siedep.: 117–118° bei 17 mm; 108–109° bei 10 mm; spec. Gew. = 0,8565 bei 17,5°; $[\alpha]_D = 4^\circ$ bei 17,5°; $n_D = 1,45659$. Beim Behandeln mit $KMnO_4$ -Lösung, und dann mit CrO_3 (+ H_2SO_4) entstehen d-3-Methyladipinsäure und Aceton.

Nachweis und Trennung von Geraniol. Man trägt die stark gekühlte Lösung von 100 g Citronellaöl oder Geraniol in 100 Thln. absol. Aether in das auf -10° abgekühlte Gemenge aus 60 Thln. PCl_3 und 100 Thln. absol. Aether allmählich ein, gießt, nach 4–5 Tagen, auf Eis, und schüttelt die mit Eiswasser gewaschene ätherische Lösung mit verd. Natronlauge aus, wobei eine saure Citronelloverbindung ausgezogen wird. Im Aether bleiben die Zersetzungsprodukte des Geraniols. Man erwärmt die wässrige Schicht mit starker Kalilauge (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 921).

Citronellylformiat siedet bei 97–100° bei 10 mm (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 907).

Citronellylacetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{18}.OC_2H_3O$. Siedep.: 119–121° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8928 bei 17,5°; $[\alpha]_D = +2,37^\circ$ bei 17,5°; $n_D = 1,4456$ bei 17,5° (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 907).

2. *l-Citronellol, Rhodinol*. *V.* Im türkischen Rosenöl; im Geraniumöl; im Pelargoniumöl (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 923). — Siedep.: 113–114° bei 15 mm; $[\alpha]_D = -4^\circ 20'$; spec. Gew. = 0,8612 bei 20°; $n_D = 1,45789$. Riecht rosenartig. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und dann mit CrO_3 entsteht l- β -Methyladipinsäure.

3. *Dihydroisothujol*. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 20 g Natrium in eine siedende Lösung von 25 g Isothujon in 200 ccm absol. Alkohol (WALLACH, *A.* 286, 104). — Terpeneolartig riechender Syrup. Siedep.: 211–212°; spec. Gew. = 0,9015 bei 20°; $n_D = 1,46306$. Wird von CrO_3 zu Thujamenthon $C_{10}H_{18}O$ oxydiert.

4. *Menthol, Pfefferminzcampher, Terpanol* $(CH_3)_2CH.CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH(OH) \end{array} \right\rangle CH$.

$CH_3 = (CH_3)_2CH.CH \left\langle \begin{array}{l} CH(OH).CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle CH.CH_3$. *V.* Im Pfefferminzöl, das durch Destillation des frischen, in die Blüthe schießenden Krautes von *Mentha piperita* mit Wasser gewonnen wird. Das Öl ist ein Gemenge von Menthol und einem flüssigen Terpen $C_{10}H_{16}$ (DUMAS, *A.* 6, 252; BLANCHET, SELL, *A.* 6, 291; WALTER, *A.* 28, 312; 32, 288; KANE, *A.* 32, 285). Man unterscheidet im Handel amerikanisches, deutsches und englisches (Cambridge-, Mitcham-) Öl. Letzteres ist das geschätzteste. Enthält ein Pfefferminzöl nur wenig Terpen — wie das chinesische und japanische —, so ist es bei gewöhnlicher Temperatur fest und kristallinisch. Es findet eine ausgedehnte Verwendung in der Parfümerie. — *B.* Entsteht, neben Menthen (s. d.), beim Erwärmen auf 100° von salzsaurem l-Menthylamin mit KNO_3 (KISHNER, *Z.* 27, 474). Beim Behandeln von Pulegon $C_{10}H_{16}O$, in ätherischer Lösung, mit Natrium (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 32). — *D.* Man scheidet das Menthol aus dem Pfefferminzöl durch Abkühlen oder durch fraktionirte Destillation ab. In letzterem Falle geht zunächst das Terpen über. Behandelt man die flüssigen Antheile des Pfefferminzöles, in ätherischer Lösung, mit (2 At.) Natrium, so entsteht eine weitere Menge Menthol (BECKMANN, *J.* 1887, 1472). — Nach Pfefferminzöl riechende Säulen. Schmelzp.: 42°; (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 504; ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50). Siedep.: 210° (OPPENHEIM, *A.* 120, 351). Spec. Gew. = 0,890 bei 15° (MORIYA, *Soc.* 39, 77). Linksdrehend; $[\alpha]_D = -59,6^\circ$ (OPPENHEIM). Für eine 10procentige alkoholische Lösung ist bei 18° $[\alpha]_D = -50,1^\circ$ und für eine 5procentige bei 22° $[\alpha]_D = -49,4^\circ$ (ARTE, *A. ch.* [6] 7, 438). Molekularbrechungsvermögen = 79,37 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) = 1509,1 Cal. (LUONIN, *A. ch.* [5] 23, 387). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* 27, 2106. Geschwindigkeit der Aetherbildung: DOBROCHOTOW, *Z.* 27, 544. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alko-

hol, Aether, CS_2 , Ligroin, Eisessig, konzentrierter Salzsäure. Natrium (1 Atom) löst sich in geschmolzenem Menthol unter Wasserstoffentwicklung. P_2O_5 bewirkt Spaltung in Wasser und Menthen. Mit PCl_5 entsteht Menthylchlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$. Bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig) entstehen Menthon und Oxymenthylsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Beim Erhitzen mit wasser freiem CuSO_4 auf 260° entsteht Cymol (BRÜHL, *B.* 24, 3375). Mit angesauerter Chamäleonlösung entsteht Oxymenthylsäure, ferner CO_2 , Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure und γ -Pimelinsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 440). Liefert, mit Vitriolöl, leicht Menthen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (BECKMANN, *A.* 250, 358), Hexahydrocymol und Cymol (WAGNER, *B.* 27, 1638). Beim Erwärmen von Menthol mit dem 5fachen Volumen rauchender Salpetersäure wird ein explosives Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (?) gebildet, vom spec. Gew. = 1,061 bei 15° , das mit Alkohol und Aether mischbar ist, sich aber nicht in Wasser löst; von Zink und Schwefelsäure wird es in Menthylamin $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH}_2$ übergeführt. Wendet man 20 Volume rauchende Salpetersäure auf 1 Vol. Menthon an, so entsteht eine zweibasische Säure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, die wie Normalbrenzweinsäure bei $96,5^\circ$ schmilzt und sich in Wasser und Alkohol löst, deren Baryum- und Silbersalz aber schwer lösliche Niederschläge sind (M.). Brom, in eine eisessigsäure Menthollösung eingetragen, scheidet das sehr unbeständige, ölige Bromid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}$ aus (M.). Beim Kochen von 3 Thln. Menthol mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Behandeln des Produktes mit Natron wird wesentlich ein Terpen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ erhalten, dem kleine Mengen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ beigemischt sind. [Das Terpen siedet bei $168,6^\circ$ (kor.), hat ein spec. Gew. = 0,8254 bei $0^\circ/4^\circ$; $[\alpha]_D = +5,2^\circ$ (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50).] Bei 200° wird Menthol von HJ zu Menthonaphthen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ reducirt. Menthol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 499).

Aus dem Verhalten gegen Essigsäure (Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von Mentholacetat u. s. w.) folgert MENSCHUTKIN (*Z.* 13, 569), dass das Menthol ein sekundärer Alkohol ist.

Aus der Molekularrefraktion des Menthols folgt, dass im Menthol die Kohlenstoffatome unter einander einfach gebunden sind (KANNONIKOW, *Z.* 13, 278).

Menthylchlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$. *D.* Entsteht, neben Menthen, durch Behandeln von Menthol mit PCl_5 (WALTER, *A.* 32, 292; BERKENHEIM, *B.* 25, 686; KONDAKOW, *B.* 28, 1619). Durch Erhitzen von Menthol mit konc. Salzsäure auf 100° (OPPENHEIM). Bei 6stündigem Erhitzen auf 205° von 1 Mol. Menthomenthen mit 1 Mol. (bei 0° gesättigter) Salzsäure (KONDAKOW). — Flüssig. Siedep.: $209,5$ — $210,5^\circ$; spec. Gew. = 0,9565 bei 0° ; = 0,947 bei 15° (B.). Siedep.: 110° bei 35 mm; $n_D = 1,46603$ (JÜNGER, KLAGES, *B.* 29, 317). Siedep.: $87,5$ — 90° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,956 bei 0° ; 0,944 bei 23° (KONDAKOW). Wird von NH_3 , K_2S u. s. w. sehr langsam angegriffen, unter Abscheidung von Menthen. Auch mit Zinkstaub (+ Essigsäure) entsteht Menthen. Liefert, bei der Reduktion mit Natrium (+ Alkohol), Hexahydrocymol. Setzt sich mit Natriummenthol um in Menthen und Menthol. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl} + \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ONa} = \text{C}_{10}\text{H}_{18} + \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} + \text{NaCl}$. Giebt mit Brom mosehusartig riechende Krystalle $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{Cl}$ (OPPENHEIM, *A.* 130, 177).

Identisch mit Menthenhydrochlorid (s. Bd. II, S. 19).

Menthylbromid, Menthenhydrobromid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}$. *A.* Aus Menthen und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (KONDAKOW, *B.* 28, 1620). Aus Menthol und HBr oder PBr_5 (K.). — Siedep.: 100 — 103° bei 13 mm; spec. Gew. = 1,176 bei 0° ; 1,158 bei 23° (KONDAKOW). Siedep.: 128 — 130° bei 38 mm; spec. Gew. = 1,1505 bei $20/0^\circ$; $[\alpha]_D = 34,18^\circ$ (KLJNER).

Menthyljodid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{J}$. *B.* Durch Erhitzen von Terpinhydrat mit (8 Thln.) konc. HJ auf 100° (BOUCHARDAT, LAFONT, *J.* 1881, 905; BERKENHEIM, *B.* 25, 696). — Flüssig. Siedep.: 138 — 142° bei 30 mm; spec. Gew. = 1,370 bei 15° . Liefert, mit Silberacetat, einen Ester $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ und einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Siedep.: 168 — 170° ; spec. Gew. = 0,813 bei 21°). Zerfällt, mit alkoholischem Schwefelkalium, in HJ und Menthen (OPPENHEIM).

Aethylmethyläther $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$. Flüssig. Siedep.: $211,5$ — $212,5^\circ$ (i. D.) bei 750 mm; $103,5$ — $104,5^\circ$ bei 24 mm; spec. Gew. = 0,8513 bei $20^\circ/4$; Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL, *B.* 24, 3376, 3703.

Tetramenthylsilikat $\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{SiO}_4 = \text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})_4$. *B.* Aus Menthol und SiCl_4 (HERRKORN, *B.* 18, 1695). — Prismen (aus Benzol). Schmelzpt.: 82° ; Siedep.: 350° bei 155 mm. Leicht löslich in Aether, CS_2 , CHCl_3 , Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol.

Acetat $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$. *D.* Durch Erhitzen von Menthol mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid auf 150° (OPPENHEIM, *A.* 120, 351). — Flüssig. Siedep.: 222 bis 224° (O.). Siedep.: 227 — 228° ; spec. Gew. = 0,925 bei $20/0^\circ$; $[\alpha]_D = -79,26^\circ$ (KISHNER, *Z.* 27, 480).

Butyrat $C_{14}H_{26}O_2 = C_4H_7O_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Flüssig. Siedep.: 230—240° (OPPENHEIM).

Carbonat $C_{21}H_{38}O_8 = CO_3(C_{10}H_{19})_2$. *B.* Entsteht, neben Mentholurethan, bei der Einwirkung von Cyan oder Chlorcyan auf Natriummenthol (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 469). — *D.* Man löst 1 Thl. Natrium in einer warmen Lösung von 10 Thln. Menthol in 20 Thln. Toluol, lässt erkalten und leitet dann Cyan oder CNCl ein, bis Bräunung eintritt. Man giebt nun Wasser hinzu und destillirt das Toluol mit den Wasserdämpfen ab. Die zurückbleibenden Krystalle löst man in heissem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt Mentholurethan aus. Das Filtrat davon wird verdunstet und der Rückstand anhaltend mit Wasser destillirt. Hierbei hinterbleibt Mentholcarbonat, das man aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol); schiefe, rhombische Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 105°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Wird durch alkoholisches Kali bei 100° in CO_2 und Menthol zerlegt; dasselbe bewirkt alkoholisches Ammoniak, aber erst bei 175°.

Mentholurethan $C_{11}H_{21}NO_2 = NH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Siehe Mentholcarbonat (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 464). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sublimirt schon bei 100°. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei $p = 0,58$ und $t^0 = 21^0$ ist $[\alpha]_D = -85,11^0$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2 und in kochendem Eisessig. Essigsäureanhydrid wirkt erst bei 130° ein und bewirkt dann Spaltung in Acetamid, CO_2 und Mentholacetat. Zerfällt oberhalb 200° unter Bildung von Cyanursäure. Zerfällt, beim Erwärmen mit (1 Mol.) alkoholischen Kalis, in Menthol und Kaliumcyanat. Beim Erhitzen mit (3 Thln.) Benzaldehyd und 10—15 Thln. concentrirter Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{29}H_{46}N_2O_4$, die (aus Alkohol) in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 143° schmilzt.

Phenylmenthylurethan $C_{17}H_{26}NO_2 = NH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Menthol und Phenylcarbonimid (LEUCKART, *B.* 20, 115). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°.

Menthylxanthogensäure $C_{11}H_{20}S_2O = C_{10}H_{19}O \cdot CS \cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Mentholnatrium und CS_2 (BAMBERGER, LODTER, *B.* 23, 213). — Oel. — $Cu \cdot C_{11}H_{19}S_2O$. Eigelbes Krystallpulver (aus $CS_2 +$ Ligroin). Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = -212,33^0$ (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 397).

Tolylcarbamidsaures Menthyl $C_{18}H_{27}NO_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$.
a. o-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = -190,39^0$ (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 397).

b. m-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = -206,44^0$ (G., F.).

c. p-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = -208,94^0$ (G., F.).

Bernsteinsäuremonomenthylester $C_{14}H_{24}O_4 = CO_2H \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Menthol und (1 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid bei 110° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 483). Man löst das Produkt in Alkohol, verdunstet die alkoholische Lösung und kocht den Rückstand mit Sodalösung. Hierbei bleibt Bernsteinsäuredimenthylester ungelöst; die Sodalösung fällt man mit Essigsäure. — Krystallinische Masse (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Für die Lösung in Benzol und bei $p = 1,375$ und $t = 20^0$ ist $[\alpha]_D = -59,63^0$. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kochendem Wasser. — $Ag \cdot C_{14}H_{23}O_4$. Niederschlag. Krystallisirt, aus heissem Wasser, in kleinen Nadeln.

Dimenthylester $C_{24}H_{42}O_4 = C_4H_4O_4(C_{10}H_{19})_2$. *B.* Aus Bernsteinsäure und 2 Mol. Menthol bei 150° (ARTH). — Trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Für die Lösung in Benzol und bei $p = 1,87$, $t = 20^0$ ist $[\alpha]_D = -81,52^0$. Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf 220°, in Bernsteinsäure und Menthen $C_{10}H_{18}$.

Menthylbenzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_7H_7O_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Menthol und Benzoësäure bei 170° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 479). — Trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Für die Lösung in Benzol und bei $p = 0,953$, $t = 20^0$ ist $[\alpha]_D = -90,92^0$.

Phtalsäuremonomenthylester $C_{18}H_{24}O_4 = CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Menthol bei 110° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 487). — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 110°. Für die Lösung in Benzol und für $p = 1,575$ und $t = 20^0$ ist $[\alpha]_D = -105,55^0$. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Mg(C_{18}H_{28}O_4)_2$. Glänzende Blättchen, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dimenthylester $C_{28}H_{42}O_4 = C_8H_4O_4(C_{10}H_{19})_2$. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Menthol bei 140° (ARTH). — Blättchen (aus Alkohol), trimetrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 133°. Für die Lösung in Benzol und bei $p = 2,006$, $t = 20^0$ ist $[\alpha]_D = -94,72^0$. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in Aether.

Amino(4)-Menthol, Methyl-1-Methoäthyl-4-Amino-4-Cyclohexanol(5) $C_{10}H_{21}NO$
 $= (CH_3)_2.CH.C(NH_2) \left\langle \begin{array}{c} CH(OH).CH_2 \\ CH_2 \text{---} CH_2 \end{array} \right\rangle CH.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Eisenfeile in die Lösung von Amino-4-Menthon in Essigsäure (von 20%) (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 29, 927). — Siedep.: 125° bei 12 mm. Zieht begierig CO_2 an.

Acetat $C_{12}H_{23}NO_3 = C_{10}H_{20}NO.C_2H_3O_2$. Feine Nadeln (aus ligroinhaltigem Benzol). Schmelzpz.: 137° (TIEMANN, KRÜGER).

5. **Tertiäres Menthol.** *B.* Man erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 80° 1 Thl. Menthen (dargestellt aus Menthylchlorid und Kaliumphenolat) mit 2 Thln. Trichloressigsäure, lässt über Nacht stehen und verseift den gebildeten Ester durch alkoholisches Kali (REYCHLER, MASON, *Bl.* [3] 15, 967). — Flüssig. Siedep.: 102,5—105° bei 22 mm; spec. Gew. = 0,8999 bei 22°. Brechungskoeffizient $n = 1,45979$. Inaktiv. Verbindet sich weit langsamer mit Säuren, als das (natürliche) Menthol.

6. **Methyl-1-Isopropylcyclohexanol(1)** $CH_3.CH \left\langle \begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle C(OH).CH(CH_3)_2$.

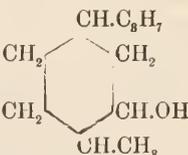
B. Entsteht, neben Menthen und Menthol, beim Erhitzen von salpetrigsäurem l-Menthylamin auf 145° (KISHNER, *Z.* 27, 477). Man destilliert das Produkt im Vakuum, und kocht den bei 114—116° bei 28 mm siedendem Antheil mit alkoholischer Kalilauge. — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 208—211°; spec. Gew. = 0,8970 bei 15/15°; 0,8943 bei 20/0°; $[\alpha]_D = -26,91^\circ$.

Das Acetat siedet bei 223—227°; spec. Gew. = 0,9222 bei 20/20°; $[\alpha]_D = -41,91^\circ$ (KISHNER).

7. **Tetrahydrocarveol, 2-Oxyhexahydro-4-Cymol** $CH_3.CH \left\langle \begin{array}{c} CH(OH).CH_2 \\ CH_2 \text{---} CH_2 \end{array} \right\rangle CH$.

$CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 20 g Natrium in eine Lösung von 20 g Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ in 100 g absol. Alkohol (WALLACH, *A.* 277, 130). Bei der Reduktion von Carvotanacetone (WALLACH, *B.* 28, 1959). — Oel. Siedep.: 220°. Spec. Gew. = 0,90 bei 23°. Brechungsquotient $n_D = 1,46246$. Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 200° entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der bei 175—176° siedet. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht 2-Ketohexahydro-p-Cymol $C_{10}H_{18}O$.

Ein isomeres Tetrahydrocarveol entsteht bei der Reduktion von Tetrahydrocarvon mit Natrium (+ Alkohol) (WALLACH, *A.* 287, 378). Entsteht auch, neben anderen Verbindungen, bei der Reduktion von Phellandrennitrit mit Natrium (+ Alkohol) (W.). Aus der Base $C_{10}H_{21}N$ (aus Phellandrennitrit) und HNO_2 (W.). — Siedep.: 100—104° bei 12 mm.

8. **Tetrahydrocarvotanacetone**  (?) *B.* Bei allmählichem Ver-

setzen einer Lösung von 5 g Carvotanacetone in 25 g absol. Alkohol mit 5 g Natrium (SEMMLER, *B.* 27, 896). Man destilliert das Produkt im Dampfstrom über. — Dickes Oel. Siedep.: 219—220°. Spec. Gew. = 0,9014 bei 17°. Brechungsquotient $n_D = 1,4685$.

9. **Tetrahydroisocampher.** *B.* Man gießt die Lösung von 3 g Isocampher in 60 g absol. Alkohol auf 9 g Natrium (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 39). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. Beim Behandeln mit Chromsäuregemisch entsteht Dihydroisocampher.

B. Campherarten $C_nH_{2n-2}O$.

I. Campherarten $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}.OH$.

1. **Aurantiol.** *V.* Als Acetat im Petitgrainöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1186). — Flüssig. Siedep.: 93—95° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8691 bei 20°. Brechungsquotient $n_D = 1,4682$. Linksdrehend.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$. Oel. Siedep.: 102—106° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8988 bei 20° (SEMMLER, TIEMANN).

2. **Rechts-Borneol** $(CH_3)_2.CH.C \left\langle \begin{array}{c} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH(OH) \end{array} \right\rangle C.CH_3 = \begin{array}{c} CH_2.CH.CH_2.CH.CH_3 \\ CH_3.CH.CH.CH_2.CH.OH \end{array}$ (?)

V. In den Markhöhlungen der alten Stämme von *Dryobalanops camphora* (Borneo, nördliches Sumatra). Wird durch mechanisches Auslesen des zerspaltenen Stammes erhalten (PELOUZE, *A.* 40, 326). Im Rosmarinöl (BRUYLANTS, *J.* 1879, 944) neben Links-Borneol und Campher (HALLER, *A. ch.* [6] 27, 413). In der Wurzel von *Aristolochia serpentaria* (SPICA, *G.* 17, 314). Im Rainfarnöl (von *Tanacetum vulgare*). — B. Beim Destilliren von 4 Thln. Bernstein mit 1 Thl. KOH und viel Wasser (BERTHELOT, BUIGNET, *A.* 115, 245) entsteht wenig eines Gemenges aus d-Borneol und weniger l-Borneol (HALLER, *A. ch.* [6] 27, 409). Beim Erhitzen von Campher mit alkoholischem Kali auf 180° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 78) oder beim Behandeln von Campher mit Natrium (BAURIGNY, *Z.* 1866, 408; 1867, 71; 1868, 208, 481, 687). $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{17}O.Na + C_{10}H_{15}O.Na$. Im letzteren Falle entsteht zugleich etwas Linksborneol. — D.: KACHLER, *A.* 197, 99; MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 38. Man trägt 6 Thle. Natrium (anfangs in Stücken von 0,1 bis 0,2 g) in eine abgekühlte Lösung von 10 Thln. Campher in 50 Thln. Alkohol ein, versetzt die Lösung mit Wasser und krystallisirt das gefällte Borneol aus Ligroin um (JACKSON, *Am.* 6, 406; IMMENDORFF, *B.* 17, 1038). WALLACH (*A.* 230, 225) trägt, innerhalb einer Stunde und ohne zu kühlen, 60 g Natrium in die Lösung von 50 g Campher in 500 ccm Alkohol (von 96 %) ein und befördert die Auflösung des Natriums schließlich durch Zusatz von etwa 50 ccm Wasser. Darstellung von (aktivem und inaktivem) Borneol aus Campher: HALLER, *A. ch.* [6] 27, 416; BRÜHL, *B.* 24, 3384. — Die Reindarstellung des natürlichen Borneols wird am besten durch Sublimiren bewerkstelligt. — Hexagonale (TRAUBE, *J. pr.* [2] 49, 3) Blättchen (aus Ligroin); sublimirt in Blättchen. Schmelzpt.: 203 bis 204° (vgl. HALLER, *A. ch.* [6] 27, 395). Siedep.: $211-212^{\circ}$. Spec. Gew. = 0,8083 bei $209,7^{\circ}$ (KUHARA, *Am.* 11, 246). Spec. Gew. = 1,011 (PLOWMAN, *J.* 1874, 537). Molekular-Verbrennungswärme = 1464,7 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 18, 389). Riecht nach Campher und Pfeffer; schmeckt brennend. Eine Lösung von 154 g Borneol in 1 l Essigäther lenkt in einer Röhre von 200,7 mm bei 20° die Polarisationsebene um $+11,9^{\circ}$ ab (KACHLER). $[\alpha]_D^{20} = +37^{\circ}$ (MONTGOLFIER, *B.* 10, 729); Molekularbrechungsvermögen = 76,56 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Geschwindigkeit der Aetherbildung: DOBRUCHOTOW, *Z.* 27, 344. Löst sich bei 0° in 10–11 Thln. Ligroin und $6\frac{1}{2}$ –7 Thln. Benzol; bei 20° in 6 Thln. Ligroin und 4–4 $\frac{1}{2}$ Thln. Benzol (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 49, 11). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure lebhaft oxydirt, unter Bildung zunächst von Laurineencampher $C_{10}H_{16}O$ und dann von Camphersäure u. s. w. Zerfällt, beim Behandeln mit P_2O_5 , in Wasser und Camphen $C_{10}H_{16}$. Wird, beim Kochen mit $ZnCl_2$ (und Alkohol), nicht verändert. Beim Behandeln mit Weingeist (+ Vitriolöl) entsteht kein Bornyläthyläther. Verbindet sich mit Säuren unter Wasser-austritt. Liefert mit Natrium das Salz $C_{10}H_{17}O.Na$, welches sich aus der Benzollösung in sechsseitigen Blättchen abscheidet (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 235) und mit CO_2 zu borneolkohlensaurem Natrium verbindet. Beim Einleiten von Cyangas in eine Lösung von Natriumborneol in Toluol und Behandeln des Produktes mit Wasser entstehen Cyanborneol und Borneolcarbonat. Borneol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 499).

Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Borneol in Ligroin scheiden sich gelbrothe Blätter oder Nadeln des sehr unbeständigen Bromids $C_{10}H_{15}O.Br_2$ ab (WALLACH, *A.* 230, 226). Kalilauge oder Alkohol zerlegen das Bromid unter Bildung von Borneol und Campher. Bleibt das Bromid unter Ligroin stehen, so zerfällt es unter Bildung von Hydrobromidborneol ($C_{10}H_{15}O_2$).HBr, das auch direkt als krystallinischer Niederschlag ausfällt, beim Einleiten von HBr in eine Lösung von Borneol in Ligroin. Durch Alkohol wird dem Hydrobromid aller Bromwasserstoff entzogen (WALLACH, *A.* 230, 226).

Hydrojodid ($C_{10}H_{15}O$) $_2$.HJ. B. Beim Einleiten von HJ in eine Lösung von Borneol in Ligroin (WALLACH, *A.* 230, 230). — Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Verbindung mit Bromal $C_{10}H_{18}O + CBr_3.CHO$. Prismen. Schmelzpt.: $98-99^{\circ}$ (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 49, 6).

Methyläther $C_{11}H_{20}O = CH_3O.C_{10}H_{17}$. B. Aus Natriumborneol und Methyljodid (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 299). — Flüssig. Siedep.: $194,5^{\circ}$ (kor.) bei 733 mm (B.). Siedep.: $96,5-99,5^{\circ}$ bei 38 mm; spec. Gew. = 0,9162 bei $20^{\circ}/4^{\circ}$; Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* 24, 3714. Löst sich in kalter Salpetersäure unter Bildung von Laurineencampher.

Aethyläther $C_{12}H_{22}O = C_2H_5O.C_{10}H_{17}$. a. α -Derivat. Flüssig (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 481). Siedep.: $204-204,5^{\circ}$ (i. D.) bei 750 mm (BRÜHL, *B.* 24, 3378); Siedep.: 97° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,9008 bei $20^{\circ}/4^{\circ}$; Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL, *B.* 24, 3713.

b. β -Derivat. B. Beim Erhitzen von linksdrehendem, salzsaurem Camphen $C_{10}H_{16}$.HCl mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung auf 150° (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 47,

490). — Bleibt bei -50° flüssig. Siedep.: $205-208^{\circ}$; $115-120^{\circ}$ bei 50 mm; spec. Gew. = 0,9495 bei 0° . $[\alpha]_D = +26^{\circ}30'$. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert. Mit konz. HCl entstehen bei 100° $C_{10}H_{16}Cl$ und inaktives $C_{10}H_{16}\cdot HCl$. Salpetersäure erzeugt Campher $C_{10}H_{16}O$ und Oxalsäure.

Benzyläther $C_{17}H_{24}O = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Schmelzp.: $50-52^{\circ}$; Siedep.: 215 bis 216° bei 70 mm (HALLER, B. 24 [2] 431).

Methylenäther $C_{22}H_{36}O_2 = CH_2(OC_{10}H_{17})_2$. Trimetrische (WÜLFING, B. 24, 3715) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: $167-168^{\circ}$; Siedep.: $150-160^{\circ}$ bei 30 mm (BRÜHL, B. 24, 3379). Spec. Gew. = 1,0735; Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL, B. 24, 3718.

Borneoläther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. V. Im ätherischen Oel der Wurzel von *Valeriana officinalis* (BRUYLANTS, B. 11, 456). — Flüssig. Siedep.: $285-290^{\circ}$. Wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen.

Bornylechlorid $C_{10}H_{17}Cl$. B. Durch Erhitzen von 1 Thl. Borneol mit 8–10 Thln. rauchender Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, A. 112, 366). Beim Behandeln von Borneol mit PCl_5 (KACHLER, A. 197, 93). — D. Man trägt (zu je 5–8 g) 45 g Borneol in ein Gemisch aus 60 g PCl_5 und 80 cem sehr niedrig siedendem Ligroïn ein, indem man jedesmal abwartet, bis die Entwicklung von HCl aufhört. Dann schüttelt man das Produkt mit $\frac{1}{2}$ l Wasser und verdunstet die abgehobene Ligroïnlösung an der Luft (WALLACH, A. 230, 231). — Campherartige Masse, riecht durchdringend nach Terpentinöl und Campher. Schmelzp.: 157° . Sehr flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und noch mehr in Aether und Ligroïn. Linksdrehend. Zerfällt äußerst leicht in HCl und festes Camphen $C_{16}H_{16}$; die Spaltung ist eine vollkommene beim Erhitzen mit 40 Thln. Wasser, im Rohr, auf 90 bis 95° . Dabei entsteht zugleich eine kleine Menge Borneol (KACHLER, SPITZER, A. 200, 342; RIBAN, A. ch. [5] 6, 382). Wird, durch Erhitzen mit Natriumäthylat oder Anilin, in HCl und Camphen zerlegt. Beim Destilliren über CaO entsteht nur wenig festes Camphen. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, wird Camphen abgespalten: lässt man aber Natrium auf eine kochende Benzollösung von Borneolchlorid einwirken, so werden Camphen und Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ gebildet (KACHLER, SPITZER, M. 1, 588). Chlor wirkt substituierend und erzeugt $C_{10}H_{16}Cl_2$ identisch mit dem Produkt aus Laurineen-campher (s. d.) und PCl_5 . Mit Eisessig entsteht Isobornylacetat (JÜNGER, KLAOES, B. 29, 544). Bei der Destillation des aus Bornylechlorid und Brom (+ $CHCl_3$) erhaltenen Produkts mit Chinolin entsteht Bromcamphen.

Bornylbromid $C_{10}H_{17}Br$. D. Aus Borneol und HBr (KACHLER, A. 197, 98). — Aehnelt dem Chlorid. Schmelzp.: $74-75^{\circ}$. Bei der Destillation des aus Bornylbromid und Brom (+ $CHCl_3$) erhaltenen Produkts mit Chinolin entsteht Bromcamphen.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2\cdot C_{10}H_{17}$. V. Im Baldrianöl (BRUYLANTS). — Flüssig. Siedep.: $225-230^{\circ}$ (B.); $98-99^{\circ}$ bei 15 mm; spec. Gew. = 1,017 bei 15° (BERTRAM, WALBAUM, J. pr. [2] 49, 7).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_7H_9O_2\cdot C_{10}H_{17}$. V. Im Baldrianöl (BRUYLANTS, B. 11, 456). — B. Beim Erhitzen von 3 Thln. Borneol mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150° (MONTGOLFIER, A. ch. [5] 14, 50). Aus Bornylechlorid und Silberacetat bei 70° (KACHLER, SPITZER, A. 200, 352). — Schmelzp.: 29° (BERTRAM, WALBAUM, B. 26 [2] 685). Siedep.: 221° (K., S.); 227° (M.); $106-107^{\circ}$ bei 15 mm; spec. Gew. = 0,991 bei 15° (BERTRAM, WALBAUM, J. pr. [2] 49, 7). Bleibt lange flüssig. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Campher und Oxyisocampheracetat (s. Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$).

Isovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_5H_9O_2\cdot C_{10}H_{17}$. V. Im Baldrianöl (BRUYLANTS, B. 11, 456). — Flüssig. Siedep.: $255-260^{\circ}$.

Stearat $C_{29}H_{52}O_2 = C_{18}H_{35}O_2\cdot C_{10}H_{17}$. D. Durch Erhitzen von Borneol mit Stearinsäure auf 200° (BERTHELOT, A. 112, 366). — Zähflüssiges Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Borneolkohlensäure $C_{11}H_{18}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CO_2H$. B. Das Natriumsalz entsteht aus Borneolnatrium und CO_2 (BAUBIGNY, Z. 1868, 299). — D. Man löst (5 g) Borneol in (20 g) Xylol, giebt (1 g) Natrium hinzu und leitet in die auf 130° erhitzte Lösung CO_2 ein (KACHLER, SPITZER, M. 2, 236). — Das Natriumsalz $C_{11}H_{17}O_3\cdot Na$ ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Die Lösung scheidet bald Borneol ab; diese Zersetzung erfolgt sofort beim Hinzufügen von Säuren.

Carbonat $C_{21}H_{34}O_3 = CO_3(C_{10}H_{17})_2$. B. Entsteht, neben Cyanborneol, beim Einleiten von Cyangas in eine Lösung von Natriumborneol in Toluol (HALLER, Bl. 37, 410). Man behandelt das Produkt mit Wasser, destillirt das Toluol und freie Borneol ab und entzieht dem Rückstande, durch kochendes Wasser, das Cyanborneol. Das ungelöste

Borneolcarbonat löst man in kochendem Alkohol. — Blättchen oder hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 215°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Campholurethan $C_{11}H_{19}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Behandeln von Natriumborneol oder Natriumcampher mit Cyan (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879). Aus Natriumborneol und $CNCl$ (HALLER, *J.* 1882, 393). — *D.* Man sättigt eine mit Natrium behandelte Toluollösung von Campher mit Cyan, wäscht das Produkt erst mit Wasser und dann mit Natronlauge, um den Cyancampher zu entfernen. Die Toluollösung wird abdestillirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen. — Derbe, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Sublimirt schon bei 100°. Zerfällt, beim Erhitzen auf 200°, in Borneol und Cyansäure. Fast unlöslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Wird durch Kochen mit (alkoholischem) Kali nicht verändert. Beim Schmelzen mit Kali entstehen NH_3 , $KCNO$ und Camphol. Wird von trockenem Chlorwasserstoffgase in NH_4Cl und ein Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (?) zerlegt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140°, in CO_2 , Acetamid und Borneolacetat. Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt.

Benzylidencampholurethan $C_{29}H_{42}N_2O_4 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_{10}H_{17})_2$. *B.* Aus Campholurethan und Bittermandelöl, in ätherischer Lösung und in Gegenwart von HCl (HALLER, *J.* 1882, 393). — Kleine, glänzende Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 185—187°. Wird durch kochendes Wasser zersetzt.

Phenylbornylurethan $C_{17}H_{23}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Borneol und Phenylcarbonimid (LEUCKART, *B.* 20, 45). — Nadeln. Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin. Optisches Drehungsvermögen der isomeren Phenylbornylurethane: HALLER, *B.* 23 [2] 148.

Bornylxanthogensäure $C_{11}H_{18}S_2O = C_{10}H_{17}.O.CS.SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Borneolnatrium und CS_2 (BAMBERGER, LODTER, *B.* 23, 214). — $Cu.C_{11}H_{17}S_2O$. Eigelbes Krystallpulver (aus CS_2).

Saures Borneolsuccinat $C_{14}H_{22}O_4 = CO_2.H.C_2H_4.CO_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 58°; $[\alpha]_D = +35,59^\circ$ (HALLER, *B.* 22 [2] 255).

Neutrales Succinat $C_4H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 83,7°; $[\alpha]_D = +42,05^\circ$ (HALLER).

+ **Camphersäureborneolester** $C_{30}H_{32}O_4 = CO_2.H.C_8H_{14}.CO_2.C_{10}H_{17}$. *a.* Aus d-Borneol. — Warzen (aus Ligroin). Schmelzp.: 176—177°; $[\alpha]_D = 31-40^\circ$ (HALLER, *B.* 23 [2] 284).

b. Aus l-Borneol. Schmelzp.: 164—166° (H.).

+ **Camphersäurediborneolester** $C_{30}H_{48}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_{10}H_{17})_2$. *a.* Aus d-Borneol. Schmelzp.: 102—128°; $[\alpha]_D = 30-52^\circ$ (HALLER).

b. Aus l-Borneol. Schmelzp.: 122° (H.).

Borneolbenzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 25,5° (HALLER, *B.* 22 [2] 575). Für d-Borneolbenzoat ist $[\alpha]_D = +43,92^\circ$ und für l-Borneolbenzoat = $-44,18^\circ$ (H.).

Saures Borneolphtalat $CO_2.H.C_6H_4.CO_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 164,5°; $[\alpha]_D = +58,38^\circ$ (HALLER).

Neutrales Phtalat $C_8H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 101°; $[\alpha]_D = +79,54^\circ$ (HALLER).

Borneolschwefelsäure. Das Salz $C_{10}H_{17}SO_4.K$ entsteht beim Erhitzen der Terpeninölverbindung $C_{20}H_{32}.H_2SO_4$ mit alkoholischem Kali auf 150° (BOUCHARDAT, LAFONT, *J.* 1887, 722). Dasselbe bildet Blättchen, die sich wenig in kaltem Wasser lösen.

3. **Links-Borneol.** *V.* Im ätherischen Oele der Baldrianwurzel (GERHARDT, *A.* 45, 34; HALLER, *A. ch.* [6] 27, 396), an Ameisensäure, Essigsäure und Isovaleriansäure gebunden (BRUYLANTS, *B.* 11, 455). Im Fuselöle des Branntweins, welches durch Gährung des in der Krappwurzel enthaltenen Zuckers bereitet wird (JEANJEAN, *A.* 101, 95). Im Ngaicampher (von *Blumea balsamifera C. D.*; in China zur Fabrikation von Tusche benutzt (HANBURY, *J.* 1874, 537). Das Oel aus *Abies canadensis L.* enthält viel Linksborneolacetat (BERTRAM, WALBAUM, *B.* 26 [2] 685). Auch im Oel von *Abies pectinata D. C.*, von *Picea vulgaris*, *Pinus Pumilio* ist l-Bornylacetat enthalten (B., W.). — *B.* Entsteht, neben Rechtsborneol, beim Behandeln von Laurineencampher mit Natrium (MONTOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 21). Durch zweistündiges Erhitzen auf 210° von g Linkscampher mit der Lösung von 0,75 g Natrium in 30 g absol. Alkohol (HALLER). Ein Ester des l-Borneols entsteht beim Vermischen von 100 g Pinen mit 50 g Trichloressigsäure (REYCHLER, *Bl.* [3] 15, 368). — Kleine, reguläre Krystalle (FLÜCKIGER, *J.* 1874, 538). Gleich ganz dem Borneol. Spec. Gew. = 1,02 (HANBURY). Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, linksdrehenden Campher. Schmelzp.: 208,8°; $[\alpha]_D = -37,77^\circ$ (HALLER, *J.* 1886, 1666).

Bleibt ein Vol. (französisches) linksdrehendes Terpentingöl 6 Monate lang mit 3 Vol. Eisessig, in der Kälte, in Berührung, so entstehen drei isomere Borneol(?) -Acetate $C_{10}H_{16}O_2$, $C_{10}H_{17}$ (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 9, 518). Rechtsdrehendes Terpentingöl verhält sich gegen Essigsäure genau wie linksdrehendes (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 166). Erhitzt man das Gemisch aus 1 Thl. (linksdrehendem) Terpentingöl und 2 Thln. Essigsäure 64 Stunden lang auf 100°, so entstehen dieselben Acetate, sowie ein linksdrehendes Terpilen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 178°; $[\alpha]_D = -80,5^\circ$) (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 16, 242). Man destilliert das Produkt erst an der Luft bis 180° und dann bei 10 mm. Hierbei geht erst das Rechts-Acetat, dann das α -Acetat bei 95—105° (bei 10 mm) über. Es hat ein spec. Gew. = 0,9820 bei 0°; 0,970 bei 15°; 0,943 bei 50°; 0,901 bei 100°. $[\alpha]_D = +3,3^\circ$. Verbindet sich nicht mit HCl. — Das β -Acetat siedet bei 10 mm bei 115°; spec. Gew. = 0,982 bei 0°; 0,9699 bei 15°; 0,9438 bei 50°; 0,9022 bei 100°. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. $[\alpha]_D = -58,4^\circ$. Liefert mit Salzsäuregas, in der Kälte, das kristallisierte Dihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ (Schmelzp.: 46—48°). Erhitzt man je 1 Thl. der Acetate mit 1 Thl. KOH und 5—6 Thln. Alkohol 10 Stunden lang, im Rohr, auf 100°, so entstehen die freien Borneole (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 45, 296).

Bei mehrwöchentlichem Stehen von linksdrehendem Terpentingöl mit kristallisierter Ameisensäure entsteht wesentlich β -Formiat $CHO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 185). Dasselbe ist flüssig; Siedep.: 135—138° bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9986 bei 0°; $[\alpha]_D = -69^\circ 25'$. Wird von Salzsäuregas in Ameisensäure und $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ zerlegt. Rechtsdrehendes Terpentingöl liefert mit Ameisensäure, in der Kälte, ein rechtsdrehendes Formiat $CHO_2 \cdot C_{10}H_{17}$; $[\alpha]_D = 16^\circ 33'$ (LAFONT).

Das α -Borneol kristallisiert. Schmelzp.: 196°. Siedet bei 99—102° bei 10 mm. $[\alpha]_D = -31$ bis 32°. Absorbirt, in der Kälte, kein HCl; beim Erhitzen mit 12 Thln. rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 100°, entsteht ein kristallisiertes Hydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot HCl$. Wird von Salpetersäure in linksdrehenden Campher $C_{10}H_{16}O$ übergeführt.

Identisch mit Links-Borneol.

Das β -Borneol (Links-Terpineol) ist dickflüssig. Erstarrt bei -50° und schmilzt dann bei 33°. Siedep.: 99—105° bei 10 mm; Siedep.: bei 218°. Spec. Gew. = 0,961 bei 0°; 0,950 bei 15°; 0,924 bei 50°; 0,880 bei 100°. $[\alpha]_D = -86^\circ 38'$. Liefert mit HCl ein kristallisiertes Dihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$. Salpetersäure wirkt heftig ein, erzeugt aber keinen Campher.

Identisch mit —Terpineol(?).

Das Acetat desselben (?) Linksborneols entsteht bei 48stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Linksamphen mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Eisessig (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 149).

Das Acetat (aus l-Camphen) $C_{10}H_{16}O_2 \cdot C_{10}H_{17}$ ist flüssig. Es siedet nicht unzersetzt bei 225°. Siedep.: 123—127,5° bei 35 mm; spec. Gew. = 1,002 bei 0°; $[\alpha]_D = +19,45^\circ$. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird daraus Linksborneol abgeschieden, das bei 211° schmilzt; $[\alpha]_D = -20,2^\circ$.

Carbonat $C_{21}H_{34}O_3 = CO_3(C_{10}H_{17})_2$. B. Entsteht wie das rechtsdrehende Carbonat, aber unter Anwendung von Linksborneol (aus Ngaicampher) (HALLER, *Bl.* 41, 329). — Gleich ganz dem rechtsdrehenden Carbonat. Schmelzp.: 220—227°.

l-Campholurethan $C_{11}H_{19}NO_2 = NH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. B. Beim Erhitzen von trockenem Cyan in ein vorher bereitetes Gemisch aus 50 g Linksborneol 150 g Toluol und 6 g Natrium (HALLER, *Bl.* 41, 328). — Feine Nadeln (aus heissem Wasser), monokline Kristalle. Schmelzp.: 126—127°. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -29,9^\circ$.

Saures Borneolsuccinat $CO_2H \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 50°; $[\alpha]_D = -35,74^\circ$ (HALLER, *B.* 22 [2] 255).

Neutrales Succinat $C_4H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 83,7°; $[\alpha]_D = -42,39^\circ$ (HALLER).

Saures Borneolphtalat $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 164,5°; $[\alpha]_D = -58,27^\circ$ (HALLER).

Neutrales Phtalat $C_8H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 101,1°; $[\alpha]_D = -79,14^\circ$ (HALLER).

Camphersäureester, Benzoësäureester s. o.

4. *Inaktives Borneol*. B. Bei der Destillation von Rohcolophen (Produkt der Einwirkung von Vitriolöl auf Terpentingöl) (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1755). Durch Vermischen von d- und l-Borneol (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 26). Aus inaktivem Campher und Natriumäthylat bei 210° (HALLER, *A. ch.* [6] 27, 429). — Schmelzpunkt: 210,5° (H.). Mol-Verbrennungswärme = 1473,8 Cal (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 237). Entspricht ganz dem gewöhnlichen Borneol, ist aber optisch inaktiv.

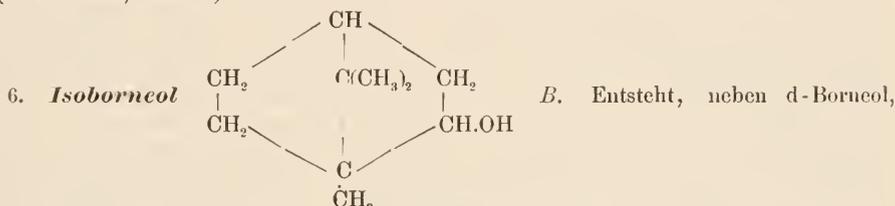
Das Acetat desselben (?) Borneols entsteht beim Erhitzen von festem Terpentingölhydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig auf 200° (MARSH, STOCKDALE, *Soc.* 57, 963).

Bornyläther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *B.* Man tröpfelt 1 Thl. Vitriolöl in 10 Thle. abgekühltes, inaktives Camphen. läßt 24 Stunden stehen, gießt dann in viel Wasser und fraktioniert, das gefällte Oel (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* [3] 11, 902). — Lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 90–91°; Siedep.: 322°. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 150° entsteht salzsaures Camphen. Salpetersäure oxydirt zu inaktivem Campher.

5. **Camphenol**. Das Acetat desselben (?) inaktiven α -Borneols entsteht beim Erhitzen von Terecamphen mit Eisessig auf 150° (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 9, 509). — Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 185,5–190°; Siedep.: 208–211°. Sublimirt leicht. Inaktiv. Verbindet sich mit höchst concentrirter Salzsäure, bei 100°, zu dem bei 207° siedenden Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Bei 30tägigem Stehen von 2 Thln. inaktivem Camphen mit 1 Thl. absoluter Ameisensäure (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 167). — Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 220°. Spec. Gew. = 1,0206 0°. Wird von Salzsäuregas, in der Kälte, nicht angegriffen. Durch alkoholisches Kali wird, bei 100°, inaktives Camphen abgespalten.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 0,977 bei 0° (BOUCHARDAT, LAFONT).



beim Behandeln von Campher mit Natrium (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 49, 15). Das Acetat entsteht bei 2–3stündigem Erwärmen auf 50 bis 60° von 100 g Camphen mit 250 g Eisessig und 10 g Schwefelsäure (von 50 %) (*B., W.*). Isobornylacetat entsteht aus Camphenhydrochlorid oder Bornylchlorid und Eisessig (JÜNGER, KLAGES, *B.* 29, 544). — Hexagonale (TRAUBE, *J. pr.* [2] 49, 4) Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 216°. Schmilzt, in beiderseitig geschlossenem Rohr, bei 212°. Sublimirt äußerst leicht. Für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = +4,71^\circ$, für die Lösung in Benzol ist $[\alpha]_D = +2,88^\circ$. Löst sich bei 0° in 4–4½ Thln. Ligroin und 2½ Thln. Benzol, bei 20° in 2½ Thln. Ligroin und 1½–2 Thln. Benzol. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 . Beim Kochen mit Chlorzink und Benzol und auch bei mehrstündigem Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Camphen. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht gewöhnlicher Campher. Verbindet sich mit Bromal.

Verbindung mit Bromal $C_{10}H_{18}O + \text{CBr}_3\text{CHO}$. Schmelzp.: 71–72° (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 49, 7).

Methyläther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}.O.CH_3$. Bei einstündigem Kochen von 60 g Isoborneol mit 120 g Holzgeist und 30 g Vitriolöl (BERTRAM, WALBAUM). — Oel. Siedep.: 192–193°; 77° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,9265 bei 15°.

Aethyläther $C_{12}H_{20}O = C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 203–204°; spec. Gew. = 0,907 bei 15° (BERTRAM, WALBAUM).

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = \text{H.CO}_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Erwärmen von 50 g Isoborneol mit 100 g Ameisensäure (spec. Gew. = 1,22) und 2 g Vitriolöl (BERTRAM, WALBAUM). — Flüssig. Siedep.: 100° bei 14 mm. Spec. Gew. = 1,017 bei 15°.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 107° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9905 bei 15° (BERTRAM, WALBAUM).

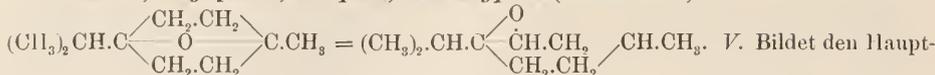
Phenylcarbamidsäureisobornylester $C_{17}H_{23}NO_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO}_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Stehen eines Gemisches aus gleichen Mol. Isoborneol und Phenylcarbonimid (BERTRAM, WALBAUM). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 138–139°. Schwer löslich in Ligroin.

Saures Borneolsuccinat $\text{CO}_2\text{H.C}_2\text{H}_4\text{CO}_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 56,5° (HALLER, *B.* 22, [2] 255).

Neutrales Succinat $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 82,28° (HALLER).

Saures Borneolphtalat $\text{CO}_2\text{H.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 158,34° (HALLER).

Neutrales Phtalat $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 118° (HALLER).

7. *Cineol, Cajeputol, Terpan, Eucalyptol* (Oleum ciniae)

bestandtheil des Wurmsamenöls (KRAUT, *J.* 1862, 460; KRAUT, WAHLFORSS, *A.* 128, 293; HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1970; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 291; vgl. VOELCKEL, *A.* 87, 312; FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1429). Im Cajeputöl (WALLACH, *A.* 225, 315; vgl. SCHMIDT, *J.* 1860, 480; WRIGHT, LAMBERT, *B.* 7, 598). Im Eucalyptusöl (JAHNS, *B.* 17, 2943); im Rosmarinöl (WEBER, *A.* 238, 95). Im Lorbeeröle und Salbeiöle (WALLACH, *A.* 252, 95). Im Spiköle (VOIRY, BOUCHARDAT, *B.* 21 [2] 236). Im Niauliöle aus den Blättern von *Melaleuca viridis* (BERTRAND, *Bl.* [3] 9, 435). Im Galgantöle (s. d.), im Lavendelöle (?). — *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Terpinol mit wässriger Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,12) (WALLACH, *A.* 239, 21). Entsteht auch, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Terpinhydrat (W., *A.* 239, 18; BOUCHARDAT, VOIRY, *A. ch.* [6] 16, 252). — *D.* Wurmsamenöl wird durch Destillation von Wurmsamen (die unaufgeschlossenen Blüthenköpfchen von Artemisiaarten) mit Wasser erhalten. Zur Reindarstellung des Cineols leitet man in abgekühltes Wurmsamenöl (Siedep.: 175 bis 180°) Salzsäuregas, presst die sich ausscheidenden Krystalle ab und zerlegt sie mit Wasser. Das hierbei regenerirte Cineol wird mit alkoholischem Kali erwärmt und dann mit Wasserdampf destillirt (WALLACH, BRASS, *A.* 225, 294). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei -1 bis -3° (B., V.). Siedep.: 176° ; spec. Gew. = 0,9267 bei 20° ; Brechungsexponent $n_D = 1,4559$ (WALLACH, *A.* 245, 195; vgl. FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1427). Siedep.: $172,5^\circ$; spec. Gew. = 0,9275 bei 16° ; 0,8981 bei 50° ; = 0,8553 bei 100° (HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1971; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 295). Mol.-Verbrennungswärme = 1460,1 Cal. (LUGNIN, *A. ch.* [6] 18, 401). Inaktiv. Molekularbrechungsvermögen = 45,56 (GLADSTONE, *Soc.* 45, 241). Liefert, bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure, Oxalsäure. Zerfällt mit P_2O_5 in Wasser, Dipentin und Dicin $C_{20}H_{32}$. Absorbirt Salzsäuregas (VÖLCKEL, *A.* 87, 315) und bildet, in der Kälte, die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{18}O.HCl$ (HELL, RITTER, *B.* 17, 1977), welche, durch Wasser, sofort in ihre Bestandtheile zerfällt. Leitet man trockenes Salzsäuregas bei $40-50^\circ$ in Cineol, so entsteht Dipentindihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Volume Cineol und Lignoïn fällt die krystallisirte Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2.HCl$ aus (WALLACH, BRASS). Dieselbe wird durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt und zerfällt, bei der Destillation, in HCl, Wasser und Dipentin. Auch mit HBr liefert Cineol eine krystallisirte Verbindung; mit HJ entsteht Dipentindihydrojodid $C_{10}H_{18}J_2$. Cineol bildet mit Brom und Jod krystallisirte Additionsprodukte $C_{10}H_{18}O.Br_2$ und $C_{10}H_{18}O.J_2$. Beim Schütteln cineolhaltigen Oeles mit einer gesättigten Jodjodkaliumlösung scheidet sich ein Brei grünlichglänzender Kryställchen aus (Nachweis von Cineol). Beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure entstehen Terpinen und Terpinolen. Natrium wirkt nicht ein auf Cineol; ebenso PCl_5 oder Benzoylchlorid, in der Kälte. In höherer Temperatur spalten PCl_5 oder C_7H_5OCl Wasser aus Cineol ab. Cineol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$, CO_2 , Oxalsäure und Essigsäure (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 268). Die Cineolsäure lässt sich weiter in m-Dihydroxyol und m-Xylol überführen.

Cineolbromid $C_{10}H_{18}O.Br_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in gut gekühltes und mit Lignoïn verdünntes Cineol (WRIGHT, LAMBERT, *B.* 7, 598; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 303). — Kurze, rothe Prismen oder Nadeln. Sehr unbeständig. Unlöslich in Wasser. Regenerirt mit alkoholischem Kali Cineol. Zerfällt, beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr, in H_2O , Cinen und Tetrabromcinen $C_{10}H_{12}Br_4$.

Wendet man weniger Brom an, so erhält man das Bromid $(C_{10}H_{18}O)_2.Br_2$ in Nadeln (WALLACH, *A.* 230, 228).

Cineoljodid $C_{10}H_{18}O.J_2$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Cineol und Jod in Lignoïn (WALLACH, BRASS, *A.* 225, 306; vgl. HRZEL, *J.* 1855, 655; KRAUT, WAHLFORSS, *A.* 128, 294). — Lange Nadeln. Beständiger als das Bromid.

Cineolhydrobromid $C_{10}H_{18}O.HBr$. *B.* Beim Einleiten von HBr in abgekühltes Wurmsamenöl, bis zur Krystallbildung (HELL, RITTER, *B.* 17, 2609). — Krystallmasse. Schmelzp.: $56-57^\circ$ (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 281). Zerfließt schnell an der Luft. Wird durch überschüssigen Bromwasserstoff in Cinenidhydrobromid $C_{10}H_{18}Br_2$ umgewandelt.

8. *Citronellal* $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO$. *V.* Im Citronellalöl (von *Andropogon Nardus L.*, Ceylon, Singapore) (DODGE, *Am.* 11, 460; 12, 553; vgl. WRIGHT, *J.* 1875, 852; GLADSTONE, *J.* 1872, 815). Im Oleum Citri (DOEBNER, *B.* 27, 2027). Im

Mellissenöl, im Oel von *Eucalyptus maculata* var. *citriodora* u. s. w. (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 904; vgl. KREMERS, *Ann.* 14, 204). — *D.* Man schüttelt die Lösung von (1 Vol.) Citronellaöl in (1 Vol.) Aether mit $NaHSO_3$ -Lösung, kühlt sofort ab, wäscht die nach einigen Stunden abgepressten Krystalle mit Aether und zerlegt die mit Wasser angeriebene und mit Aether überschichtete Doppelverbindung durch allmähliches Zusetzen von überschüssiger, verd. Natronlauge (T., SCHM.). — Flüssig. Siedep.: 205—208°; 103—105° bei 25 mm; spec. Gew. = 0,8560 bei 20°; 0,8538 bei 17,5°; $[\alpha]_D = +12,5^\circ$; $n_D = 1,4481$. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf, beim Erhitzen des Bromids entsteht Cymol. Ammoniakalisches Ag_2O erzeugt Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$. Wird von P_2O_5 in ein Terpen umgewandelt; daneben entsteht die Säure $C_{20}H_{38}PO_4$. Bei der Reduktion, in alkoholischer Lösung, entstand einmal ein Alkohol, der, bei der Oxydation, das Keton $C_{12}H_{22}O_2$ lieferte. Beim Behandeln mit $KMnO_4$ -Lösung, und dann mit CrO_3 (+ H_2SO_4), entstehen *d*- β -Methyladipinsäure und Aceton. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 190° entsteht Isopulegolacetat. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Citronellaloxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}.N.OH$. Siedep.: 135—136° bei 14 mm; spec. Gew. = 0,9055 bei 20°; Brechungskoeffizient $n_D = 1,4763$ (SEMMLER, *B.* 26, 2255). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Citronellasäurenitril $C_{10}H_{17}N$. Beim Stehen mit H_2SO_4 entsteht Amino-4-Menthon.

Citronellalphosphorsäure $C_{20}H_{39}PO_4 = C_{19}H_{17}.CH\left\langle\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}\right\rangle PO.OH$. *B.* Man übergießt 5 g P_2O_5 mit 20 cem Benzol und giebt 31 cem (mit Wasser gesättigten) Aether hinzu. Sobald die Bildung von HPO_3 beendet ist, gießt man die Flüssigkeit ab, tröpfelt auf den Rückstand 20 g Citronellaöl und lässt einige Stunden bei 70° stehen. Man übersättigt dann mit Soda, entfernt das überflüssige Oel, schüttelt die alkalische Lösung mit Aether aus und fällt sie dann durch HCl (DODGE, *Ann.* 12, 555). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 203°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Rechtsdrehend. Wird beim Erwärmen mit Alkalien zerlegt.

9. *Coriandrol, Corianderöl* $C_7H_{13}.C.CH(CH_3).OH$ (?). *D.* Durch Destillation der zerstoßenen Früchte von *Coriandrum sativum* (KAWALIER, *J.* 1852, 624; GROSSER, *B.* 14, 2485). — Siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 194—198°; siedet unzersetzt bei 85—90° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,8679 bei 20°; Brechungsexponent $n_D = 1,4652$ bei 20° (SEMMLER, *B.* 24, 206). Nimmt direkt 4 Atome Brom auf. Liefert, beim Schütteln mit H_2SO_4 (von 5°/0), Terpinhydrat. Bei der Destillation liefert es ein bei 165—170° siedendes Kondensationsprodukt $C_{20}H_{34}O$ und ein bei 190—196° siedendes Oel ($C_{10}H_{18}O$)_x. Natrium löst sich in Corianderöl unter Bildung von $Na.C_{10}H_{17}O$, das, auf Zusatz von Salzsäure, das Kondensationsprodukt $C_{20}H_{34}O$, abscheidet. Erhitzt man Corianderöl mit Natrium auf 150—170°, so resultirt ein Harz aus welchem, durch Salzsäure, ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 178—180°) und Polyterpene abgeschieden werden. Terpen und Polyterpene entstehen auch durch zweifaches Erhitzen von Corianderöl, im Rohr, auf 200°. Durch P_2O_5 wird Corianderöl in Wasser und ein Terpen zerlegt. Verdünnte Salpetersäure wirkt explosionsartig auf Corianderöl ein. Mit stark verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung entstehen CO_2 , Essigsäure und Oxalsäure. Mit Chamäleonlösung (ohne Zusatz von Alkali) wird zunächst ein Keton $C_{10}H_{16}O$ gebildet, das, durch mehr $KMnO_4$, zu CO_2 , Essigsäure, Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure oxydiert wird. Corianderöl absorbiert lebhaft HCl und HJ unter Bildung von $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{17}J$. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 150—180° entsteht das Anhydrid $C_{20}H_{34}O$, während beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—140° ein nicht unzersetzt bei 228—236° siedendes Acetat $C_3H_5O_2.C_{10}H_{17}$ gebildet wird (GR.).

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *D.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in abgekühltes Corianderöl (GROSSER). — Gelbliche, campherähnliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,9527 bei 15°. Verliert, beim Erwärmen, Salzsäure.

Jodid $C_{10}H_{17}J$. *D.* Durch Einleiten von HJ in stark gekühltes Corianderöl (GROSSE). — Gleich dem Chlorid. Explodirt heftig schon unter 100°. Zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren, unter Abscheidung von Jod, und liefert dann, bei der Destillation, Cymol.

Nach BARBIER (*Bl.* [3] 9, 914) ist Coriandrol = *d*-Linalol. — Flüssig. Siedep.: 93 bis 94° bei 15,5 mm; spec. Gew. = 0,8820 bei 0°. $[\alpha]_D = +15,1^\circ$. Verhalten ganz wie bei *l*-Likareol.

10. *Dihydrocarveol* $C_8H_7.CH\left\langle\begin{smallmatrix} CH:CH \\ CH_2.CH(OH) \end{smallmatrix}\right\rangle CH.CH_3 = C_8H_7.C\left\langle\begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH.CH(OH) \end{smallmatrix}\right\rangle CH$.
 $CH_3 = \left\langle\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_2 \end{smallmatrix}\right\rangle C.CH\left\langle\begin{smallmatrix} CH_2.CH(OH) \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix}\right\rangle CH.CH_3$. *B.* Bei ziemlich raschem Eintragen von

24 g Natrium in die Lösung von 20 g Carvon $C_{10}H_{14}O$ in 200 cem absol. Alkohol (WALLACH, A. 275, 111). — Flüssig. Siedep.: 224–225°; 112° bei 14 mm. Spec. Gew. = 0,927 bei 20°. $n_D = 1,48168$. Das Produkt aus +Carvon ist rechtsdrehend, jenes aus –Carvon linksdrehend. Beim Kochen mit H_2SO_4 entsteht Terpinen. Mit CrO_3 (+ Essigsäure) entsteht Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$. $KMnO_4$ erzeugt ein syrupöses Oxydationsprodukt, das, beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 , ein Isohydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ liefert.

Hydrobromid. B. Beim Eintragen von 20 g Dihydrocarveol in 30 g Eisessigbromwasserstoffsäure (BAEYER, B. 28, 1589). — Oel.

Dihydrocarveolphenylurethan $C_{17}H_{28}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{17}$. B. Aus C_6H_5 , N.CO und Dihydrocarveol (WALLACH, A. 275, 112). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Das Präparat aus +Carvon ist rechtsdrehend, jenes aus –Carvon linksdrehend; beide schmelzen bei 87°. Durch Vereinigung beider entsteht die inaktive Verbindung $C_{17}H_{28}NO_2$, die bei 93° schmilzt und in Alkohol löslicher ist, als die aktiven Isomeren.

Dibromdihydrocarveol $C_{10}H_{16}Br_2O$ s. Dihydrocarvon.

11. **Dihydrocarveol.** B. Bei der Reduktion von Eucarvon mit Natrium (+ Alkohol) (BAEYER, B. 27, 1922). — Dickes Oel. Siedep.: 109–110° bei 21 mm. Mit CrO_3 entsteht Dihydrocarvon.

12. **Dihydroisocampher** $C_{10}H_{18}O$. B. Beim Erwärmen von 1 g Tetrahydroisocampher mit 9 g Chromsäuregemisch (A. 250, 325) (ANGELI, RIMINI, G. 26 [2] 40). — Flüssig. Siedep.: 203°. Beständig gegen $KMnO_4$. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O = C_{10}H_{18}:N.NH.CO.NH_2$. Feine Nadelchen. Schmelzpt.: 162° (A., R.).

13. **Fenchenol.** B. Bei 7stündigem Kochen von 1 Vol. Isofenchenolalkohol mit 10 Vol. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 , 7 Vol. H_2O) (WALLACH, A. 284, 338). Man destilliert im Dampfströme und zerstört im Destillate, durch $KMnO_4$, den Isofenchenolalkohol. — Flüssig. Siedep.: 183–184°; spec. Gew. = 0,925 bei 20°. $n_D = 1,46108$. Bildet mit HBr eine unbeständige Verbindung.

14. **Fenchenolalkohol** $C_9H_{15}.CH_2.OH$. B. Beim Behandeln von Fenchenamin $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$ mit HNO_2 (WALLACH, JENCKEL, A. 269, 375). — Flüssig. Siedep.: 96° bei 17 mm; spec. Gew. = 0,8980 bei 20°; $n_D = 1,4739$ bei 20°.

15. **Isofenchenolalkohol.** B. Bei allmählichem Eintragen von 20 g Natrium in die Lösung von 7 g Fencholsäureamid in 200 cem absol. Alkohol (WALLACH, A. 284, 337). Man verjagt den Alkohol und destilliert den Rückstand im Dampfströme. — Flüssig. Siedep.: 218°; spec. Gew. = 0,927 bei 20°. $n_D = 1,476$. Wandelt sich, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 , in Fenchenol um.

16. **Fenchylalkohol** $CH_3.CH.CH.CH_2.C(CH_3)_2$
 $CH_3.CH.—CH.OH$ (?). a. l-Fenchylalkohol. B. Beim Erwärmen einer Lösung von (30 g) d-Fenchen $C_{10}H_{16}O$ in (135–140 g) Alkohol mit (18 g) Natrium (WALLACH, A. 263, 143). — Krystallmasse. Schmelzpt.: 45° (W., A. 284, 331). Siedep.: 201°; spec. Gew. = 0,933 bei 50°. Für eine Lösung von 12,91 g in 15,76 g Alkohol ist bei 19° $[\alpha]_D = -10,35^\circ$. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Wird von konc. Salpetersäure zu Fenchen oxydiert. Beim Erhitzen mit HJ auf 215° entsteht Tetrahydrofenchen $C_{10}H_{20}$.

Fenchylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$. B. Aus (45 g) Fenchylalkohol, gelöst in (80 g) siedendem Ligroin, und (60 g) PCl_5 (WALLACH, A. 263, 148). — Oel. Siedep.: 84–86° bei 14 mm; spec. Gew. = 0,9830 bei 21°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Anilin, in Fenchen $C_{10}H_{16}$ und HCl.

b. d-Fenchylalkohol. B. Durch Reduktion von l-Fenchen mit Natrium und absol. Alkohol (WALLACH, A. 272, 104). — Schmelzpt.: 40–41°. Siedep.: 200°. Für eine Lösung von 9,902 g in 12,888 g Alkohol ist bei $t = 21^\circ$ und $l = 2$ dm $[\alpha]_D = +10,36^\circ$.

c. i-Fenchylalkohol. B. Aus l- + d-Fenchylalkohol (WALLACH, A. 272, 108). — Schmelzpt.: 33–35°.

17. **Galgantöl.** Wird durch Destillation der Galangawurzel (von *Alpinia officinarum* FL.) (China) mit Wasser bereitet. Hält Cineol(?) (VOGEL, Berzel. Jahresh. 24, 479).

18. **Geraniol Lemonol, Dimethyl(2,6)-Oktadien(2,6)-ol(S)** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.OH$. V. Im indischen Geraniumöl (Palmarosaöl), das aus Andropogon Schoenanthus gewonnen wird (JACOBSEN, A. 157, 232). Im deutschen und französischen Geraniumöl (aus den Blättern und Blüten von *Pelargonium Radula*), neben Pelargonsäure (GINTL, J. 1879, 941). Im Citronellaöle von *Andropogon Nardus*, im deut-

sehen und türkischen Rosenöle (ECKARD, *B.* 24, 4205; BARBIER, *Bl.* [3] 9, 999; BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 49, 191); im Pelargoniumöle (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 924). — *B.* Geraniolacetat entsteht, beim Erhitzen, von Likareol (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 810) oder von Linalol mit Essigsäureanhydrid auf 150° (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 1005). — Bleibt bei -15° flüssig. Riecht nach Rosen. Siedep.: 120,5—122,5° bei 17 mm; spec. Gew. = 0,8894 bei 20°; Brechungsquotient $n_D = 1,4766$ (SEMMLER, *B.* 23, 1100; 26, 2711). Siedep.: 229—230°; 107—107,6° bei 8 mm; spec. Gew. = 0,8829° bei 15°; $n_D = 1,4773$ (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 49, 189). Siedep.: 118—120° bei 15 mm (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 907). Mischbar mit Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Inaktiv. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Aceton und Lävulinsäure und beim Schmelzen mit Kali, Isovaleriansäure. Liefert, beim Schütteln mit H_2SO_4 (von 5%), Terpinhydrat. Bei der Oxydation von Chromsäuregemisch entsteht Geranial (SEMMLER, *B.* 23, 2966); ausserdem wird Essigsäure, neben etwas Valeriansäure und Bernsteinsäure, gebildet. Mit Salpetersäure erhält man Nitrobenzol und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Ameisensäure entsteht Terpinen. Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 170° entsteht Anhydrogeraniol $C_{10}H_{16}$. Verbindet sich mit Säuren. — $2C_{10}H_{18}O.CaCl_2$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen und beim Uebergiessen mit Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Geraniol, Likareol oder Likarhodol (BARBIER, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 15, 595; vgl. REYCHLER, *Bl.* [3] 15, 364). — Flüssig. Siedep.: 120—125° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,0569. Bei einstündigem Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig entstehen Terpeue und Geraniolacetat.

Geranioläther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *D.* Durch Erhitzen von Geraniolchlorid mit 3—4 Thln. Wasser auf 180—200° (JACOBSEN). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 187—190°. Leichter als Wasser.

Geranylformiat siedet bei 112—114° bei 15 mm (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 907).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 129—130,5° bei 14,5 mm; spec. Gew. = 0,9388 bei 0°; $n_D = 1,4614$ (BARBIER, *Bl.* [3] 11, 100). Siedep.: 242—245°; 127,8—129,2° bei 16 mm; spec. Gew. = 0,9174 bei 15°. $n_D = 1,4628$ (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 49, 189).

Diphenylurethan des Geraniols $C_{23}H_{27}NO_2 = (C_6H_5)_2N.CO_2.C_{10}H_{17}$. Lange, seidengänzende Nadeln (aus Alkohol von 80 $\frac{1}{10}$). Schmelztp.: 83—84° (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] 53, 45).

Geraniolsulfid $C_{20}H_{34}S = (C_{10}H_{17})_2S$. *D.* Aus Geraniolchlorid und alkoholischem Schwefelkalium (JACOBSEN). — Unangenehm riechendes Oel. Schwerer als Wasser. Liefert bei der Destillation Geraniol $C_{10}H_{16}$. Gibt mit $HgCl_2$ eine in Alkohol unlösliche Verbindung.

19. *Hopfenöl*. *D.* Durch Destillation der frischen Hopfenzapfen mit Wasser. — Besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175°) und einem bei 210° siedenden Oel $C_{10}H_{18}O$ (WAGNER, *J.* 1853, 516; PERSONNE, *J.* 1854, 654). — Zerfällt mit $ZnCl_2$ in Wasser und ein Terpen. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3 , Isovaleriansäure (*P.*). Mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Isovaleriansäure (OSSIPOW, *J. pr.* [2] 28, 448). Bestandtheile des Hopfenöls: CHAPMAN, *Proceed. chem. soc.* N. 127, 177.

20. *Lavendol*. *V.* Frei und an Essigsäure gebunden im Lavendelöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1187; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 596). — Flüssig. Siedep.: 197 bis 199°; spec. Gew. = 0,8725 bei 15° (B., W.). Siedep.: 85—91° bei 15 mm; $n_D = 1,4651$. Wird von Chromsäuregemisch zu Geranial $C_{10}H_{16}O$ oxydirt. Beim Erhitzen mit Ameisensäure (KSO_4 u. s. w.) entstehen Terpinen und Dipentin. Nimmt direkt vier Atome Brom auf. Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Siedep.: 118—125° bei 11 mm).

Identisch mit Linalol (?).

Lavendolacetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O.C_2H_3O$. *V.* Im Lavendelöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1187). — Flüssig. Siedep.: 97—105° bei 15 mm (S., T.); 105—108° bei 11 mm (BERTRAM, WALBAUM). Spec. Gew. = 0,8972 bei 20°.

21. *l-Linalol, Likareol* $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH:CH_2$. *V.* Im Linalool wird in Cayenne durch Destillation des Holzes einer Laurinee (*Licari guianensis*, *Acrodielidium*) bereitet (MORIN, *A. ch.* [5] 25, 427). Im Bergamottöle (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1183; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 602; BARBIER, *Bl.* [3] 9, 1002). Im Oele aus Likari kanali (MORIN, *J.* 1881, 1026; BARBIER, *Bl.* [3] 9, 802). Limettöl besteht aus d-Limonen, l-Linalol und l-Linalolacetat (GILDEMEISTER, *Privatmitth.*). Das smyrnaer Origanumöl besteht wesentlich aus l-Linalol, neben wenig Cymol (GILDEMEISTER). — Flüssig. Siedep.: 190—195°; spec. Gew. = 0,8702 bei 20° (SEMMLER, *B.* 24, 207). Siedep.: 87—91° bei

15 mm; spec. Gew. = 0,8712 bei 20°; $n_D = 1,4641$ (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1183). Siedep.: 98–100° bei 14 mm; spec. Gew. = 0,8869 bei 0°; $[\alpha]_D = -11,55^\circ$ (BARBIER). Nimmt direkt 4 At. Brom auf. Absorbiert HCl, unter Bildung von $C_{10}H_{18}Cl_2$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen Limonen, d-Rhodinolacetat und Geraniolacetat. Wird durch Natrium (+ Alkohol) zu Linalolen $C_{10}H_{18}$ reducirt. Liefert, beim Schütteln mit H_2SO_4 (von 5%), Terpinhydrat. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Aceton, Lävulinsäure und Citral.

Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$. *D.* Durch mehrmonatliches Stehenlassen einer dünnen Schicht von Linaloöl mit gesättigter, wässriger Salzsäure an der Sonne und Destillation des Produktes mit Wasser bei 100° im Vakuum (MORIN; BARBIER, *Bl.* [3] 7, 396; 9, 805). — Flüssig. Siedep.: 155–157° bei 39 mm; spec. Gew. = 1,0447 bei 0°; 1,0246 bei 19,5° (B.). Inaktiv. Liefert, bei der Destillation mit überschüssigem Kalkhydrat, Likaren $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 168–172°; spec. Gew. = 0,835 bei 15°; inaktiv. Beim Kochen mit Kaliumacetat (+ Eisessig) entsteht das Acetat $C_8H_{12}O_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (s. u.), das Oxyd $(C_{10}H_{17})_2O$ (dickflüssig, siedet nicht unzersetzt gegen 320°) und Likaren.

Methyläther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}O \cdot CH_3$. Siedep.: 189–192° (BARBIER).

Aethyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}O \cdot C_2H_5$. Siedet gegen 210° (B.).

Oxyd $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *B.* Entsteht, neben Limonen- und Likarhodolacetat, bei 8stündigem Erhitzen von Likareol mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 806). — Siedet gegen 320°.

Linalolacetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O \cdot C_2H_3O$. *V.* Im Bergamottöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1184). Im Limettöl (GILDEMEISTER). — Flüssig. Siedep.: 99–105° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8951 bei 20°. Linksdrehend. Ist der Hauptträger des charakteristischen Geruchs des Bergamottöls.

22. *d*-Linalol s. Coriandrol.

23. **Menthon.** a. α -Menthon $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CH_3$. *V.* Neben

Menthol, im Pfefferminzöle (SCHIMMEL; ANDRES, ANDREJEW, *B.* 25, 617). — *D.* Man mischt 30 g Menthol mit 10 g $K_2Cr_2O_7$ und 10 g H_2SO_4 , erhitzt das Gemenge 4 Stunden lang auf 135°, gießt dann das gebildete Oel ab und behandelt es noch einige Mal in der gleichen Weise (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50). — Schwach nach Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206,3° (kor.). Spec. Gew. = 0,9126 bei 0°; = 0,9048 bei 10°; = 0,8972 bei 20°; = 0,8355 bei 100°/0°. $[\alpha]_D = +21,16^\circ$. Molekularrefraktion = 75,3. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, nicht angegriffen. Mit Natrium und CS_2 werden Mentholkohlenensäure und Menthodicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$ gebildet. P_2O_5 erzeugt Terpene $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 170–173°) und Diterpene $C_{20}H_{32}$ (Siedep.: 320–325°) (BERKENHEIM, *B.* 25, 692). Mit PCl_5 entsteht Dichlorhexahydrocymol $C_{10}H_{18}Cl_2$, das, beim Destillieren mit Chinolin, in Tetrahydrochlorcymol $C_{10}H_{17}Cl$ übergeht. Mit Isoamylformiat + Natrium entsteht Oxymethylenmenthon $C_{11}H_{18}O_2$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht β -Methyladipinsäure. Mit Isoamylnitrit und konc. HCl entstehen Nitrosomenthon und 2,6-Dimethyl-3-Oximinooctansäure $C_{10}H_{18}NO_3$. Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Menthon und Benzaldehyd entsteht das Keton $C_{17}H_{23}ClO$. Beim Erhitzen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,08) auf 100° entsteht Nitromenthon. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$. *B.* Entsteht, neben $C_{10}H_{17}Cl$ (s. u.), aus Menthon und PCl_5 (BERKENHEIM, *B.* 25, 694). — Flüssig. Siedep.: 150–155° bei 60 mm.

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *B.* Siehe das Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ (BERKENHEIM). — Flüssig. Siedep.: 205–208°; spec. Gew. = 0,9833 bei 0°; = 0,970 bei 15°. Sehr beständig.

b. **Linksmenthon $C_8H_7 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle CH \cdot CH_3$.** *B.* Beim Schütteln einer auf 30° erwärmten Lösung von (60 g) $K_2Cr_2O_7$ und (50 g) Vitriolöl in (300 g) Wasser mit (45 g) Menthol (BECKMANN, *A.* 250, 325). Man hält das Gemisch auf 55° und schüttelt das erkaltete Produkt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Wasser, dann mit verd. Natronlauge, verdunstet sie hierauf und destillirt den Rückstand rasch mit Wasserdämpfen. Bei der Oxydation von d-Menthylamin durch $KMnO_4$ (KISHNER, *Z.* 27, 491). — Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 207°; spec. Gew. = 0,8960 bei 20°; $[\alpha]_D = -28,18^\circ$. Brechungsexponent $n_D = 1,4525$. Spec. Gew. = 0,894 bei 17,5°; $[\alpha]_D = -26,04^\circ$ (KISHNER, *Z.* 27, 471). Wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol. Aether u. s. w. Verbindet sich leicht mit Hydroxylamin. Wird von konzentrierten Säuren und alkoholischen Alkalilösungen, namentlich in der Wärme, z. Th. in Rechtsmenthon übergeführt. Die gleiche Verwandlung findet auch schon beim Stehen statt. Brom (+ $CHCl_3$) erzeugt das Bromderivat $C_{10}H_{17}BrO \cdot Br_2$.

l-Menthonoxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. Krystalle. Schmelzp.: 58° (BECKMANN). Für eine 10procentige Lösung in absol. Alkohol, bei 20° , ist $[\alpha]_D = -42,51^{\circ}$. Löslich in Alkalien und Säuren. Die Lösung in Säuren zersetzt sich rasch. — $C_{10}H_{19}NO.HCl$. Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei $118-119^{\circ}$ unter Bräunung. Für eine 10procentige Lösung in absol. Alkohol bei 20° ist $[\alpha]_D = -61,16^{\circ}$. Wird durch Wasser zersetzt. Mit PCl_5 (+ $CHCl_3$), unter Kühlung, entsteht eine sehr zersetzliche Verbindung $C_{10}H_{18}NCl$, die, beim Behandeln mit Natronlauge, zwei isomere Iso-l-Menthonoxime $C_{10}H_{19}NO$ liefert. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° entstehen zwei andere Verbindungen $C_{10}H_{19}NO$ (BECKMANN, MEHRLÄNDER, A. 289, 386). P_2O_5 erzeugt das Nitril $C_{10}H_{17}N$.

l-Menthoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{16}H_{21}N_3O_5 = C_{10}H_{18}:NO.C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus l-Menthonoxim, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (WERNER, B. 27, 1657). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 112° .

Iso-l-Menthonoxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}.N.OH$. a. α -Derivat. B. Entsteht, neben dem β -Derivat, bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 2 g l-Menthonoxim, gelöst in $CHCl_3$, in ein Gemisch aus 3 g PCl_5 und $CHCl_3$, Eingießen des Produkts in Wasser, und Neutralisieren mit Natronlauge (BECKMANN, MEHRLÄNDER, A. 289, 382, vgl. WALLACH, A. 277, 156; 278, 304). Bei längerem Stehen, rascher beim Kochen des β -Derivats mit Wasser (B., M.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $119-120^{\circ}$. Siedep.: 295° . Für die Lösung in Alkohol ist bei $p = 24$ und $t = 21^{\circ}$ $[\alpha]_D = -52,25^{\circ}$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. PCl_5 erzeugt eine Base $C_{20}H_{35}ClN_2$. Geht, beim Umkrystallisieren aus Wasser, theilweise in das β -Derivat über. — $C_{10}H_{19}NO.HCl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 91° . Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt.

b. β -Derivat. B. Siehe das α -Derivat (BECKMANN, MEHRLÄNDER). Beim Umkrystallisieren des α -Derivats aus heissem Wasser (B., M.). — Oel. Für die Lösung in Alkohol ist, bei $c = 20$ und $t = 20^{\circ}$, $[\alpha]_D = -1,87^{\circ}$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$. Geht, bei längerem Stehen, wie auch beim Kochen mit Wasser, in das β -Derivat über.

Base $C_{20}H_{35}ClN_2 = (CH_3)_2CH.C_6H_7.Cl(CH_3).N.C_6H_7.(CH_2)(:NH).CH(CH_3)_2$. B. Beim Eintragen von (1 Mol.) PCl_5 in eine Lösung von Iso-l-Menthonoxim in $CHCl_3$ (WALLACH, A. 278, 305). Man jagt das $CHCl_3$ und $POCl_3$, erhitzt den Rückstand auf 100° , löst ihn dann in verd. HCl und fällt durch NH_3 . — Große Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: $59-60^{\circ}$. Zerfällt, bei der Destillation, in HCl und das Nitril $C_{10}H_{17}N$. — $C_{20}H_{35}ClN_2.2HCl$. Sehr löslich in Wasser. — $C_{20}H_{35}ClN_2.2HJ$. Glänzende Krystalle (aus Alkohol).

Rechtsmenthon. B. Aus Linksmenthon mit concentrirten Säuren, Alkalien, oder bei längerem Stehen (BECKMANN, A. 250, 334). Bei allmählichem Versetzen von 10 g l-Menthylamin mit 1200 cem $KMnO_4$ -Lösung (von 1 %) (KISNER, Z. 27, 490). — D. Man fügt zu, durch Abkühlen, erstarrter Schwefelsäure (10 Thl. H_2SO_4 , 1 Thl. H_2O) (2 Thle.) α -Menthon, schüttelt bis zur vollständigen Verflüssigung und erwärmt auf 30° . Man gießt dann auf Eis und schüttelt, ehe alles Eis geschmolzen, mit Aether aus. Die ätherische Lösung neutralisirt man mit Soda, verjagt den Aether und destillirt den Rückstand rasch im Dampfstrom. — Gleicht dem Linksmenthol. Siedep.: $206-208^{\circ}$; spec. Gew. = 0,9000 bei 20° . $[\alpha]_D = +28,14^{\circ}$ (B.); $4,34^{\circ}$ (?) (K.) Brechungsexponent $n_D = 1,4536$. Wird durch verd. Säuren und alkoholische Alkalilösungen z. Th. in Linksmenthon übergeführt. Liefert ein flüssiges Hydroxylaminderivat.

d-Menthonoxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. Dickflüssig; spec. Gew. = 0,8857 bei 20° (BECKMANN). Löslich in Säuren und Alkalien. — $C_{10}H_{19}NO.HCl$. Schmelzp.: $95-100^{\circ}$. Bei 20° ist $[\alpha]_D = -24,48^{\circ}$. Wird an der Luft bald ölig. Liefert, mit PCl_5 (und Wasser), zwei isomere Iso-d-Menthonoxime $C_{10}H_{19}NO$.

d-Menthonoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{16}H_{21}N_3O_5 = C_{10}H_{18}:NO.C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus d-Menthonoxim, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (WERNER, B. 27, 1657). — Blättchen. Schmelzp.: 72° .

Iso-d-Menthonoxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. a. α -Derivat. B. Entsteht, neben dem β -Derivat, beim Behandeln des aus (1 Thl.) d-Menthonoxim und (3 Thln.) PCl_5 (+ $CHCl_3$) erhaltenen Produkts mit Wasser (BECKMANN, MEHRLÄNDER, A. 289, 384). Beim Stehen des β -Derivats (B., R.). — Krystalle. Schmelzp.: 88° . Für die Lösung in Alkohol ist, bei $c = 20$ und $t = 20^{\circ}$, $[\alpha]_D = -4,9^{\circ}$. Geht, beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser, theilweise in das β -Derivat über. — $C_{10}H_{19}NO.HCl$. Flüssig. Für die Lösung in Alkohol ist, bei $c = 20$ und $t = 20^{\circ}$, $[\alpha]_D = -3,67^{\circ}$. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b. β -Derivat. B. Siehe das α -Derivat (BECKMANN, MEHRLÄNDER). Beim Umkry-

stallisiren des α -Derivats aus heißem Wasser (B., M.). — Oel. Für die Lösung in Alkohol ist, bei $c = 20$ und $t = 20^\circ$, $[\alpha]_D = +0,87^\circ$.

c. Inaktives Menthon. Siehe den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (URBAN, KREMERS, *Ann.* 16, 399). — Oel. Siedep.: $204-206^\circ$; spec. Gew. 0,9071 bei 18° . Wird von Natrium zu Menthol reducirt. — Das Oxim schmilzt bei 82° .

Chlormenthon $C_{10}H_{17}ClO = CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CCl \cdot C_8H_7$. B. Entsteht, neben Menthonbisnitrosylsäure, beim Eintragen, unter Kühlung, von (1 Thl.) Bisnitrosomenthon in (7 Thln.) bei 0° mit HCl-Gas gesättigten, absol. Alkohol (BAEYER, *B.* 28, 1587). — Oel.

Das Oxim schmilzt bei $63-66^\circ$ (BAEYER).

Das Semicarbazid schmilzt bei $171-173^\circ$ (BAEYER).

Bromderivat $C_{10}H_{17}BrO \cdot Br_2$. B. Bei allmählichem Eintragen von (4,156 g) Brom in die Lösung von 2 g l-Menthon in $CHCl_3$ (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* 289, 376). — Braunes, widerlich riechendes Oel. Unbeständig.

Verbindung $C_{10}H_{17}Br_3O$ s. Pinolbromhydrobromid.

Dibrommenthon $C_{10}H_{16}Br_2O = CH_3 \cdot CBr \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CBr \cdot CH(CH_3)_2$. B. Beim Eintragen von (2 Mol.) Brom in die Lösung von (1 Mol.) d- oder l-Menthon in 4 Thln. $CHCl_3$ (BECKMANN, EICKELBERG, *B.* 29, 418). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $79-80^\circ$. Für die Lösung in CCl_4 ist, bei $c = 3,05$, $[\alpha]_D = +199,4^\circ$. Beim Kochen mit Chinolin entsteht Thymol. NH_3O erzeugt das Oxim $C_{10}H_{16}BrNO_2$. Wird, durch Zinkstaub + Eisessig, in Menthon zurückverwandelt.

Oxim $C_{10}H_{16}BrNO_2 = C_{10}H_{16}Br(OH):N.OH$. Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: $136-137^\circ$ (BECKMANN, EICKELBERG, *B.* 29, 419).

Nitrosomenthon $(C_{10}H_{17}NO_2)_2 = [CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(NO) \cdot C_8H_7]_2$ (BAEYER, *B.* 28, 652). B. Entsteht, neben Dimethyloximinooctansäure, beim Eintröpfeln von Isoamylnitrit in ein Gemisch aus Menthon und konc. HCl (BAEYER, MANASSE, *B.* 27, 1915). Beim Eintragen, unter Kühlung, während 10 Stunden, von 7,5 g Acetylchlorid in ein Gemisch aus 100 g Menthon und 50 g Aethylnitrit (BAEYER, *B.* 28, 1586). Man versetzt, nach 12 Stunden, mit Eis und schüttelt mit verd. Natronlauge aus. — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: $112,5^\circ$. Unlöslich in Alkalien. Zerfällt, mit absol.-alkoholischer Salzsäure bei 0° , in Menthonbisnitrosylsäure und Chlormenthon.

Nitromenthon $C_{10}H_{17}NO_3 = C_8H_7 \cdot C(NO_2) \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von Menthon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,075) auf 100° (KONOWALOW, *Z.* 27, 410). — Oel. Siedet bei $135-140^\circ$ bei 15 mm unter sehr geringer Zersetzung. Spec. Gew. = 1,0856 bei $0/0^\circ$; 1,0591 bei $20/0^\circ$. Mit Natriumäthylat entsteht die Säure $C_{10}H_{19}NO_4$.

Amino-4-Menthon, Methyl-1-Methoxyethyl-4-Amino-4-Cyclohexanon (5) $C_{10}H_{19}NO = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot C(NH_2) \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CH_3$ (?). B. Bei mehrstündigem Stehen von Citronellaldoxim mit H_2SO_4 (von 40 %) TIEMANN, KRÜGER, *B.* 29, 926). — Siedep.: 118° bei 13 mm. Bei der Reduktion mit Eisen (+ Essigsäure) entsteht Amino-4-Menthol.

Acetylderivat $C_{12}H_{21}NO_2 = C_{10}H_{17}O \cdot NH \cdot C_2H_5O$. Siedep.: 142° bei 12 mm (TIEMANN, KRÜGER).

Menthonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{16}N_2O_3 = CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle C(C_8H_7) \cdot N_2O_2H$. B. Entsteht, neben Chlormenthon, beim Eintragen, unter Kühlung, von (1 Thl.) Bisnitrosomenthon in (7 Thle.) bei 0° mit HCl-Gas gesättigten absol. Alkohol (BAEYER, *B.* 28, 1587). Man extrahirt das mit Eiswasser versetzte Produkt mit Aether, und entzieht der ätherischen Lösung die Menthonbisnitrosylsäure durch verd. Natronlauge. — Krystallinisch.

24. *Melissenöl*. V. In *Melissa officinalis* L. Hält *Geranial* (?). Siedep.: 204 bis 209° . Spec. Gew. = 0,8681 bei 15° . Brechungsexponent $n_D = 1,4601$ bei 15° (SEMMLER, *B.* 14, 208). Absorbirt zwei Atome Brom. Ammoniakalisches Silberoxyd oxydirt zu Citronellensäure $C_{10}H_{18}O_2$.

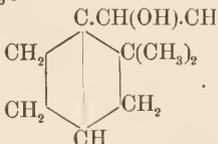
25. *Nerolol*. V. Im Neroliöl, (aus den Blüten von *Citrus Aurantium* L.) frei und an Essigsäure gebunden (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2712). — Siedep.: $88-94^\circ$ bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8671 bei 20° . Linksdrehend.

Identisch mit *Geranial* (?).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$. Siedep.: 97—104° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8972 bei 20° (TIEMANN, SEMMLER). Linksdrehend.

26. *Osmitesöl*. D. Durch Destillation von *Osmitopsis asteriscoides* (Cap der guten Hoffnung) (GORUP, A. 89, 214). — Flüssig. Siedep.: 178°. Gleich vollkommen dem Cajeputol.

27. *Isopulegol* $(CH_3)_2C:C \left\langle \begin{array}{l} CH(OH).CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle CH.CH_3$. B. Der Essigsäureester entsteht aus 1 Thl. Citronellal und 1 Thl. Essigsäureanhydrid, bei 190°, oder bei 155°, unter Zusatz von Natriumacetat (TIEMANN, SCHMIDT, B. 29, 913). Zur Reinigung wird das phal-estersaure Natronsalz dargestellt. — Siedep.: 91° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9154 bei 17,5°; $[\alpha]_D^{20} = 2^{\circ}40'$; $n_D = 1,47292$. Riecht mentholartig. Bei der Oxydation mit (1 Mol.) CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Isopulegon $C_{10}H_{16}O$.

28. *Tanacetylalkohol* (*Thujylalkohol*) . B. Beim Eintragen

von 18 Thln. Natrium in eine Lösung von 24 Thln. Tanaceton $C_{10}H_{16}O$ in 100 Thle. Alkohol (SEMMLER, B. 25, 3344). Man fügt zuletzt noch soviel Alkohol hinzu als zur Zerstörung des überschüssigen Natriums nöthig ist. — Oel. Siedep.: 92,5° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9249 bei 20°. Mol.-Brechungsvermögen = 45,89.

29. $\Delta^4(8)$ -*Terpenol* (1) $HO \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle C:C(CH_3)_2$. B. Das Acetat entsteht bei allmählichem Eintragen von 30 g Zinkstaub in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus 30 g 1,4,8-Tribromterpan $C_{10}H_{17}Br_3$ + 200 g Eisessig (BAEYER, B. 27, 443). Man verseift durch alkoholisches Kali. — Dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 69—70°. Leicht flüchtig. Liefert, mit HBr, 1,4-Dibromterpan. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung entsteht Terpantriol(1,4,8).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 110—120° bei 17 mm (BAEYER). Beim Erhitzen mit Chinolin entsteht Terpinolen.

Terpenoldibromid $C_{10}H_{18}Br_2O = \begin{array}{l} OH \\ CH_3 \end{array} \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle CBr.CBr(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 114—115° (BAEYER, B. 27, 444). Vereintigt sich mit HBr zu 1,4,8-Tribromterpan.

Acetat $C_{12}H_{20}Br_2O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}Br_3$. B. Aus Terpenolacetat und Brom (BAEYER). — Glänzende Blätter (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 103°.

Nitrosochlorid $(C_{10}H_{17}O_2.NOCl)_2$. B. Beim Versetzen der Lösung von Terpenolacetat in alkoholischer Salzsäure mit einer konc. wässrigen Lösung von $NaNO_2$ (BAEYER, 27, 445; 28, 652, 2292). — Himmelblaue, atlasglänzende Blätter (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 82°. Wird durch Erwärmen von verdünntem Alkohol in die Componenten gespalten. HNO_2 erzeugt das Nitrosoderivat $C_{10}H_{17}BrN_2O_2$. Mit HBr entsteht die Verbindung $C_{10}H_{20}ClBr_2NO$.

Nitrosobromid $C_{12}H_{20}O_2.NOBr$. B. Beim Eintröpfeln, unter Kühlung und Umschütteln, von 2—3 ccm Bromwasserstoffsäure (von 70%), in die, mit der konc., wässrigen Lösung von 1,5 g $NaNO_2$ versetzte Lösung von 2 g Terpenolacetat in 20 ccm Alkohol (BAEYER, BLAU, B. 28, 2292). — Blaue Nadeln. Schmelzp.: 81—82°. HNO_2 erzeugt das Nitrosoderivat der Verbindung $C_{10}H_{18}BrNO$.

Verbindung $C_{10}H_{18}BrNO = CH_3.CBr \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle C.C(CH_3)_2.NH.OH$ (?). B. Beim Eintröpfeln von NH_3 in (1 g), mit (1 g) Alkohol verriebenes Hydrobromid der Verbindung $C_{10}H_{19}Br_2NO$ oder $C_{10}H_{20}ClBr_2NO$ (BAEYER, BLAU, B. 28, 2294). — Krystalle. Schmelzpunkt: 100—102°.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{17}BrN_2O_2 = CH_3.CBr \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle C.C(CH_3)_2.N(NO).OH$. B. Aus der Base $C_{10}H_{18}BrNO$, gelöst in verd. H_2SO_4 , und $NaNO_2$ (BAEYER, BLAU, B. 28, 2295). — Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether.

Verbindung $C_{10}H_{19}Br_2NO = CH_3.CBr \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle .CBr.C(CH_3)_2.NH.OH$ (?). B. Das Hydrobromid entsteht beim Sättigen, unter Kühlung, mit HBr-Gas von mit rothem Phos-

phor und Eisessigbromwasserstoffsäure verriebenen 1-Brom- $A^4,^8$ -Terpennitrosobromid (BAEYER, BLAU, B. 28, 2292). Das Hydrochlorid entsteht aus Terpinolacetatnitroschlorid, rothem Phosphor und Eisessigbromwasserstoffsäure (B., Bl.). — $C_{10}H_{16}Br_2NO.HCl$. Atlasglänzende, dünne Tafeln. Schmilzt bei 179—180° unter Zersetzung (BAEYER, BLAU, B. 28, 2295). Mit Alkohol entsteht die Verbindung $C_{10}H_{16}BrNO$. — $C_{10}H_{16}Br_2NO.HBr$. Dünne Blättchen (aus wenig absol. Alkohol und viel absol. Aether). Schmelzp.: 182—184°. Leicht löslich in Wasser. Wird, beim Liegen, unlöslich in Wasser. Zerfällt, mit Alkalien, in HBr und die Base $C_{10}H_{15}BrNO$. Wird durch Brom in Bromterpennitrosobromid verwandelt.

30. *Terpineol, Terpenhydrat, Terpinol, Menthenol* $(CH_3)_2.C(OH)_8$

$CH \begin{matrix} \langle CH_2, CH \\ CH_2, CH \rangle \end{matrix} C.CH_3$. V. Im Niauliole aus den Blättern von *Melaleuca viridis* (BERTRAND, Bl. [3] 9, 436). Im Cardamomöle(?) (s. d.). Im Cajeputöle, an Säure gebunden (VOIRY, B. 21 [2] 531). — B. Terpinhydrat spaltet sich, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäuren, zunächst in Wasser und Terpineol, das dann weiteren Umwandlungen unterliegt (WALLACH, A. 230, 264; vgl. TILDEN, J. 1878, 638; B. 12, 848; FLAWITZKY, Z. 11, 133; TANERT, Bl. 44, 107). Ein flüssiges Terpenhydrat ist auch schon früher beobachtet worden, gelegentlich der Darstellung von Terpin aus Terpinol, Alkohol und HNO_3 : DEVILLE, A. 71, 351; BERTHELOT, J. 1855, 648. Bei der Elektrolyse eines Gemenges von 80 ccm Alkohol, 25 ccm Terpinol und 20 ccm einer Mischung gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure entsteht, neben anderen Produkten, ein Terpenhydrat, das bei 210—214° siedet; spec. Gew. = 0,9511 bei 10° (RENARD, J. 1880, 448). Es absorbiert keinen Sauerstoff und verbindet sich (selbst bei 140°) nicht mit Salzsäure. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu Oxalsäure und Cumidinsäure oxydirt. Mit Brom liefert es ein sehr unbeständiges Additionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2$ (?), aus dem, durch Glühen mit Zinkstaub, Cymol entsteht. Terpinol entsteht auch beim Kochen des Dihydrochlorids $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 50°) mit Wasser (TILDEN, B. 12, 1132). — D. Man kocht $\frac{1}{4}$ Stunde lang 25 g Terpinhydrat mit 50 ccm Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,12) (W.). — Lässt sich auch darstellen durch 12tägiges Stehenlassen eines Gemisches von 1 Thl. (französischem) Terpinol, $1\frac{1}{2}$ Thln. Alkohol (von 90%) und $\frac{1}{2}$ Thl. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) und Fraktionieren des Produktes (FLAWITZKY, B. 12, 2354). — Erstarrt, in der Kälte, langsam krystallinisch und schmilzt dann bei 35° (WALLACH, A. 275, 104; BOUCHARDAT, VOIRY, J. 1887, 1474; LAFONT, A. ch. [6] 15, 203). Scheidet sich, aus Aether, in durchsichtigen Krystallen aus. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Essigäther. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Siedep.: 218°; spec. Gew. = 0,9357 bei 20°; Brechungsexponent bei 20° $n_D = 1,48084$ (WALLACH, A. 245, 196). Brechungsvermögen: GLADSTONE, Soc. 49, 623. $[\alpha]_D = 117,5^\circ$ (ERTSCHIKOWSKY, B. 29, 887). Mol.-Verbrennungswärme = 1473,2 Cal. (LUGNIN, A. ch. [6] 18, 394). Geschwindigkeit der Aetherbildung: DOBROCHOTOW, Z. 27, 344. Unlöslich in Wasser, löslich in alkoholischer Schwefelsäure (1 Thl. Alkohol von 90%, $\frac{1}{2}$ Thl. Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° zerfällt es zum Theil in Wasser und Links-Isoterpen, zum Theil bildet es ein oberhalb 200° siedendes Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Liefert mit HCl das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 50°) und ebenso mit HJ das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HJ$ (Schmelzp.: 77°). Wandelt sich, beim Stehen mit sehr verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, in der Kälte, in Terpinhydrat um. Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 180° entsteht Dipentin; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen: Terpinen, Cincol und Terpinolen (W., A. 275, 105). Liefert, mit Brom, ein öliges Dibromid, welches durch Ag_2O in Pinolhydrat übergeführt wird; mit überschüssigem Brom entsteht Dipentintetrabromid. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entstehen Terpenylsäure und Metho-3'-Acetyl-3-Heptanon-6-olid-1,3'. Chamäleonlösung erzeugt die Säure $C_{10}H_{18}O_4$ und Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{20}O_3$. Verbindet sich direkt mit Nitrosylchlorid. Mit Phtalsäureanhydrid entsteht bei 150° Terpinen. Verbindet sich direkt mit Phenylcarbonimid.

Terpineolnitroschlorid $C_{10}H_{16}O.NOCl$. B. Man versetzt eine Lösung von 15 g krystallisiertem Terpineol und 11 ccm Aethylnitrit in 15 ccm Eisessig, unter starker Kühlung, mit einem Gemisch aus 6 ccm HCl und 6 ccm Eisessig (WALLACH, A. 277, 121). — Nadeln (aus Holzgeist). Tauscht das Chlor leicht gegen NH_2 u. s. w. aus. Mit Aetherchlorwasserstoff entsteht i-Hydrochlorcarvoxim; mit Aetherbromwasserstoff entsteht i-Hydrobromcarvoxim. Beim Erwärmen mit 1 Mol. Natriumäthylat entsteht Oxy-Bishydrocarvoxim $C_{10}H_{17}NO_2$.

Terpineolnitrolanilid $C_{10}H_{16}O.NO.NH.C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von 10 g Terpineolnitroschlorid mit einer Lösung von 10 ccm Anilin in 20—25 ccm Alkohol (WALLACH). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol.

Oxybishydrocarvoxim $C_{10}H_{17}NO_2 = OH.C_{10}H_{15}:N.OH$. *B.* Beim Erwärmen von Terpinolnitroschlorid mit 1 Mol. Natriumäthylat (WALLACH, *A.* 291, 347). Aus dem Keton (erhalten aus Pinolhydrat und CrO_3) und NH_3O (W., *A.* 291, 356). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 133—134°. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 entsteht i-Carvon und, mit Vitriolöl, Aminothymol.

Diacetylderivat $C_{14}H_{21}NO_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{15}:N.OC_2H_3O$. Schmelzp.: 107° (WALL.).

Phenylterpinylurethan $C_{17}H_{25}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Vermischen von Terpeneol mit Phenylcarbonimid (WALLACH, *B.* 230, 267). Das nach mehrtägigem Stehen erstarrte Produkt wird mit Ligroin gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 113° (W., *A.* 275, 104). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Rechts-Terpineol. *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehendem (russischem) Terpen mit dem doppelten Volumen eines Gemisches aus 3 Thln. Alkohol (von 90%) und 1 Thl. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) FLAWITZKY, *B.* 20, 1957). — Flüssig. Siedep.: 213,7—217,7° (kor.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9335 bei 0°; 0,9189 bei 19,5°. $[\alpha]_D = +48,4$ bei 19,5°; Molekularbrechungsvermögen = 77,28. Liefert mit HCl das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 50°). Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120—140°, Rechtsisoterpen und etwas Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Entsteht, neben wenig Terpen, Terpinformiat und Diterpen, bei mehrwöchentlichem Stehen von 2 Thln. linksdrehendem Terpinöl mit 1 Thl. krystallisirter Ameisensäure (LAFONT, *Bl.* 49, 325). Entsteht nicht aus Terpen und Ameisensäure. — Flüssig. Siedep.: 135—138°, bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9986 bei 0° $[\alpha]_D = -69,25$. Wird von alkoholischem Kali in Kaliumformiat und Linksterpineol ($[\alpha]_D = -80^\circ$) zerlegt. Salzsäuregas erzeugt Ameisensäure und $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 49°).

Bei längerem Stehen von 2 Thln. rechtsdrehendem Terpinöl mit 1 Thl. krystallisirter Ameisensäure entsteht **Rechts-Terpineolformiat** $CHO_2.C_{10}H_{17}$. Dasselbe verhält sich ganz wie das Links-Terpineolformiat, ist nur rechtsdrehend ($[\alpha]_D = 16,33^\circ$) und liefert mit alkoholischem Kali **Rechts-Terpineol** ($[\alpha]_D = +19,5^\circ$).

Bei 24stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Vol. rechtsdrehendem Citronenöl (Siedep.: 175—178°) mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Eisessig entsteht eine kleine Menge eines Acetates $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 153). — Dieses Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ ist flüssig; siedet bei 140° bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9828 bei 0°; $[\alpha]_D = +52^\circ 30'$. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Essigsäure und Terpen. Wird von Salzsäuregas, schon in der Kälte, zerlegt in Essigsäure und $C_{10}H_{16}.2HCl$. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° liefert es **Rechts-Terpineol**, das bei 126—128° bei 40 mm siedet; $[\alpha]_D = +32^\circ 14'$. Verhält sich ganz wie das Terpeneol aus Kautschin (s. u.).

Rechts-Acetat. Bei 64stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. linksdrehendem Terpinöl mit 2 Thln. Essigsäure entstehen zwei linksdrehende und eine kleine Menge rechtsdrehendes Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 16, 244). Bei der Destillation des Gemisches geht zunächst das Rechts-Acetat über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° liefert es ein **Rechts-Camphenol**, das bei 50° schmilzt, bei 195° siedet und rechtsdrehend ist ($[\alpha]_D = +9^\circ 20'$). Bei der Oxydation (durch HNO_3) liefert dieses Camphenol flüssigen Campher $C_{10}H_{16}O$ (spec. Gew. = 0,9605 bei 0°; Siedep.: 195°; $[\alpha]_D = -57^\circ$).

Limonenterpineol. *B.* Aus aktivem Limonenhydrochlorid u. s. w. (SEMMLER, *B.* 28, 2190). — Siedep.: 215°. Optisch aktiv.

Links-Terpineol. Bei eintägigem Stehen von 450 g Pinen mit 900 g Eisessig und 100 g $ZnCl_2$ erhielt ERTSCHIKOWSKY (*Z.* 28, 132), neben anderen Körpern, l-Terpineol-acetat. Das daraus abgeschiedene l-Terpineol schmolz bei 32°, siedete bei 215—218°; $[\alpha]_D = -117,5^\circ$. Von $KMnO_4$ wurde es zu Trioxyhexahydrocymol oxydirt.

Inaktives Terpeneol. *B.* Inaktives Terpeneolacetat entsteht aus Kautschin und Essigsäure bei 100° (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 9, 513). Man verseift dasselbe durch alkoholisches Kali bei 100°. — Erstarrt, in der Kälte, langsam krystallinisch und schmilzt dann bei 32° (LAFONT). Siedet bei 114—118° bei 10 mm. Inaktiv. Liefert mit HCl das Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Bei 60stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Vol. Kautschin mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Eisessig (BOUCHARDAT, LAFONT). Man versetzt das Gemisch mit Wasser und destillirt das gefällte Oel im Vakuum. — Bleibt bei -50° flüssig. Siedep.: 110—115° bei 10 mm. Siedet an der Luft bei 220°, dabei theilweise in Essigsäure und Kautschin zerfallend. Spec. Gew. = 0,9705 bei 0°; 0,957 bei 18°; 0,8896 bei 100°. Inaktiv. Wird von Salzsäuregas in Essigsäure und das Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ gespalten.

Durch Eintragen einer kleinen Menge kristallisirten Terpeneols (aus Kautschin) in rohes Terpeneol (erhalten durch Kochen von Terpin mit verdünnter H_2SO_4) erhielten BOUCHARDAT und VOIRY (*A. ch.* [6] 11, 563), nach langem Stehen, Krystalle $C_{10}H_{18}O$, identisch mit dem Terpeneol aus Kautschin (?). Diese Krystalle schmolzen bei 30—32° und siedeten bei 218°; bei 130—135° bei 14 mm. Sie waren sehr leicht löslich in Aether und kristallisirten daraus in großen, durchsichtigen Krystallen. Inaktiv. Mit HCl entstand $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Schmelzp.: 47—48°).

31. *i-Tetrahydrocarvon, Keto-hexahydro-p-Cymol.* *B.* Man trägt eine Lösung von 6 g CrO_3 in sehr wenig Eisessig in eine Lösung von 11 g 2-Oxyhexahydro-p-Cymol $C_{10}H_{20}O$ (1 Vol.) in (3 Vol.) Eisessig ein (WALLACH, *A.* 277, 133; *B.* 28, 1962). Man trägt allmählich 30 g Phellandrennitrit in die erwärmte Lösung von 14,2 g Natrium in absol. Alkohol ein und versetzt die filtrirte Lösung mit 800 cem absol. Alkohol und 70 g Natrium (WALLACH, *A.* 287, 376). Man destillirt mit Wasserdampf, leitet das Destillat in Oxalsäurelösung und extrahirt diese mit Aether. — Oel. Siedep.: 220—221°; 100° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,9055 bei 20°. Brechungsquotient $n_D = 1,45539$. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Oxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. *a.* α -Oxim. Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 105° (WALLACH). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroin. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht das ursprüngliche Keton. Wird von PCl_5 (+ $CHCl_3$) in das α -Isoxim $C_{10}H_{19}NO$ umgewandelt.

Bromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{18}BrNO = C_{10}H_{17}Br:N.OH$. Aus α -Dihydrocarvoxim, gelöst in Eisessig, und Eisessigbromwasserstoffsäure (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 382). — Schmilzt bei 109°, dabei Carvakrylaminhydrobromid liefernd.

b. α -Isoxim. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Tetrahydrocarvoxim in $CHCl_3$ mit (1 Mol.) PCl_5 (WALLACH, *A.* 277, 136). — Schmelzp.: 51—52°. Außerst löslich in Alkohol u. s. w. Geht, beim Erhitzen auf 100°, in das β -Isoxim über. Wird bei kurzem Erwärmen mit verd. H_2SO_4 nicht verändert.

c. β -Isoxim. *B.* Beim Erhitzen des α -Isoxims auf 100° (WALLACH). Schmelzp.: 104°. Weniger löslich als das α -Isoxim. Verhält sich gegen verd. H_2SO_4 wie das α -Isoxim.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O = C_{10}H_{18}:N.NH.CO.NH_2$. *a.* α -Derivat. Platten (aus Holzgeist). Schmelzp.: 174° (WALLACH, *B.* 28, 1962).

Die β -Modifikation bildet wollige Nadeln (aus Holzgeist) und schmilzt niedriger, als das α -Derivat (WALLACH).

γ -Modifikation. Seideglänzende Nadeln (aus Aether + und Ligroin). Schmelzpunkt: 135—140° (WALLACH). Sehr leicht löslich in Holzgeist.

32. *Aktives Tetrahydrocarvon.* *B.* Beim Schütteln von Dihydrocarveolacetat mit 60 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 50 Thln. Vitriolöl und 300 Thln. Wasser (BAEYER, *B.* 26, 822). Bei allmählichem Eintragen von 0,75 g Natrium und 4 g Isoamylformiat in ein Gemisch aus 5 g Carvon und 15 g Aether (BAEYER, *B.* 28, 1600). Man versetzt, nach 12 Stunden, mit 25 cem Eiswasser, extrahirt mit Aether und kocht dann die wässrige Lösung. — Siedepunkt: 220—223° (kor.). Liefert, mit HNO_3 , ein Bisnitrosoderivat. Mit Isoamylnitrit (und HCl) entsteht 5-Isopropylloximinoheptansäure. Beim Oxydiren mit $KMnO_4$, bei 40—45°, entsteht Isopropylheptan-2-Onsäure; beim Kochen mit $KMnO_4$ (von 5%) (+ Soda) entsteht Isopropylbernsteinsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O = C_{10}H_{18}:N_2H.CO.NH_2$. Nadeln (aus Holzgeist + Aether). Schmelzp.: 185—187° (WALLACH; 194—195° (BAEYER).

Oxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. Prismen oder Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 97—98° (WALLACH).

Bisnitrotetrahydrocarvon $C_{20}H_{34}N_2O_4$. *D.* Man trägt, während 6 Stunden, unter Kühlung und Umrühren, 4 g Acetylchlorid in das Gemisch aus 50 g Tetrahydrocarvon und 23 g Aethylnitrit ein, versetzt, nach 24 Stunden, mit 21 g Aethylnitrit und 3 g Acetylchlorid, und versetzt die nach 12 Stunden, in der Kälte ausgeschiedenen, Krystalle mit Holzgeist (BAEYER, OENLER, *B.* 29, 33). — Stark glänzende Täfelchen und dicke Prismen (aus $CHCl_3$ + Holzgeist); lange Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 119° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Aether. Mit HCl-Gas (+ Aether) entstehen Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure, 5-Isopropylloximinoheptansäure und ein gechlortes Keton, das, beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat, das Terpenon $C_{10}H_{16}O$ liefert.

33. *Thujamenthon.* *B.* Beim Behandeln von Dihydroisothujol $C_{10}H_{20}O$ mit CrO_3 und Eisessig (WALLACH, *A.* 286, 104). — Menthonartig riechendes Oel. Siedep.: 208 bis

209°; spec. Gew. = 0,897 bei 20°; $n_D = 1,44708$ bei 20° (W., B. 28, 1959). Wird von $KMnO_4$ in der Kälte nicht angegriffen. Optisch inaktiv.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O = C_{10}H_{18}:N.NH.CO.NH_2$. Nadelchen. Schmelzp.: 178° (W., A. 286, 105). Schwer löslich in Alkohol.

Oxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. Schmelzp.: 95° (W.). Gibt, mit PCl_5 u. s. w., ein isomeres, in Wasser viel löslicheres Oxim (lange Nadeln vom Schmelzp. 113—114°), das, bei längerem Stehen mit Wasser, in das Oxim vom Schmelzp. 95° zurückverwandelt wird (WALLACH, B. 28, 1959).

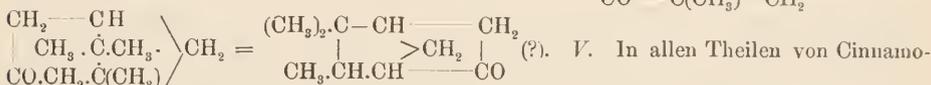
34. *Alkohol* $C_{10}H_{18}O$. B. Entsteht, neben inaktivem Menthon, beim Behandeln von Nitromenthon (erhalten aus Nitromenthon mit Zinkstaub und Essigsäure) mit Essigsäure und $NaNO_2$ (URBAN, KREMERS, Am. 16, 398). — Siedep.: 210—215°. Nimmt direkt Brom auf.

2. **Angusturaöl** $C_{13}H_{24}O$. D. Durch Destillation von echter Angusturarinde mit Wasser (HERZOG, J. 1858, 444). — Flüssig. Siedep.: 266°; spec. Gew. = 0,934.

C. Campherarten $C_nH_{2n-4}O$.

I. Campherarten $C_{10}H_{16}O$.

1. *Alantol*. V. In der Alantwurzel (von *Inula Helenium*) (KALLEN, B. 6, 1508). — D. Die Wurzel wird mit Wasser destilliert und die übergende Masse abgepresst. Hierbei bleibt Alantsäureanhydrid $C_{15}H_{20}O_2$ zurück, während das flüssige Alantol sich ins Papier zieht und durch Destillation mit Wasser daraus gewonnen werden kann (KALLEN, B. 9, 154). — Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200°. Gibt mit P_2O_5 einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der bei der Oxydation mit CrO_3 Terephtalsäure liefert.



um Camphora *Nees*; im Rosmarinöl (neben einem bei 165° siedenden Terpen); im Spiköl (aus den Blättern und Blüten von *Lavandula Spica Charix* bereitet), neben bei 175° siedendem Terpen (DUMAS, A. 6, 248; LALLEMAND, A. 114, 197). Im Salveiöl (aus den Blättern von *Salvia officinalis*) (MUIR, Soc. 37, 685). — B. Bei der Oxydation (durch Salpetersäure) von Borneol (PELOUZE, A. 40, 328), Baldrianöl und Salveiöl (ROCHLEDER, A. 44, 1), Bernstein (DÖPPING, A. 49, 350). Beim Behandeln von Sassafrasöl mit Chlor (FALTIN, A. 87, 376). Bei der Oxydation von Camphen $C_{10}H_{16}$ mit Platinmohr (BERTHELOT, A. 110, 367) oder mit Chromsäuregemisch (RIBAN, Bl. 24, 19). Bei der Destillation von homocamphersaurem Kalk im CO_2 -Strom (HALLER, Bl. [3] 15, 324; BREDT, ROSENBERG, A. 289, 5).

Der durch Synthese gewonnene Campher gleicht dem natürlichen in der Krystallform, dem Schmelzpunkt, Löslichkeit und dem allgemeinen chemischen Verhalten, nur zeigt der künstliche Campher ein verschiedenes Drehungsvermögen. Aus dem linksdrehenden Camphen entsteht, bei der Oxydation, ein linksdrehender Campher u. s. w. — D. Wird in China, Japan und auf der Insel Formosa durch Destillation des klein geschnittenen Holzes von *Laurus Camphora* mit Wasserdampf gewonnen. Je älter der Baum ist, um so reicher ist er an Campher. Dieser findet sich hauptsächlich im Stamm und in der Wurzel der Bäume. Man verwendet nur Bäume, die über 200 Jahre alt sind; sie liefern dann 3% Rohprodukt (YOSHIDA, Soc. 47, 779). Der Rohcampher enthält ein Öl beigemischt, von dem man ihn durch Pressen befreit (RORETZ, J. 1875, 1158). Das vom Campher abgepresste Öl wird mit Wasser destilliert, bis $\frac{2}{3}$ des Oeles verflüchtigt sind, dann scheidet sich im Rückstande wieder Campher aus. Die Reinigung des Camphers geschieht durch Sublimation in gläsernen Kolben, unter Zusatz von Kalk und Thon. — Hexagonale Krystalle (DESCLOIZEAUX, J. 1859, 508). Spec. Gew. = 0,992 bei 10°. Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur. Kleine Stückchen Campher rotiren lebhaft auf Wasser; bringt man auf das Wasser eine Spur Fett oder Öl, so hört das Rotiren sofort auf. Schmelzp.: 176,4°; Siedep.: 209,1° (i. D.) (FÖRSTER, B. 23, 2983). Spec. Gew. = 0,8110 bei 205,3° (KUHARA, Am. 11, 246). Mol.-Verbren-

nungswärme = 1402 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 18, 381); 1413,7 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 130; STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Das Drehungsvermögen des Camphers ist $[\alpha]_D = +55,40 - \alpha \cdot q$, wo q die in 100 Thln. Lösung enthaltene Menge Lösungsmittel bedeutet, und der Coefficient α von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Es ist $\alpha = 0,1372$ für Alkohol; = 0,043 83 für Essigäther; = 0,1630 für Benzol. Für absoluten Alkohol ist $[\alpha]_D = 54,380 - 0,1614 \cdot q + 0,000 369 \cdot q^2$ (LANDOLT, *A.* 189, 334). Für die Lösung von 8,073 Thln. in 91,927 Thln. Alkohol ist $[\alpha]_D = 42,40$ (B., R.). Molekularbrechungsvermögen = 74,43 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Sehr wenig löslich in Wasser; löslich in 0,8 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,806 bei 12° (SAUSSURE); leicht löslich in Aether, Aceton, CHCl_3 , Benzol. 1 Thl. Campher absorbiert bei 0° und 725 mm 0,88 Thle. (308 Vol.) SO_2 und verflüchtigt sich dabei; Chlor, in diese Lösung geleitet, wird völlig verschluckt unter Bildung von SO_2Cl_2 (Darstellung von Sulfurylchlorid (H. SCHULZE, *J. pr.* [2] 24, 171) (Eisessig verhält sich gegen SO_2 und Cl wie Campher). Bei längerem Kochen von Campher mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2 , Essigsäure, Camphorsäure $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$, Hydrooxycamphorsäure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ und syrupartige Säuren (KACHLER, *B.* 13, 487). Neutrale Chamäleonlösung wirkt, selbst bei Siedehitze, nur wenig auf Campher ein; mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht aber, in der Wärme, leicht Camphersäure (GROSSER, *B.* 14, 2507). Von Salpetersäure wird Campher zu Camphersäure oxydiert; bei längerer Einwirkung von starker Salpetersäure entstehen außerdem und finden sich in den Mutterlaugen von der Darstellung der Camphersäure: Camphorsäure, Hydrooxycamphorsäure, Dinitrocampsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$, die Säuren $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ (?) und $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$ (KACHLER, *A.* 193, 143), Oxalsäure, Bernsteinsäure, Dimethylmalonsäure und ziemlich viel Trimethylbernsteinsäure (BREDT, *B.* 27, 2093). Außerdem bildet sich eine flüchtige Verbindung von Campher und N_2O_6 . Liefert, mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat, ein Isouitrosoderivat. Aus Campher, Aethylformiat und Natrium entsteht Oxymethylenecampher $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus Campher, Diäthyloxalat und Natrium entsteht Campher-oxalsäureester $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Unterchlorige Säure wandelt den Campher in Monochlorcampher um. Chlor und Brom wirken substituierend. Man erhält Haloidderivate des Camphers auch durch Erhitzen der Chloride oder Bromide von Camphersulfonsäuren. Jod scheidet sich, in der Kälte, mit Campher zu verbinden, beim Kochen mit Jod entweicht HJ , und es werden Carvakrol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$, 4-Aethyl-o-Xylol, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol und der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ gebildet (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2259; vgl. ARMSTRONG, EASKELL, *B.* 11, 151). Erhitzt man bis auf 150°, so treten Gase und Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ (hauptsächlich C_8H_{10} , C_9H_{12} , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$) auf (RAYMANN, PREIS, *B.* 13, 346). Bei wiederholtem Erhitzen mit Chlorjod auf 200° liefert der Campher schliesslich CCl_4 , C_2Cl_6 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° entsteht der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (Siedep.: 163°) und daneben CO , C_9H_{16} (Siedep.: 135—140°) (WEYL, *B.* 1, 96). Natriumamalgam wirkt sehr langsam auf eine Lösung von Campher in Alkohol (JACKSON, *Am.* 6, 407); mit freiem Natrium entsteht Borneol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (JACKSON, MENCKE, *Am.* 5, 271). Beim Behandeln einer ätherischen Campherlösung mit Natrium und dann mit Wasser entsteht Campherpinakon $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Erwärmt man eine Lösung von Campher in Toluol mit Natrium, so entsteht Natriumcampher, Natriumborneol und Natriumisborneol. Leitet man CO_2 in das Gemenge der beiden Natriumverbindungen, so erhält man die Salze der Carbonsäuren $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$. Mit CS_2 entsteht die Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_3\text{O}_2$. Mit Jod oder Jodcyan liefert das Gemisch der Natriumverbindungen Jodcampher, mit Cyan Campher, während mit Chloroform nur Acetylen entweicht und Campher zurückgebildet wird (HALLER, *Dissertation. Nancy*, 1879; S. 41). Beim Einleiten von Luft in das Gemenge der Natriumsalze entstehen Camphersäure, Camphinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ und Harze (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 75). Produkte aus Campher und Natrium: KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 494. PCl_5 erzeugt mit Campher das Chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$; Phosphorchlorobromid liefert bei 164° schmelzende Nadeln $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_4$ (s. Bd. II, S. 18). Nach MARSH und GARDNER (*Proc. chem. soc.* No. 136, 58) kommt dem Körper die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ zu (Schmelzp.: 171°). P_2O_5 zerlegt Campher fast glatt in Cymol, wenig m-Isocymol, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Decylen C_9H_{10} und Wasser (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2259). Auch mit P_2S_5 entstehen Cymol und m-Isocymol und daneben Thiocarvakrol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{SH}$. Beim Erhitzen mit ZnCl_2 entstehen, außer Cymol, noch die homologen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocuminol (FITZIO, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 129), Aethylxylol und aufserdem Kresol (ROMMIER, *Bl.* 12, 383), Sumpfgas (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 87) u. a. Körper. REUTER (*B.* 16, 694) erhielt bei dieser Reaktion: Toluol, Pseudocumol, Cymol, α - und β -Lauroil, (kein Xylol), o-Kresol und in H_2SO_4 unlösliche Kohlenwasserstoffe. Nach ARMSTRONG und MILLER (*B.* 16, 2255) erhält man (aus 1 Thl.) Campher und (2 Thln.) ZnCl_2 : Camphoron $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}$, Carvakrol, m-Cymol (aber kein p-Cymol), (4-Aethyl-o-Xylol, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol und den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. Beim Glühen von Campher

mit Zinkstaub treten ebenfalls Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} auf: Toluol, p-Xylol, wenig Benzol, Pseudocumol (?), Cymol (?), aber kein Laurol $C_{11}H_{16}$ (SCHÜRÖTTER, *B.* 13, 1621). Beim Erwärmen von Campher mit Vitriolöl entstehen 4-Acetyl-1,2-Xylol und ein phoronartiger Körper $C_{10}H_{16}O$ (?) (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* 63, 76). Rauchende Schwefelsäure (oder SO_3HCl) erzeugt Camphersulfonsäure $C_{10}H_{16}SO_4$. Campher, mit konzentrierter Salzsäure auf 170° erhitzt, zerfällt in Wasser und Cymol (ALEXEJEV, *Ж.* 12, 187). Durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehen aus Campher: Bornicol und Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$; erhitzt man bis auf 280° , so entstehen Campholsäure $C_{10}H_{16}O_2$ und ein bei $238-240^\circ$ siedendes Oel $C_{15}H_{24}O$ (MONTGOMERIE, *A. ch.* [5] 14, 99); nach KACHLER entsteht, bei längerem Kochen von Campher mit alkoholischem Kali, blos Campholsäure. Letztere Säure wird auch erhalten, wenn man Campher über erhitzten Natronkalk leitet. Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 220° entsteht Bornylamin $C_{10}H_{19}N$, neben wenig Dibornylamin $(C_{10}H_{17})_2NH$. Campher verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Säurechloride sind auf ihn ohne Wirkung. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Campheroxim und mit Phenylhydrazin zu der Verbindung $C_{10}H_{16}N_2H(C_6H_5)$. Verhalten von Campher gegen Aldehyd: CAZENEUVE, *Bl.* 36, 650. — Campher, Hunden innerlich eingegeben, geht in den Harn als Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ und Uramidocamphoglykuronsäure über.

Quantitative Bestimmung des Camphers. Man bestimmt das optische Drehungsvermögen einer Lösung von Campher in Benzol (FÖRSTER, *B.* 23, 2986). Ist c = die Anzahl Gramme Campher in 100 cem Benzollösung, l = die Länge der Schicht und die beobachtete Drehung = α , so ist bei 20° $c = 115,2052 \left(-1 + \sqrt{1 + 0,0436683 \frac{\alpha}{l}} \right)$.

Jodwasserstoffcampher $HJ.C_{10}H_{16}O$. *B.* Beim Kochen von Campher mit Jod und Destillieren des erhaltenen Produktes (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 936). — Sehr zerfielsliche Krystalle.

Nitrat $2C_{10}H_{16}O.N_2O_5$. *B.* Beim Kochen von Campher mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37); verflüchtigt sich beim Destilliren mit der Salpetersäure (KACHLER, *A.* 159, 283). — Farbloses Oel. Zersetzt sich beim Destilliren für sich. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sofort in Salpetersäure und Campher. Löst sich unersetzt in starkem Alkohol und Aether. Aetzende Alkalien wirken sogleich zersetzend ein, Pottaschelösung ist aber ohne Wirkung. Entwickelt, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, salpetrige Dämpfe.

Fluorborcampher $BF_3.C_{10}H_{16}O$. *D.* Durch direkte Vereinigung der Komponenten (LANDOLPH, *J.* 1878, 640). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 70° . Sehr unbeständig. Entwickelt beim Erhitzen CO , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_{10} (Siedep.: $80-90^\circ$), C_7H_{12} (Siedep.: 120 bis 130°), Cymol und polymere (?) Cymole (Siedep.: $310-320^\circ$).

Verbindung $C_{24}H_{28}S_3O_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 100 g Campher und 9 g Natrium in 500 g Xylol mit CS_2 (HALLER, *Dissertation.* Nancy 1879, S. 37). Man schüttelt das Produkt mit Wasser, verdunstet die wässrige Lösung in Wasserbade und krystallisirt den gebildeten Niederschlag, nach dem Waschen mit Alkohol, aus Benzol um. — Goldglänzende Nadeln (aus Benzol). Etwas löslich in siedendem, absolutem Alkohol, sehr leicht in CS_2 . Wird von Alkalien nicht angegriffen.

Chloralhydratecampher $C_2HCl_3O.H_2O + C_{10}H_{16}O$. *D.* Durch Zusammenreiben der Komponenten (ZEIDLER, *J.* 1878, 645). — Erstarrt nicht bei -20° . Spec. Gew. = 1,2512. $[\alpha]_D = 33,45^\circ$. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$; wird durch Wasser oder bei der Destillation in Campher und Chloralhydrat zerlegt.

Chloralkoholatecampher $C_2HCl_3O.C_2H_6O + C_{10}H_{16}O$ (?). Erstarrt nicht bei -20° . Spec. Gew. = 1,1777. $[\alpha]_D = 36,9^\circ$ (ZEIDLER).

Glykosecampher $C_6H_{12}O_6$ und Rohrzuckercampher werden wie Benzaldehydglykose dargestellt und verhalten sich wie diese (H. SCHIFF, *A.* 244, 28).

d-Camphersemicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Vermischen von 15 g d-Campher, gelöst in 20 cem Eisessig, mit der Lösung von 12 g salzsaurem Semicarbazid und 15 g Natriumacetat in 20 cem Wasser (TIEMANN, *B.* 28, 2192). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $236-238^\circ$. Schwer löslich in Aether, Ligroin, $CHCl_3$ und Aceton.

Verbindungen mit Phenolen: LÉGER, *Bl.* [3] 4, 725. — Phenolcampher $C_{10}H_{16}O.C_6H_5O$. Erstarrt bei -23° krystallinisch. Spec. Gew. = 1,0205 bei 0° . — Phenolhemcampher $C_{10}H_{16}O.2C_6H_5O$. Bleibt bei -50° flüssig; spec. Gew. = 1,040 bei 0° . — α -Naphтолcampher $C_{10}H_{16}O.C_{10}H_8O$. Flüssig; spec. Gew. = 1,0327 bei 0° . — β -Naphтолcampher $5C_{10}H_{16}O.3C_{10}H_8O$. Flüssig; spec. Gew. = 1,0396 bei 0° . — Resorcincampher $C_{10}H_{16}O.C_6H_6O_2$. Große Tafeln. Schmelzp.: 29° . — Resorcin-

bicampher $2C_{10}H_{18}O.C_6H_6O_2$. Erstarrt bei 0° zu großen Krystallen. Spec. Gew. = 1,0366 bei 15° .

Salicylsäurecampher $2C_{10}H_{16}O.C_7H_6O_3$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzpt.: 60° (LÉGER).

Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. B. Beim Behandeln von 1 Thl. Campher mit $1\frac{1}{3}$ Thl. PCl_5 in der Kälte (SPITZER, A. 196, 262). Erwärmt sich das Gemenge, so tritt HCl aus, und man erhält chlorreichere Produkte, aber keinen Körper $C_{10}H_{15}Cl$ (SPITZER, M. 1, 312; vgl. PFAUNDLER, A. 115, 29). Unterwirft man im letzteren Falle das Produkt der Destillation, so geht Cymol über (LUGININ, LIPPMANN, A. Spl. 5, 260). Dasselbe Chlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsteht beim Chloriren von Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (KACHLER, SPITZER, A. 200, 361). — Feine Nadeln (aus Alkohol); rhombische Krystalle (aus Aether oder $POCl_3$). Schmelzpt.: $155-155,5^\circ$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr, tritt HCl aus, und es entsteht Campher(?). Beim Erhitzen mit Chinolin entsteht Chlorcamphen $C_{10}H_{15}Cl$ (Siedep.: $198-200^\circ$) (MARSH, GARDNER, Proc. chem. soc. N. 136, 57). Beim Schmelzen mit Natrium wird Camphen $C_{10}H_{16}$, neben wenig Cymol und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (?), gebildet. Aus Campherchlorid, Alkyljodiden und Natrium entstehen Homologe des Camphens; z. B. bei Anwendung von Aethyljodid Aethylcamphen $C_{10}H_{16}.C_2H_5$. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3 , Camphersäure und ein flüchtiges Oel $C_2H_3S_2ClO_3$ (BALLO, A. 197, 336).

Monochlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$. a. p-(α -)Chlorcampher. D. Durch Eintragen von Campher in eine concentrirte, wässrige Lösung von unterchloriger Säure (WHEELER, A. 146, 81; CAZENEUVE, Bl. [3] 2, 710). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzpt.: 124 bis 125° ; siedet, unter geringer Zersetzung, bei 220° (C). $[\alpha]_D = +40^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° wird Campher regenerirt. Kochende, rauchende Salpetersäure erzeugt Chlornitrocampher und Camphersäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entweicht Cymol. Scheidet, beim Kochen mit Alkohol und Silbernitrat, $AgCl$ aus.

b. o-(β -)Chlorcampher $C_9H_7.C \begin{matrix} \diagup CHCl.CO \\ \diagdown CH.CH_2 \end{matrix} > CH.CH_3$ (?). B. Beim Einleiten von Chlor (aus 1200 g $NaCl$ bereitet) in die Lösung von 760 g Campher in 230 g absolutem Alkohol (CAZENEUVE, Bl. 38, 9; 39, 501). Beim Schmelzen von Chloreampnocarbonsäure $C_{11}H_{16}ClO_3$ (R. SCHIFF, PULTR, B. 16, 888). — Orthorhombische Tafeln (aus Aether) (CAZENEUVE, MOREL, Bl. 44, 161). Schmelzpt.: $92-92,5^\circ$ (BALBIANO, G. 17, 96). Destillirt fast unzersetzt bei $240-247^\circ$. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = +90^\circ$. Etwas löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol und in kochendem Alkohol. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird durch Aufkochen mit alkoholischem Kali oder mit $AgNO_3$ nicht verändert. Beim Erhitzen mit konc. NH_3 auf 180° entsteht Aminocampher. Bei mehrtägigem Stehen bei 30° von 1 Thl. Chlorcampher mit 5 Thln. Vitriolöl entstehen Krystalle $(OH)_2.C_9H_{11}O$, CH_2Cl und die Sulfonsäuren $OH.C_{10}H_4O.SO_3H$, $OH.C_{10}H_{18}O_5(SO_3H)_3$ u. a. (CAZENEUVE, Bl. [3] 3, 679). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° entsteht erst Campher und dann Borneol. Regenerirt mit Natriumamalgam Campher. Auch beim Erhitzen mit Natronkalk wird Campher gebildet, während, beim Ueberleiten der Dämpfe von Campher über rothglühenden Kalk, Phenol entsteht. Beim Destilliren mit $(\frac{1}{10}) ZnCl_2$ entstehen Carvakrol und wenig Campholen C_9H_{16} (ETARD, Bl. [3] 9, 1052). Liefert mit Phenylhydrazin dieselben Produkte wie Bromcampher. Wird von alkoholischer Chamäleonlösung zu Camphersäure oxydirt (BALBIANO, G. 17, 243).

c. γ -Chlorcampher (?). B. Entsteht, neben β -Chlorcampher, beim Chloriren einer alkoholischen Campherlösung und findet sich in den Mutterlaugen, welche beim Ausscheiden und Umkrystallisiren des β -Chlorcamphers erhalten werden (CAZENEUVE, Bl. 39, 116). — Baumartige Krystalle. Schmelzpt.: 100° . Siedet nicht ganz unzersetzt bei $230-237^\circ$. $[\alpha]_D = +90^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2 . Wird durch Kochen mit Alkohol und $AgNO_3$ nicht verändert. Wandelt sich, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in β -Chlorcampher um. Wirkt auf Phenylhydrazin langsamer ein, als β -Chlorcampher, liefert aber dieselben Produkte (BALBIANO, G. 17, 97). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Camphersäure oxydirt (BALBIANO, G. 17, 243).

d. d- π -Chlorcampher. B. Bei $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen von 160° bis auf 190° von je 2 g d-Camphersulfonsäurechlorid (KIPPINO, POPE, Soc. 67, 377). Man destillirt das Produkt im Dampfstrom. — Sublimirt in tetragonalen Nadeln und Prismen. Schmelzpt.: $139-139,3^\circ$. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Für die Lösung von $0,5882$ g zu 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 99,88^\circ$.

e. i- π -Chlorcampher. B. Beim Erhitzen bis auf 190° von je 2 g i-Camphersulfonsäurechlorid (K., P., Soc. 67, 379). — Farnkrautähnliche Gebilde (aus verd. Alkohol).

Schmelzp.: 138—138,3°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wandelt sich, in der Wärme, in eine leichter schmelzbare, unbeständige Reaktion um.

Dichlorcampher $C_{10}H_{14}Cl_2O$. a. α -Dichlorcampher. *D.* Man leitet, bis zur Erschöpfung, Chlor in eine auf 80—90° erwärmte Lösung von 76 Thln. Campher in 23 Thln. absoluten Alkohol, wäscht das Produkt mit heissem Wasser und löst es dann in dem gleichen Volumen Alkohol (von 93 %). Die Lösung wird durch Kochsalz und Eis abgekühlt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (CAZENEUVE, *Bl.* 37, 454). Derselbe (?) Dichlorcampher entsteht bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Campher (E. DUBOIS, *J.* 1882, 770). — Orthorhombische Prismen. Schmelzp.: 96°. Sublimirt zwischen 96 und 200° unzersetzt. Entwickelt oberhalb 200° Salzsäure und destillirt bei 263°. Spec. Gew. = 4,2. $[\alpha]_D = +57,3^\circ$ (für die Lösung in Alkohol oder $CHCl_3$). Wenig löslich in heissem Wasser, gar nicht in kaltem. Wenig löslich in kaltem Alkohol, fast in jedem Verhältniss löslich in heissem. Löslich in Aether; sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2 , sehr wenig in heisser Essigsäure.

b. β -Dichlorcampher. *D.* Findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des α -Dichlorcamphers. Diese Laugen werden mit Wasser gefällt, der Niederschlag auf Gypsplatten gebracht, dann mit Alkohol (von 40 %) gewaschen und in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird in ein Kältegemisch gebracht und mit wenig Eiswasser versetzt (CAZENEUVE, *Bl.* 38, 8). — Undeutliche Krystalle. Wird bei 70° weich und schmilzt bei 77°. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = +60,6^\circ$. In kaltem Alkohol viel leichter löslich, als α -Dichlorcampher. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol.

c. α - π -Dichlorcampher. *B.* Bei $\frac{1}{4}$ stündigem Erwärmen auf 170° von Chlorcamphersulfonchlorid (KIRPINO, POPE, *Soc.* 67, 389). — Lange, flache, orthorhombische (*Soc.* 67, 391) Prismen (aus kaltem Essigäther). Schmelzp.: 118—118,5°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroin. Für die Lösung von 1,038 g zu 25 cem $CHCl_3$ und bei 12° ist $[\alpha]_D = 86,74^\circ$. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgame entsteht d - π -Chlorcampher.

Trichlorcampher $C_{10}H_{13}Cl_3O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Monochlorcampher (CAZENEUVE, *J.* 1884, 1063). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 54°. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +64^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Campherbromid $C_{10}H_{16}O.Br_2$. *D.* Durch Vermischen einer Lösung von Campher in $CHCl_3$ mit Brom (SWARTS, *J.* 1862, 462; LAURENT, *Berx. Jahresber.* 21, 353). — Rothes Krystallpulver. Zersetzt sich an der Luft äusserst schnell unter Entwicklung von Brom. Zerfällt beim Erhitzen für sich in HBr und Bromcampher.



Bromcampher $C_{10}H_{16}BrO$. a. o-Derivat $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-CH-CH_3 \\ CH_2-C(CH_3)_2CO \end{array} \right.$. *B.* Man übergießt

allmählich 13 Thle. Campher mit 12 Thln. Brom, erhitzt das Gemenge auf 130° und löst es dann in 12 Thln. Ligroin. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroin oder Alkohol umkrystallisirt (MAISCH, *J.* 1873, 499). Aus den Mutterlaugen scheidet sich ein Oel ab, welches beim Erhitzen auf 200—220° noch Bromcampher liefert (GAULT, *J.* 1874, 538). — Man löst 30 Thle. Campher und 32 Thle. Brom in 18 Thln. Chloroform und destillirt dieses, nach einigen Stunden, ab. Der im Rückstand befindliche Bromcampher wird mit Alkohol gewaschen und aus Aether umkrystallisirt (KELLER, *J.* 1880, 726). Entsteht auch beim Kochen von Bromcamphocarbonsäure mit alkoholischem Kali (ASCHAN, *B.* 27, 1445). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 110; BODEWIG, *J.* 1881, 626). Schmelzp.: 76°; Siedep.: 274° (PERKIN, *A. Spl.* 4, 125). Sublimirt schwer bei gewöhnlicher Temperatur. Riecht wie Campher. Spec. Gew. = 1,437—1,449 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Molekularbrechungsvermögen = 90,71 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Rechtsdrehend; in alkoholischer Lösung (von 10 %) ist $[\alpha]_D = 140^\circ$. 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° 12,1 Thl.; bei 25,5° 19,7; bei 50° 130 und bei 61° 705 Thle. (MÜLLER, *A. ch.* [6] 27, 409). Leicht löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CCl_4 , Benzol. Gibt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Camphersäure und Bromnitrocampher. Wird von alkoholischer Chamäleonlösung zu Camphersäure oxydirt (BALBIANO, *G.* 17, 242). SO_2HCl erzeugt Bromcamphersulfonchlorid. Mit Brom entsteht bei 120° α -Dibromcampher und mit überetwässiger Brom bei 130° β -Dibromcampher (ARMSTRONG, MATTHEWS, *B.* 11, 150). Gibt, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 150—160°, HBr, Hexahydro-*p*-Xylol C_8H_{16} (R. SCHIFF, *B.* 13, 1407), Phenole (Siedep.: 205—220° und besonders von 220—230°, wahrscheinlich Carvakrol¹ enthaltend) und daneben wasserstoffärmere Phenole² (R. SCHIFF, *G.* 11, 532). Bromcampher, in Toluol gelöst, liefert mit Natrium Natriumcampher $C_{10}H_{16}O.Na$ und Dicumphochinon $C_{20}H_{28}O_2$; mit

nascirendem Wasserstoff oder alkoholischem Kali behandelt, geht er in Campher über (SCHIFF; vgl. SILVA, *Bl.* 23, 230). PCl_5 ist auf Bromcampher selbst bei 100° ohne Wirkung (R. SCHIFF, *B.* 14, 378; KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 205). Liefert mit freiem Hydroxylamin Campheroxim $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$; salzsaures Hydroxylamin reagiert aber nicht mit Bromcampher (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* 18, 1635). Liefert mit Phenylhydrazin Camphylphenylhydrazin $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_4$.

Bromid $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}\cdot\text{Br}_2$ (?). Krystallinische Masse (PERKIN, *A. Spl.* 4, 126). Ist flüssig und sehr unbeständig (SWARTS, *Z.* 1866, 628).

b. p-Derivat (?). *B.* Beim Schütteln von Campher mit einer wässrigen Lösung von unterbromiger Säure (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 2, 713). — Kleine Krystalle (aus CHCl_3). Schmelzp.: $144\text{--}145^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Für eine 5,5procentige Lösung in Alkohol (von 93°) ist $[\alpha]_D = +40^\circ$. Verhält sich ganz wie p-Chlorcampher. ALVISI (*G.* 22 [1] 267) vermochte nicht, diesen Körper zu erhalten.

c. β -Bromcampher. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Campherlösung (MARSH, *Soc.* 57, 828; 59, 968; vgl. SWARTS, *J.* 1862, 463; *Z.* 1866, 628). — Campherähnliche Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 61° . Siedet unzersetzt bei 130° bei 10 mm. Geht, bei der Destillation, an der Luft, theilweise in o-Bromcampher über. $[\alpha]_D = +29,4^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, CHCl_3 , CS_2 und Ligroïn. Liefert mit SO_3HCl eine Sulfonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrSO}_4$.

d. d- π -Bromcampher. *B.* Bei 5—7 Min. langem Erhitzen auf 155° von je 4 g d-Camphersulfonsäurebromid (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 382). Bei der Reduktion von $\alpha\pi$ -Dibromcampher mit Natriumamalgam u. s. w. (REVIS, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* Nr. 163, 48). — Tetragonale (*Soc.* 67, 386), durchsichtige Prismen (aus kaltem Ligroïn). Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $93,4^\circ$. Zuweilen werden, bei raschem Krystallisiren aus warmer Lösung, bei $60\text{--}63^\circ$ schmelzende Krystalle erhalten. Auch durch langsames Erkalten des auf 95° erhitzten Bromcamphers entsteht die bei $60\text{--}63^\circ$ schmelzende Modifikation. Durch Berührung mit einem bei 93° schmelzenden Krystall erfolgt sofort Umwandlung der niedrig- in die hochschmelzende Modifikation. Für die Lösung von 1,58 g zu 25 ccm CHCl_3 bei 15° ist $[\alpha]_D = 116,01^\circ$. — Das Oxim schmilzt bei $124,5^\circ$.

e. r- π -Bromcampher. *B.* Beim Erhitzen von je 2 g i-Camphersulfonsäurebromid auf 150° (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 387). — Dicke Pyramiden (aus Aether). Schmelzp.: $92,7^\circ$. Weniger löslich (in Ligroïn) als d- π -Bromcampher.

Camphenonhydrobromid $\text{C}_7\text{H}_{13}\begin{matrix} \diagup \text{CBr} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} \text{CH}_2$. *B.* Bei 2tägigem Stehen von Camphenon mit einer Lösung von Bromwasserstoffgas in Eisessig (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 49). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114° . Sehr beständig gegen Säuren. Wird von alkoholischem Kali leicht in Camphenon und HBr gespalten. NH_3O erzeugt Camphenonoxim.

Dibromcampher $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}$ (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 205). a. α -Dibromcampher. *B.* Aus o-Bromcampher mit Brom (KACHLER, SPITZER) oder mit PBr_5 (SWARTS, *B.* 15, 1621). — *D.* Man erhitzt Monobromcampher mit (1 Mol.) Brom und etwas CHCl_3 am Rückflusskühler und lässt den erhaltenen Syrup längere Zeit stehen. Es scheidet sich α -Dibromcampher ab, den man aus Alkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 486). — Rhombische Krystalle (aus Ligroïn) (ZEPHAROVICH, *M.* 3, 231). Schmelzp.: 61° . Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich bei der Destillation für sich. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Ligroïn. 100 Thele. absoluter Alkohol lösen bei 20° 22 Thele. (SWARTS). Wird von Wasser bei 120° kaum angegriffen. Liefert, beim Kochen mit konc. Kallauge, Monobromcampher (R. SCHIFF, *B.* 14, 1379; ALVISI, *G.* 22 [1] 268). Auch Phenylhydrazin erzeugt Bromcampher, resp. dessen Phenylhydrazinderivat (ALVISI). Wird, in alkoholisch-ätherischer Lösung, von Natriumamalgam in Monobromcampher und endlich in Campher zurück verwandelt. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen; bei anhaltendem Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen concentrirter und rauchender Salpetersäure entstehen $\text{CHBr}(\text{NO}_2)_2$, Camphoronsäure $\text{C}_9\text{H}_2\text{O}_5$ und Oxycamphoronsäure $\text{C}_9\text{H}_2\text{O}_6$ (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 554). Rauchende Salpetersäure erzeugt einen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$. Höchst konc. HNO_3 erzeugt Dibromcampholid $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$. PCl_5 und PBr_5 wirken auf α -Dibromcampher nicht ein. Mit Natrium und CO_2 wird Camphocarbonsäure gebildet. Giebt mit Chloralhydrat eine teigige Verbindung (SWARTS, *B.* 15, 2135).

Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{O}_2$ (s. u.) mit Zinkstaub und NH_3 (FORSTER, *Proceed. chem. soc.* Nr. 146, 5). — Dünne, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 159° . Phenolartig. Liefert, mit Brom, wieder die Verbindung

$C_{10}H_{12}Br_2O_2$. Auf Zusatz von rauch. HNO_3 zur eisessigsäuren Lösung entsteht eine bei 125° schmelzende Verbindung $C_9H_{12}Br(NO_2)O$.

Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O_2$. Entsteht, neben wenig α -Bromcampher, beim Behandeln von α -Dibromcampher mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (FORSTER, *Proceed. chem. soc.* Nr. 146, 5). — Lange, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 152° . Indifferent. Mit Zinkstaub und NH_3 entsteht die Verbindung $C_{10}H_{13}BrO_2$.

b. β -Dibromcampher. *B.* Beim Erhitzen von *o*-Monobromcampher oder α -Dibromcampher mit überschüssigem Brom auf 120 – 125° (K., S.; vgl. SWARTS, *B.* 15, 1622). — *D.* Man erhitzt in Röhren von 75–80 cm Länge und 15–17 mm innerem Durchmesser ein Gemenge von 11 g Bromcampher und 12 g Brom 6–10 Stunden lang auf 110 – 120° . Der Röhreninhalt wird mit absolutem Alkohol und etwas Aether versetzt und der gefällte Niederschlag aus absolutem Alkohol umkrystallisiert (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 486). — Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol) (ZEMPAROVICH, *M.* 3, 231). Schmelzpz.: 115° . Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Essigäther und Ligroin, leichter in Aether. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° 3,75 Thle. (SWARTS). Wandelt sich, beim Erhitzen auf 120° , in einer Atmosphäre von HBr in α -Dibromcampher um (SWARTS, *B.* 15, 2135). Giebt mit Silberacetat AgBr. Wird von PCl_5 nicht angegriffen, auch nicht von Wasser bei 130° . Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, KBr und ein Oel, aber keinen Bromcampher. Mit Natrium und CO_2 entstehen Harze, aber keine Camphocarbonsäure. Giebt mit PBr_5 Tribromcampher. Rauchende Salpetersäure erzeugt Dibromnitrocampher. Mit Natriumamalgam werden Campher und wenig Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$ gebildet. Verbindet sich nicht mit Chloralhydrat. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Mit Phenylhydrazin entsteht das Derivat $C_{10}H_{14}(N_2H.C_6H_5)_2$.

c. α - π -Dibromcampher. *B.* Beim Erhitzen von Bromcamphersulfonsäurebromid auf 165° (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 391). — Stark glänzende, orthorhombische (*Soc.* 67, 392) Prismen (aus Essigäther); seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: 152 bis 153° . Für die Lösung von 0,98 g zu 25 ccm $CHCl_3$, $t = 13^\circ$, ist $[\alpha]_D = 98,85^\circ$. Bei der Reduktion entsteht d - π -Bromcampher. Beim Kochen mit konc. HNO_3 entstehen Dibromnitrocampher und Bromcamphersäure.

d. Camphenondibromid $C_7H_{10} \left\langle \begin{array}{c} CBr \\ CO \end{array} \right\rangle CHBr$. *B.* Aus Camphenon, gelöst in $CHCl_3$, und (2 At.) Brom (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 50). — Grofse Krystalle (aus Ligroin). Schmelzpz.: 58 – 59° . Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von alkoholischem Kali sofort in Bromcamphenon und HBr zerlegt.

Tribromcampher $C_{10}H_{13}Br_3O$. *B.* Beim Erhitzen von β -Dibromcampher mit PBr_5 , im Rohr, auf 100° (DE LA ROYÈRE, *Bl.* 38, 580). — Prismen. Gleich dem Monobromcampher. Schmelzpz.: 63 – 64° . Löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in kaltem. Löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Wird von nascerendem Wasserstoff in Campher zurück verwandelt.

Chlorbromcampher $C_{10}H_{14}ClBrO$. a. α -Derivat. *B.* Man erhitzt *o*-Chlorcampher mit (1 Mol.) Brom 5 Stunden lang, im Rohr, auf 100° , wäscht das Produkt mit warmem Wasser und dann mit warmem, etwas alkalihaltigem Wasser und hierauf mit kaltem Alkohol (von 80%). Das Ungelöste wird auf einige Stunden an die Sonne gestellt und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert (CAZENEUVE, *Bl.* 44, 116). — Nadeln oder rektanguläre Tafeln (aus Alkohol). Orthorhombische Prismen (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 164). Schmelzpz.: 98° . Für die Lösung in $HCCl_3$ ist $[\alpha]_D = +78^\circ$. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem und in Aether. Wird von alkoholischem Silberacetat bei 120° nicht angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$.

b. β -Derivat. *B.* Bei einstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100° , von *o*-Chlorcampher mit (1 Mol.) Brom (CAZENEUVE, *Bl.* 44, 118). — Trimetrische Krystalle (aus Aether). Schmelzpz.: $51,5^\circ$. $[\alpha]_D = +51^\circ$. In kaltem Alkohol leichter löslich als das α -Derivat. Sehr leicht löslich in Aether. Die Lösungen in Alkohol und besonders in Aether zersetzen sich theilweise beim Stehen an der Luft (Unterschied vom α -Derivat). Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Silbernitrat.

c. α - π -Chlorbromcampher. *B.* Beim Erhitzen von je 5 g Chlorcamphersulfonsäurebromid auf 150° (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 393). — Orthorhombische (*Soc.* 67, 394) Prismen (aus kaltem Essigäther). Schmelzpz.: 138 – $138,5^\circ$. Für die Lösung von 1,679 g zu 25 ccm $CHCl_3$, $t = 14^\circ$, ist $[\alpha]_D = 85,24^\circ$.

d. α - π -Bromchlorcampher. *B.* Beim Erhitzen von α -Bromcamphersulfonsäurechlorid (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 394). — Orthorhombische (*Soc.* 67, 397) Prismen (aus Essigäther). Schmelzpz.: 132 – 133° .

Jodcampher $C_{10}H_{15}JO$. *B.* Durch Behandeln von Natriumcampher mit Jod oder mit Jodyan (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879). — *D.* Man bereitet sich Natriumcampher durch Eintragen von 9 Thln. Natrium in eine Lösung von 100 Thln. Campher in 500 Thln. Toluol und gießt die Lösung von (1 Mol.) Jod in Benzol hinzu. Nach beendeter Reaktion wird die Benzollösung an der Luft verdunstet und der Rückstand vom ausgeschiedenen Campher abgesogen. Das ölige Filtrat entfärbt man durch Sodalösung, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird an der Luft verdunstet und dann durch Erwärmen auf höchstens 80–90° vom Campher befreit. Das rückständige Oel erstarrt in der Kälte. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Trimetrische Prismen. Schmelzp.: 43–44°. $[\alpha]_D^{20} = +160,42^\circ$. Entwickelt bei 150° Jod. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von $AgNO_2$ und wässriger Kalilauge nicht angegriffen. Beim Kochen mit concentrirtem, alkoholischem Kali scheint Oxycampher zu entstehen.

Nitrosocampher $C_{10}H_{15}NO_2$. a. Verbindung $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CH.NO} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 300 g Chlornitrocampher mit (1500 g) Alkohol und Kupferzink (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 558). Man kocht eine halbe Stunde lang, filtrirt und verdampft das Filtrat fast zur Trockne. — Blättchen (aus siedendem Alkohol). Zersetzt sich gegen 180°. Für eine 0,81 procentige Lösung in Benzol ist $[\alpha]_D^{20} = +195^\circ$. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Aminocampher. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen NH_3 und KNO_3 . Oxydirt sich schon an der Luft, unter Entwicklung von N_2O_4 , NO und CO_2 . Wirkt stark oxydirend auf organische Körper. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion.

b. Isonitrosocampher $C_{10}H_{14}(N.OH)O$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim allmählichen Versetzen eines gekühlten Gemisches von 102 g Campher, 550 ccm Aether und 15,2 g Natrium mit 78 g Isoamylnitrit (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 73). Man läßt einige Stunden stehen, versetzt dann mit Eiswasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus und säuert mit Essigsäure an. Man läßt ein Gemisch aus 100 g Camphocarbonsäure, 500 g Wasser und 45 g $NaNO_2$ (gelöst in wenig Wasser) 6 Stunden lang, unter Umschütteln, stehen und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus Wasser um (ODDO, *G.* 23 [1] 87). — Kleine, trimetrische (ARZRUNI, *A.* 274, 76) Prismen (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 153–154°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Alkalien und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird aus der Lösung in Natron durch CO_2 gefällt. Liefert, mit HNO_2 oder SO_2 , Campher-o-Chinon $C_{10}H_{14}O_2$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Camphersäureimid. Mit konc. HCl entstehen Campheramidsäure $C_{10}H_{17}NO_3$ und wenig Camphersäureimid. Hydroxylamin erzeugt 3 isomere Dioxime. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{10}H_{11}N_2O$. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Aminocampher. Beim Behandeln mit PCl_5 , PCl_3 oder Acetylchlorid (und dann mit Wasser) entsteht Cyanlauronsäure $CN.C_8H_{14}.CO_2H$. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° entsteht Camphenamidsäure.

Methyläther $C_{11}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{14}NO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 188–192° bei 90 mm (ODDO, *G.* 23 [1] 302).

Aethyläther $C_{12}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Seideglänzende Schuppen oder Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 72–73°; Siedep.: 204–212° bei 180 mm (ODDO). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Verbindung $C_{12}H_{15}NO_3$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von Isonitrosocampher mit Acetylchlorid (ODDO). — Mikroskopische Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 172°. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$.

Pernitrosocamphenon $C_{10}H_{14}N_2O_2$. *B.* Aus Camphennoxim und HNO_2 (ANGELI, RIMINI, *B.* 28, 1078). — Schmelzp.: 47°. Unlöslich in Alkalien und Säuren. Verbindet sich mit Brom zu Dibrompernitrosocampher $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2$.

Pernitrosocampher $C_{10}H_{16}(NO)_2$ — **Brompernitrosocampher** $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$ — **Dibrompernitrosocampher** $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2$ s. Campherimin $C_{10}H_{17}N$.

Nitrocampher $C_{10}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{15}(NO_2)O$. a. α -Derivat. *B.* Durch Reduktion von α -Chlornitrocampher (CAZENEUVE, *Bl.* 47, 920). — *D.* Man kocht 35 Minuten lang 300 g rohen Chlornitrocampher mit 1500 g Alkohol (von 93 %) und Kupferzink (dargestellt durch Uebergießen von 600 g granulirtem Zink mit 1 l einer 10 procentigen Kupfervitriollösung). Man gießt die alkoholische Lösung in Wasser (auf 1 Thl. Lösung 4 Thle. Wasser, das mit 50 mg Salzsäure angesäuert ist). Den Niederschlag löst man in Natronlauge, fällt die filtrirte mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Alko-

hol (von 93 %), dann aus Benzol um (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 242). Wird der durch HCl erhaltene Niederschlag abgepresst und mit kaltem Alkohol von 60 % gewaschen, so wird der β -Nitrocampher aufgelöst, und α -Nitrocampher bleibt zurück. — Monokline (MOREL, *Bl.* 47, 922) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 100—101°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Mol.-Verbrennungswärme = 1370,5 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 20, 7). Linksdrehend; für eine alkoholische Lösung von 3,33 % ist $[\alpha]_D = -7,5^\circ$; für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei 0,76 % $[\alpha]_D = -140^\circ$; bei 5,206 % $[\alpha]_D = -102^\circ$; bei 19,978 % $[\alpha]_D = -98^\circ$ (CAZENEUVE; PESCIETTA, *G.* 25 [2] 418). Die alkoholische Lösung des Natriumsalzes wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, unter Bildung von NH_3 und HNO_3 . Löst sich in Salpeterschwefelsäure unter Bildung von Camphersäure. Auch beim Kochen mit Alkohol und Zink entsteht Campher-säure. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge. — Reagirt sauer; zerlegt Carbonate. Verbindet sich mit Basen und Alkoholen. Liefert mit Phenylhydrazin das Campherhydrazon $C_{16}H_{22}N_2$. — $C_{10}H_{15}NO_3 \cdot HCl$. Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 127 bis 128° unter Zersetzung (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 243). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen mit konc. Salzsäure, in das isomere Camphonitrophenol um. Liefert mit Alkohol den polymeren Körper Tricamphonitrophenol ($C_{10}H_{15}NO_3$) + $3H_2O$.

Salze: CAZENEUVE, *Bl.* 49, 92. — $Na.C_{10}H_{14}NO_3$. Krystallbüschel (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $[\alpha]_D = +298^\circ$. — K.Ä. Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.A_2$. Kleine Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Zn.A_2 + H_2O$. D. Man kocht Chlornitrocampher mit Alkohol und gekörntem Zink, das mit gefälltem Kupfer bedeckt ist. — Orthorhombische Tafeln (aus Alkohol von 93 %). Sehr wenig löslich in Wasser und Aether. $[\alpha]_D = +275^\circ$. — $Pb.A_2 + H_2O$. Seideglänzende Nadelchen (aus Alkohol). — $Cu.A_2 + H_2O$. Kleine, grüne Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Ag.A$. Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol.

b. β -Derivat. B. Beim Vermischen von Bromnitrocampher mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln desselben, in ätherischer Lösung, mit Zink und Schwefelsäure (R. SCHIFF, *B.* 13, 1403). Durch Reduktion von β -Chlornitrocampher (CAZENEUVE, *Bl.* 47, 925). Wird leichter rein erhalten durch längeres Kochen von α -Chlornitrocampher (1 Thl.) mit 20 Thln. Toluol und (2 At.) Natrium (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 2, 707). Man zerlegt das gefüllte Natriumsalz durch HCl. — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Mol.-Verbrennungswärme = 1332,8 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6], 29, 9). Löst sich in wässrigem Alkohol (Unterschied vom α -Derivat). Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend (bei 3,33 % ist $[\alpha]_D = +7,5^\circ$), die Lösung in Benzol linksdrehend (bei 3,33 % ist $[\alpha]_D = -75^\circ$). Die alkoholische Lösung des Natriumsalzes wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Sehr unbeständig; wird durch kochende Alkalien zerstört. Koncentrische Kalilauge erzeugt Kaliumnitrit. Giebt die Nitrosreaktion. Liefert, beim Erhitzen mit Salpetersäure, Camphersäure. Zerfällt, beim Erhitzen im Wasserdampfströme, in Camphersäure, resp. deren Anhydrid und NH_3 . Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosderivat. Wird von Natriumamalgam zu Aminocampher reducirt. Wird durch Natrium und Alkohol in α -Nitrocampher umgewandelt (TARUOI, *G.* 24 [1] 529). Verbindet sich mit Basen; die Salze sind viel löslicher als jene des α -Derivates.

Camphonitrosophenol $C_{10}H_{15}NO_3 + H_2O = C_8H_{14} \begin{matrix} < C.NO_2 \\ < C.OH \end{matrix} + H_2O$. B. Bei $\frac{1}{2}$ stün-

digem Kochen von (1 Thl.) α -Nitrocampher mit (10 Thln.) konc. Salzsäure (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 417). Man verdünnt mit dem dreifachen Volum Wasser, filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um. — Trimetrische (MOREL, *Bl.* [3] 1, 419) Prismen (aus Alkohol). Erweicht bei 60° und schmilzt bei 70°. Wird schon bei 30° wasserfrei und schmilzt dann bei 220°. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 5,1 Thl., bei 15,5 Thln. 6,45 Thle., bei 31° 10,41 Thle. Mischbar mit heissem Wasser. Für eine Lösung von 1,9 % in absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = +10^\circ$. Liefert ein Acetylderivat. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Liefert, beim Kochen mit konc. Kalilauge oder beim Behandeln mit Natriumamalgam, Tricamphonitrophenol. $FeCl_3$ bewirkt eine Rothfärbung. Reagirt sauer. Die Salze sind meist in Wasser löslich und schwach rechtsdrehend. — $Na.C_{10}H_{14}NO_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus heissem Alkohol) (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 424). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $Ca(C_{10}H_{14}NO_3)_2$ (bei 100°). Niederschlag.

Aethyläther $C_{12}H_{19}NO_3 = C_{10}H_{14}NO_3 \cdot C_2H_5$. Bei dreistündigem Erhitzen auf 120° von trockenem Natriumcamphonitrophenol mit C_2H_5J (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 469). — Große Prismen (aus siedendem Alkohol von 63 %). Schmelzp.: 54°. Nicht destillirbar. Schwach rechtsdrehend.

Phosphat $(C_{10}H_{14}NO_2)_3PO_4$. *B.* Beim Kochen von Camphonitrophenol mit PCl_3 (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 469). — Amorph. Zersetzt sich, in der Hitze, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol u. s. w.

Acetat $C_{12}H_{17}NO_4 = C_{10}H_{14}NO_3 \cdot C_2H_5O$. *B.* Aus Camphonitrophenol und überschüssigem Acetylchlorid (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 468). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 115° . Siedet, unter Zersetzung, bei 150° . Für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = +4,25^\circ$.

Benzoat $C_{17}H_{19}NO_4 = C_{10}H_{14}NO_3 \cdot C_7H_5O$. Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 131° (CAZENEUVE). Unzersetzbar flüchtig. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Phtalat $C_{25}H_{33}N_2O_8 = (C_{10}H_{14}NO_3)_2 \cdot C_5H_4O_2$. Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 275° (CAZENEUVE). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Tricamphonitrophenol $(C_{10}H_{15}NO_3)_3 + 3H_2O$. *B.* Bei kurzem Kochen von (1 Thl.) α -Nitrocampherhydrochlorid mit (5 Thln.) Alkohol (von 60%) und (1 ccm) Salzsäure (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 244). Man verdünnt mit dem dreifachen Volum Wasser und entfernt aus der filtrirten Lösung, durch Silberoxyd, die überschüssige Salzsäure. Die Flüssigkeit wird im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet. Entsteht beim Kochen des isomeren Camphonitrophenols mit Kalilauge oder beim Behandeln desselben mit Natriumamalgam (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 422). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 75° . Verliert, im Vakuum über Vitriolöl, 3 Mol. Wasser und schmilzt dann bei 98° . Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Liefert ein Acetylderivat. Die Lösung in wässrigem Alkohol wird durch $FeCl_3$ blutroth gefärbt; in Gegenwart von etwas Säure bewirkt $FeCl_3$ eine violette rothe Färbung. — $BaH(C_{10}H_{14}NO_3)_3 + 3H_2O$. Niederschlag.

Chlornitrocampher $C_{10}H_{14}Cl(NO_2)$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen, neben etwas Camphersäure, beim Erwärmen von *o*-Chlorcampher mit sehr concentrirter Salpetersäure (R. SCHIFF, PULITZ, *B.* 16, 888). Man destillirt das Produkt mit Wasser und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, wobei α -Chlornitrocampher zurück bleibt. Zink-Kupfer, in Gegenwart von Alkohol, führt die beiden Chlornitrocampher in Nitrocampher und in zwei isomere Nitrocampher über.

a. α -Derivat. Entsteht auch, neben β -Chlornitrocampher, bei raschem Einkochen von 200 g β -Chlorcampher mit 800 g rauchender Salpetersäure, bis das Totalgewicht der Lösung 400 g beträgt (CAZENEUVE, *Bl.* 39, 504). Man fällt mit Wasser, behandelt den mit NH_3 gewaschenen Niederschlag mit kaltem Alkohol von 80% und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol (von 93%) um (C., *Bl.* 47, 926). — Kleine, orthorhombische Prismen (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 164). Schmelzpt.: 95° . $[\alpha]_j = -62^\circ$. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Toluol und Natrium, β -Nitrocampher. Giebt die Nitrosoreaktion. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Kaliumnitrit. Beim Erhitzen, für sich, entsteht wenig Campherechinon.

b. β -Derivat. Mikroskopische, baumförmige Gebilde (aus Alkohol von 93%); erweicht bei 91° und schmilzt bei 95° (CAZENEUVE, *Bl.* 49, 427). Schmelzpt.: 110° (SCH., P.). Zersetzt sich unterhalb 200° (CAZENEUVE, *Bl.* 41, 286). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether u. s. w. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Wird schon durch kalte Alkalien zersetzt, unter Bildung von Nitrocampher (SCH., P.).

Beim Einleiten von Chlor in eine kalische Lösung von Nitrocampher scheidet sich der Körper $C_{30}H_{43}Cl_2N_3O_{11}$ aus (R. SCHIFF, *G.* 11, 26). Derselbe krystallisirt aus wässrigem Alkohol, schmilzt bei 110° und löst sich nicht in Säuren und Alkalien.

Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes von Nitrocampher entsteht ein Niederschlag $C_{30}H_{43}Br_2N_3O_{11}$ der aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt und bei $94-95^\circ$ schmilzt (R. SCHIFF, *G.* 11, 22). Derselbe ist in Säuren und Alkalien unlöslich, löst sich aber ziemlich leicht in heißem Alkohol. Wird von wässrigen Alkalien, beim Kochen, nicht verändert; beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Nitrocampher. Erhitzt man eine Lösung des Körpers in Toluol mit Natrium, so werden Nitrocampher und Bromnitrocampher gebildet.

Bromnitrocampher $C_{10}H_{14}BrNO_3 = C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$. a. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben Camphersäure, beim Erwärmen von Bromcampher mit Salpetersäure (R. SCHIFF, *B.* 13, 1402; CAZENEUVE, *Bl.* 42, 69). — Orthorhombische Prismen (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 165). Schmelzpt.: $104-105^\circ$. $[\alpha]_j = -27^\circ$ (C.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Alkalien und Säuren. Entwickelt, beim Erhitzen für sich oder mit Vitriolöl, Brom und salpetrige Dämpfe. Wird von Reduktionsmitteln, auch durch alkoholische Kalilauge, und zunächst in Nitrocampher übergeführt.

b. α -Brom- α -Nitrocampher. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. $\alpha\alpha$ -Dibrom- α -Nitrocampher, gelöst in 5 Thln. Methylalkohol, mit 2 Mol. wässriger Kalilauge

(LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 309). Man fällt die filtrirte Lösung durch verd. H_2SO_4 . — Krystallisirt aus Alkohol, Essigäther, Aceton oder verd. Essigsäure, in orthorhombischen, langen Nadeln, die bei 126° schmelzen. Aus einer kalten Lösung in 1 Vol. $CHCl_3$ + 1 Vol. Essigäther schiefsen tetragonale (*Soc.* 69, 311) Pyramiden an, die (im unverletzten Zustande) bei 108° schmelzen, nach dem Erstarren aber bei 126° . Aus einer kalten Lösung in $CHCl_3$ werden orthorhombische (*Soc.* 69, 312) Tafeln erhalten, die (nicht zerrieben) bei 142° und, nach dem Erstarren, bei 126° schmelzen. Für eine Lösung von 1,731 g in 25 cem $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 33^\circ$. Beim Kochen mit conc. HNO_3 entsteht π -Bromcamphersäure (Schmelzp.: 217°). Wird, durch Erwärmen mit conc. HCl , in π -Brom- α -Isonitrocampher umgewandelt. Natriumamalgam reducirt zu Bromaminocampher; mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Aminocampher. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Kräftige Säure. — $K_2C_{10}H_{13}BrNO_3 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser.

c. π -Brom- α -Isonitrocampher. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. π -Brom- α -Nitrocampher mit 5 Thln. conc. HCl (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 318). — Krystallisirt, aus Wasser, in wasserhaltigen Blättchen, die bei 109 — 112° schmelzen. Der wasserfreie Bromnitrocampher krystallisirt, aus $CHCl_3$, in Nadeln oder orthorhombischen Tafeln, die bei 137 — 138° schmelzen. Viel löslicher in Wasser, als der isomere Bromnitrocampher. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Essigäther, unlöslich in Ligroin. Für die Lösung von 1,796 g in 25 cem $CHCl_3$ ist bei 18° $[\alpha]_D = 52,7^\circ$. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht π -Bromcamphersäure. Liefert ein Acetylderivat. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Bromaminocampher. — Kräftige Säure. — $K_2C_{10}H_{13}BrNO_3$. Nadeln. Außerst löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{12}H_{16}BrNO_4 = C_{10}H_{13}BrNO_3.C_2H_3O$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen von π -Brom- α -Isonitrocampher mit Acetylchlorid (LAPWORTH, KIPPING). — Längliche, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol).

Dibromnitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2NO_3 = C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$. a. β -Derivat. *B.* Bei längerem Kochen von α -Dibromcampher mit rauchender Salpetersäure (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 218; 4, 566). — Nadeln oder trimetrische Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Zinn und Eisessig zu Aminocampher reducirt.

b. $\alpha\pi$ -Dibrom- α -Nitrocampher. *B.* Beim Kochen von 40 g $\alpha\pi$ -Dibromcampher mit 300 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42), 90 cem H_2O und etwas Essigsäure (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 308). Das Produkt wird auf Thon gestrichen und in Ligroin gelöst. — Lange, flache Nadeln (aus kaltem Ligroin). Schmelzp.: 54° . Leicht löslich in Ligroin, äußerst leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht π -Bromnitrocampher. Wird von Aluminiumamalgam kaum angegriffen.

Aminocampher $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{15}(NH_2)O$. a. β -Derivat. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von β -Nitrocampher in Kalilauge mit Natriumamalgam (R. SCHIFF, *B.* 13, 1404). Beim Behandeln von Dibromnitrocampher mit Zinn und Eisessig (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 567). — Wachsartig. Riecht durchdringend. Siedet unzersetzt bei $246,4^\circ$. Reducirt FEHLING'sche Lösung, Silber- und Quecksilbersalze, ganz wie Hydroxylamin. Liefert, mit salpetriger Säure, Oxycampher. Zersetzt sich langsam unter Entbindung von NH_3 . Beim Destilliren des salzsauren Salzes mit Wasser entstehen die Körper $C_{20}H_{31}NO_2$ und $C_{10}H_{15}N$. Starke Base. Bläut Lackmus. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_6$. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Derselbe (?) Aminocampher entsteht bei allmählichem Eintragen von 18 g Zinkstaub in ein Gemisch aus 9 g Isonitrosocampher, 50 cem Eisessig und 100 cem Wasser (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 90). Man erwärmt schließlic 1—2 Stunden lang, übersättigt die abgegossene Lösung mit Natron, schüttelt mit Aether aus und fällt aus der ätherischen Lösung, durch CO_2 , das Carbonat (RUBE, *B.* 28, 777). — Paraffinartig. Siedep.: 243 — 245° . Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zieht CO_2 an. Beim Versetzen von salzsaurem Aminocampher mit $NaNO_2$ und einigen Tropfen verd. H_2SO_4 entsteht Diazocampher $C_{10}H_{14}N_2O$, der (aus Ligroin) in großen, orangerothen Krystallen anschießt bei 75° schmilzt (ANGELI, *G.* 23 [2] 351; 24 [2] 318). Diazocampher verbindet sich mit $KHSO_3$ zu dem Salze $C_{10}H_{15}N_2SO_4.K$ (siehe S. 496). Beim Erhitzen von Diazocampher entstehen:

Camphenon und Azocamphanon $C_{20}H_{28}N_2O_2 = C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{c} C:N:N:C \\ CO \quad CO \end{array} \right\rangle C_8H_{14} (?)$ [Schuppen (aus Benzol); schmilzt gegen 222°] (*A.*, *G.* 24 [2] 47, 319). Das Azocamphanon zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 , in N_2H_4 und Campherchinon $C_{10}H_{14}O_2$. Das Phenylhydrazid $C_{20}H_{28}N_2(N_2H.C_6H_5)_2$ des Azocamphanons krystallisirt (aus Alkohol) in glän-

zenden, gelben Blättchen und schmilzt bei 216°. — $C_{10}H_{17}NO \cdot HCl$. Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 223–225°, unter Bräunung. — $(C_{10}H_{17}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). — $C_{10}H_{17}NO \cdot HNO_2$. Krystallinisch.

Verbindung $C_{10}H_{15}N_2SO_4 \cdot K + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von 1 g Diazocampher mit 2,5 g einer 40procentigen Lösung von $KHSO_5$ auf 80° (RIMINI, *G.* 26 [2] 291). Man wäscht das Produkt mit Aether, löst es dann in Wasser und fällt durch Alkohol. — Schuppen, sehr leicht löslich in Wasser. Beim Aufkochen mit HCl entsteht Azocamphanon. Beim Erhitzen mit konc. HCl im Dampfströme wird Campherchinon gebildet.

Formylaminocampher $C_{11}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von Aminocampher mit Ameisensäure (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 93). — Schmelzp.: 76–77°.

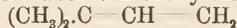
Acetylaminocampher $C_{12}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{15}O \cdot NH \cdot C_2H_3O$. Blättchen. Schmelzp.: 108° (CL., M.).

Aminocampherharnstoff $C_{11}H_{18}N_2O_2 = C_8H_{14} \begin{matrix} \langle CO \\ \backslash \\ \dot{C}H \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen der filtrirten Lösung von 10 g Aminocamphercarbonat in 150 ccm HCl (von 2%) mit 10 Thln. $KCNO$ (RUPE, *B.* 28, 778). Man lässt 1 Tag lang stehen. — Glänzende, lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol u. s. w. Mit $ZnCl_2$, Vitriolöl u. s. w. entsteht Campherimidazol $C_{11}H_{17}N_2O$.

Campherimidazol $C_{11}H_{16}N_2O = C_8H_{14} \begin{matrix} \langle C \cdot NH \\ \backslash \\ \dot{C} \cdot NH \end{matrix} \rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen auf 100° einer kalt bereiteten Lösung von Aminocampherharnstoff in Vitriolöl (RUPE, *B.* 28, 878). Beim Erhitzen bis auf 170° eines innigen Gemenges von (1 Thl.) Aminocampherharnstoff mit 2–3 Thln. geschmolzenen $ZnCl_2$ (R.). — Nadelchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt oberhalb 320°. Unlöslich in Wasser.

Benzoylaminocampher $C_{17}H_{21}NO_2 = C_{10}H_{16}O \cdot NH \cdot C_7H_5O$. Schmelzp.: 140° (CL., M.).

b. o-Aminocampher. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei 24stündigem Erhitzen auf 180° von 5 g o-Chlorcampher mit 20 g gesättigtem, wässrigem NH_3 (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 2, 715). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt gegen 180°. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit HCl , wird aber von Acetylchlorid nicht angegriffen.



b. Isoaminocampher $\begin{matrix} | \\ \dot{C}H_2 \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot \dot{C}(NH_2) \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von α - oder

β -Campholensäurenitril $C_9H_{15} \cdot CN$ mit konc. H_2SO_4 oder HJ (TIEMANN, *B.* 28, 1082). Ist das Endprodukt der Einwirkung von konc. Mineralsäuren auf das Amid oder Nitril der α - oder β -Campholensäure (TIEMANN, *B.* 28, 2168). — Widelich riechendes Oel, das, bei Luftabschluss, wie auch im Kältegemisch, krystallinisch erstarrt und bei 39° schmilzt. Siedep.: 254–256°; 152° bei 65 mm. Inaktiv. Geht, durch Erwärmen mit HCl , wie auch beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Wasser, in das isomere β -Campholensäureamid über. Beim Stehen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes entsteht das Anhydrid $C_{10}H_{16}O_2$ der Säure $C_{10}H_{16}O_3$.

π -Bromaminocampher $C_{10}H_{16}BrNO = NH_2 \cdot C_{10}H_{14}BrO$. a. α -Derivat. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von π -Brom- α -Nitrocampher in verd. Natronlauge mit Natriumamalgam (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 316). — GroÙe, durchsichtige, monokline Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 159°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol. — $C_{10}H_{16}BrNO \cdot HCl$. Glänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 220°. — Das Platindoppelsalz schmilzt bei 220°, unter Zersetzung. — Das Oxalat schmilzt bei 200–201°; das Acetylderivat bei 167–168°.

b. π -Brom- α -Isoaminocampher. *B.* Beim Behandeln von π -Brom- α -Isonitrocampher mit Zinkstaub und Essigsäure (L., K., *Soc.* 69, 321). — $C_{10}H_{16}BrNO \cdot HCl$. Lange Nadeln. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 238–239°, unter Zersetzung. — Das Platindoppelsalz schmilzt bei 220–230°, unter Zersetzung.

Camphimid $C_{10}H_{15}N$. *D.* Man destillirt salzsauren β -Aminocampher mit Wasser, solange noch gelbe Nadeln von Dicamphorilimid übergehen. Aus dem Rückstand scheidet Kalilauge Camphimid ab (R. SCHIFF, *B.* 13, 1406). — Fest. Riecht coniinartig; giebt mit HNO_2 Diazocampher. — $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Diazocampher $C_{10}H_{14}N_2O$. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Camphimid mit KNO_2 bei 0° (R. SCHIFF, *B.* 14, 1375). — GroÙe, gelbe Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 73–74°. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Aminocampher reducirt. Zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Dehydrocampher.

Dehydrocampher $C_{10}H_{14}O$. *B.* Beim Erhitzen von Diazocampher auf 140° (R. SCHIFF, *B.* 14, 1376). $C_{10}H_{14}N_2O = C_{10}H_{14}O + N_2$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 160°. Riecht

wie Campher. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. PCl_5 wirkt in der Wärme ein, ohne HCl zu entwickeln.

Dicamphorilimid $C_{20}H_{31}NO_2$. *D.* Siehe Camphimid (SCHIFF). — Gelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 160° . Unlöslich in Säuren.

Cyancampher $C_{10}H_{15}(CN)O$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Cyangas in frisch bereiteten Natriumcampher (mit Campher, Toluol und Natrium), wie bei Jodcampher (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879). Die Toluolschicht wird abgehoben, mit Wasser gewaschen und dann wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Man neutralisirt die alkalische Lösung mit HCl und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus Aether um. Beim Erwärmen von Oxymethylenampher mit Natronlauge und $NH_3O.HCl$ (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 281, 351). Man destillirt, im Dampfstrom, den Cyancampher ab. — Große, zugespitzte, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: $127-128^\circ$. Verflüchtigt sich theilweise schon bei 100° . Siedet, unter Zersetzung, bei 250° . Molek.-Verbrennungswärme = $1496,3$ Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 20, 12). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +44^\circ 41'$. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und in Natronlauge. Im trockenem Zustande beständig; die alkoholische Lösung zersetzt sich bei mehrtägigem Stehen. Natrium greift eine Lösung von Cyancampher in Benzol nicht an. Eine eisessigsäure Lösung wird durch Zn oder Sn nicht verändert. Brom erzeugt Bromcyancampher. Lässt sich der Natronlösung durch Aether entziehen. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3 und Oxycamphocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$. Wird von Oxydationsmitteln in HCN und Camphersäure übergeführt (H., *J.*, 1881, 327). Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° , in Campher, NH_4Cl und CO_2 . Beim Kochen mit Alkohol entstehen HCN und Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Cyancampher entsteht Camphocarbonsäureester. Verbindet sich, in Gegenwart von etwas Natrium, direkt mit (1 Mol.) Alkoholen (oder Phenolen) zu Estern der Cyancampholsäure. $C_{10}H_{15}(CN)O + C_6H_5.OH = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO_2.C_6H_5$. — $Na.C_{11}H_{14}NO$. Feine Nadeln, erhalten durch Auflösen von Cyancampher in warmer, concentrirter Natronlauge (HALLER, *J.* 1886, 541). — $K.C_{11}H_{14}NO$. Blättchen. Giebt an Wasser alles Kali ab (H.).

Methylderivat $C_{12}H_{19}NO_2 = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO_2.CH_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 4,5 g Cyancampher mit 20 cc Holzgeist und 0,1 g Natrium auf 100° (HALLER, *B.* 22 [2] 576). — Schmelzp.: $76-77^\circ$.

Aethylderivat $C_{13}H_{21}NO_2$. Prismen. Schmelzp.: $57-58^\circ$ (HALLER). $[\alpha]_D = 57,7^\circ$. Beim Behandeln mit HCl oder Kalilauge entsteht Oxycamphocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$.

Propylderivat $C_{14}H_{23}NO_2$. Flüssig (HALLER).

Bromcyancampher $C_{10}H_{14}Br(CN)O$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Cyancampher in CS_2 mit (1 Mol.) Brom (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879). Man erwärmt das Gemisch, verdunstet dann den Schwefelkohlenstoff und löst den zerriebenen Rückstand in Alkohol, unter Zusatz von Sodalösung. Man füllt die Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Prismen. Schmelzp.: 75° . Unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether und CS_2 leichter löslich als Cyancampher. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge.

Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$. a. β -Oxycampher. *B.* Entsteht, neben viel Camphersäure, beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von β -Aminocampher (R. SCHIFF, *B.* 13, 1404). — Krystalle. Schmelzp.: $154-155^\circ$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

b. Aus Camphen ($C_{10}H_{16}$)_x. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Oxydation von Camphen (aus Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ dargestellt) mit Chromsäuregemisch (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 358). — Nadeln. Schmelzp.: $59-61^\circ$. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol; löslich in kochendem Barytwasser.

c. Campherol s. Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ Bd. I, S. 866.

d. Oxyisocampher aus Borneol. *B.* Das Acetat entsteht beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Borneolacetat in 4 Thln. Eisessig mit einer Lösung von (4 Mol.) CrO_3 in (4 Thln.) Eisessig (SCHRÖTTER, *M.* 2, 226). Das Acetat wird mit Kalilauge verseift. — Gelbliche, krystallinische Masse. Riecht vanilleähnlich. Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei $248-249^\circ$. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Wird von Salpetersäure zu Camphonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ oxydirt. Liefert mit PCl_5 ein dickflüssiges Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$.

Acetat $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{15}O.C_2H_3O_2$. Prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 69° ; Siedep.: $273,5^\circ$ (kor.) (SCHRÖTTER). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Thiocampher $C_{10}H_{16}S$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Campher mit alkoholischem Schwefelammonium auf 130° (SCHLEBUSCH, *B.* 3, 593). — Dem Salmiak ähnliche Krystalle (aus Alkohol). Destillirt, zum Theil unzersetzt, gegen 220° .

Sulfonsäuren des Camphers. Camphersulfonsäure $C_{10}H_{16}SO_4 = C_{10}H_{15}O.SO_3H$. *B.* Man mischt je 50 g Campher mit 100 g rauch. Schwefelsäure (mit $15\frac{0}{10}$ SO_3) und gießt nach 20 Sek. auf Eis (KIPPING, POPE, *Soc.* 63, 573). Man neutralisirt mit Kalk, zerlegt das Kalksalz durch Soda und dampft ein. Je 100 g des bei 120° getrockneten Natriumsalzes werden mit 100 g PCl_5 versetzt und nach $\frac{1}{2}$ Stunde in Eiswasser gegossen. Man nimmt das gefällte Chlorid in Aether auf, entwässert die (mit Wasser gewaschene) Aetherlösung durch $CaCl_2$ und verdunstet sie dann. Den Rückstand lässt man, im Excicator, über KHO und Vitriolöl stehen, streicht die sich ausscheidende Krystallmasse auf Thon und kocht sie wiederholt mit kleinen Mengen Ligroin aus. Die mittleren Auszüge liefern, beim Erkalten, Krystalle des Chlorids, die man, fraktionirt, aus Essigäther umkrystallisirt. Man kocht 1 Thl. des Chlorids mit 2 Thln. Wasser und verdunstet die Lösung, mehrere Male, nach vorherigem Zusatz von Alkohol. — Zerfließliche Blättchen. Schmelzpt.: $56-58^{\circ}$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Natriumsalz entstehen das entsprechende Säurechlorid und zwei isomere Chlorcamphersulfonsäurechloride. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Chlorid $C_{10}H_{15}SO_3.Cl$. *D.* Man trägt allmählich 36 g PCl_5 in 50 g des Ammoniaksalzes ein (K., P., *Soc.* 67, 357). Durch fraktionirtes Krystallisiren aus Essigäther lässt sich das rohe Chlorid in ein inaktives, ein rechts- und ein linksdrehendes Chlorid zerlegen (K., P., *Soc.* 63, 564). Leichter erhält man das d-Chlorid durch Behandeln von bromcamphersulfonsaurem Ammoniak mit Zinkstaub und verd. NH_3 und Zerlegen des erhaltenen (rohen) Salzes mit PCl_5 (K., P., *Soc.* 67, 358). — Das d-Chlorid bildet orthorhombische (*Soc.* 63, 566), tetraederartige Krystalle. Schmelzpt.: $137,5^{\circ}$. Für die Lösung von 1,337 g in 25 cem $CHCl_3$ ist bei 14° $[\alpha]_D = 128,7^{\circ}$. Fast unlöslich in kaltem Ligroin, sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Bromid $C_{10}H_{15}SO_3.Br$. Durch Behandeln des Ammoniaksalzes mit PBr_5 entsteht in aktives Bromid (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 359). Dasselbe zerfällt bei 145° in SO_2 und Bromcampher. Es löst sich schwer in kochendem Ligroin.

Das d-Bromid erhält man durch Behandeln des Ammoniaksalzes (dargestellt aus bromcamphersulfonsaurem Ammoniak mit Zinkstaub und NH_3) mit PBr_5 (K., P.). Orthorhombische (*Soc.* 67, 366) Tetraeder und Oktaeder (aus Essigäther). Schmilzt bei 144 bis 145° , dabei in SO_2 und Bromcampher zerfallend. Schwer löslich in kochendem Ligroin. Für die Lösung von 1,882 g zu 25 cem $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 145^{\circ}$ bei 12° .

Amid $C_{10}H_{17}NSO_3 = C_{10}H_{15}O.SO_2.NH_2$. a. Aktives. *B.* Aus dem + Chlorid und NH_3 (KIPPING, POPE, *Soc.* 63, 567). Entsteht auch aus bromcamphersulfonsaurem Ammoniak mit Zinkstaub und NH_3 (K., P., *Proc. chem. soc.* Nr. 141, 165). — Tetragonale (*Soc.* 63, 569) Tafeln (aus Essigäther). Schmelzpt.: $135-137,5^{\circ}$. Für die Lösung von 0,563 g in 25 cem Alkohol ist bei 13° $[\alpha]_D = 93,6^{\circ}$.

b. Inaktives. Monokline (*Soc.* 63, 572) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $133,5$ bis $136,5^{\circ}$ (K., P.). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

β -Chlorcamphersulfonsäure $C_{10}H_{15}ClSO_4$. *B.* Aus 1 Thl. β -Chlorcampher und 5 Thln. rauch. Schwefelsäure (mit $10\frac{0}{10}$ SO_3) (KIPPING, POPE, *Soc.* 63, 593). Man bereitet zunächst das Chlorid dieser Säure. — Tafeln. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $NH_4.\bar{A}$. Monokline (*Soc.* 63, 602) Prismen oder Nadeln. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$.

Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2SO_3 = C_{10}H_{14}ClO.SO_2Cl$. Orthorhombische (*Soc.* 63, 596) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzpt.: $123-124^{\circ}$ (K., P.). Schwer löslich in kochendem Ligroin.

Bromid $C_{10}H_{14}ClO.SO_2.Br$. *B.* Aus dem Ammoniaksalz und PBr_5 (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 369). — Lange Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt gegen 145° . Für die Lösung von 2,102 g zu 25 cem $CHCl_3$ und $t = 12^{\circ}$ ist $[\alpha]_D = 129,8^{\circ}$.

Amid $C_{10}H_{16}ClNSO_3 = C_{10}H_{14}ClO.SO_2.NH_2$. Hexagonale (*Soc.* 63, 599) Krystalle (aus kaltem Alkohol). Schmelzpt.: $149,5-150,5^{\circ}$ (K., P.). Unlöslich in Ligroin.

o-Bromcamphersulfonsäure $C_{10}H_{16}BrSO_4$. *B.* Aus o-Bromcampher- und rauch. Schwefelsäure (KIPPING, POPE, *Soc.* 63, 577; vgl. MARSH, COUSINS, *Soc.* 59, 770). — *D.* Man erhitzt 12 Stunden lang, auf dem Wasserbade, 100 g Bromcampher mit 200 g $CHCl_3$ und 175 g SO_2HCl , gießt dann in Wasser und sättigt die wässrige Schicht mit $CaCO_3$ (K., P., *Soc.* 67, 356). — Tetragonale (*Soc.* 63, 585) Pyramiden. Die entwässerte Säure schmilzt bei $195-196^{\circ}$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Opt.-Drehungs-

vermögen und elektrische Leitfähigkeit der Säure und Salze: WALDEN, *Ph. Ch.* 15, 199. Bei mehrstündigem Kochen des Ammoniaksalzes mit mäßig konc. HNO_3 entstehen: 1) eine kleine Menge eines Anhydrides $C_{10}H_{12}Br_2SO_4$ (feine Prismen [aus Essigsäure], Schmelzp.: 188—189°; unlöslich in Wasser und kalter Sodalösung); — 2) eine Säure $C_{10}H_{14}Br_2SO_4 + xH_2O$ (schmilzt bei 128—133° und, wasserfrei, bei 156—158°, unter Gasentwicklung, leicht löslich in Wasser); — 3) Sulfoamphersäure (LAPWORTH, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* Nr. 163, S. 77). — $NH_4\bar{A}$. Monokline (*Soc.* 63, 589) Prismcn. — $Li\bar{A} + 2H_2O$. Nadelchen. — $Na\bar{A} + 5H_2O$. Große Tafeln. — $K\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. — $Ba\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$.

Chlorid $C_{10}H_{14}BrO\cdot SO_2Cl$. Orthorhombische (*Soc.* 63, 579) Oktaeder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 136—137° (K., P.). Sehr schwer löslich in Ligroin. $[\alpha]_D = 131^\circ$.

Bromid $C_{10}H_{14}BrO\cdot SO_2Br$. *D.* Aus dem Ammoniaksalz und PBr_5 (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 367). — Pyramiden (aus Essigäther). Schmilzt gegen 145°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Essigäther, schwer in Ligroin. Für die Lösung von 2,922 g zu 25 ccm $CHCl_3$ und $t = 12^\circ$ ist $[\alpha]_D = 143^\circ$.

Amid $C_{10}H_{16}Br\cdot NSO_3 = C_{10}H_{14}BrO\cdot SO_2\cdot NH_2$. Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145° (KIPPING, POPE). $[\alpha]_D = 112,4^\circ$. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Spaltungsprodukte des Chlorcamphers durch Schwefelsäure. Amethylcamphophenolsulfon $C_9H_{14}SO_5 = C_3H_7\cdot CH \begin{matrix} \swarrow CH_2\cdot C(OH)\cdot SO_2 \\ \searrow CH_2\cdot CO\cdot C.OH \end{matrix}$ (?). *B.* Man erwärmt

1 Thl. β -Chlorcampher mit 6 Thln. Vitriolöl 30 Stunden lang auf 55°, entfernt dann durch einen Luftstrom die absorbierte SO_2 und HCl und gießt die Lösung allmählich in die vierfache Menge Wasser. Die abfiltrirte saure Flüssigkeit wird, in der Wärme, mit $BaCO_3$ neutralisirt und eingengt. Die ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man aus Alkohol (von 60°) um, wobei das Salz der Amethylcamphophenolsulfonsäure gelöst bleibt (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 4, 715). — Schuppen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 . Unschmelzbar. $FeCl_3$ bewirkt eine blaue Färbung. Liefert mit Barytwasser einen Niederschlag $Ba\cdot C_{19}H_{19}SO_5$. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein Monoacetylderivat $C_{11}H_{16}SO_6 + 2H_2O$, das (aus Alkohol) in Tafeln krystallisirt, nicht unzersetzt schmilzt und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Diacetylderivat $C_9H_{12}SO_6(C_2H_3O)_2$. Verd. HNO_3 erzeugt H_2SO_4 und 4-Nitro-Isopropylphenol(3).

Amethylcamphophenolsulfonsäure $C_9H_{14}SO_5 = C_3H_7\cdot CH \begin{matrix} \swarrow CH_2\cdot CO \\ \searrow CH_2\cdot C(OH) \end{matrix} \cdot C\cdot SO_3H$. *B.* Siehe Amethylcamphophenolsulfon (CAZENEUVE). Entsteht besonders bei 30stündigem Erhitzen auf 65° von 1 Thl. β -Chlorcampher mit 5 Thln. Vitriolöl (C.). Man zerlegt das gebildete Baryumsalz durch H_2SO_4 . — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Salpetersäure erzeugt 4,3-Nitroisopropylphenol und H_2SO_4 . — $Ba(C_9H_{13}SO_5)_2$. Tafeln, erhalten durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Salz $Ba(C_9H_{12}SO_5\cdot C_2H_3O)_2$, das, aus Alkohol, sich krystallisirt ausscheidet. — $Ba\cdot C_9H_{12}SO_5$. Niederschlag, erhalten aus der Säure mit Barytwasser. Bei der trocknen Destillation des (rohen) Salzes entstehen o- und m-Kresol, Phenole $C_9H_{12}O$ und $C_{10}H_{14}O$ (C., *Bl.* [3] 5, 651).

Camphophenoltrisulfonsäure $C_{10}H_{20}S_3O_{15}$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Vitriolöl auf β -Chlorcampher (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 4, 721). — *D.* Siehe Amethylcamphophenolsulfon. Beim Umkrystallisiren dieses Körpers aus Alkohol bleibt das Baryumsalz der Trisulfonsäure ungelöst. — Die freie Säure ist ein Syrup, der durch $FeCl_3$ violett gefärbt wird. — $Ba_2\cdot C_{10}H_{16}S_3O_{15}$.

Säure $C_{38}H_{68}S_5O_{42}$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Vitriolöl auf β -Chlorcampher (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 4, 722). — Das Baryumsalz $Ba_3\cdot C_{36}H_{61}S_5O_{42}$ findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Amethylcamphophenolsulfons. Das Salz ist amorph und wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Es wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

Campheroxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}N\cdot OH$. *B.* Aus Campher und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 497). — *D.* Eine Lösung von 10 Thln. Campher in 150—200 Thln. Alkohol wird mit der konc. wässrigen Lösung von 7—10 Thln. $NH_3\cdot O\cdot HCl$ und 12—17 Thln. $NaOH$ 1 Stunde lang digerirt, dann mit Wasser verdünnt und die filtrirte Lösung mit HCl neutralisirt (ATWERS, *B.* 22, 605). Man erhitzt gelinde ein Gemisch aus 175—200 g Campher, 600 ccm Weingeist, 100 g $NH_3\cdot O\cdot HCl$, 140 g $NaOH$ (in Stangen), kocht noch 4 Stunden lang auf dem Wasserbade, verjagt dann den Alkohol und fällt den Rückstand durch einige Liter Wasser. Das gefällte Oxim krystallisirt man aus Ligroin um. Das wässrige Filtrat wird genau mit HCl neutralisirt und eingengt (ANGELI, RIMINI, *G.* 26

[2] 35). Man kocht 6 Stunden lang 1150 g Campher mit 2000 g Alkohol (von 95°), 500 g $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ und 500 g ZnO und filtrirt kochend heiß (BÉHAL, *Bl.* [3] 13, 835). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Glänzende, hemimorphe, monokline (MUTHMANN, *A.* 250, 357) Prismen (aus Ligroin + Aether). Enantiomorph dem Links-Campheroxim. Schmelzpt.: 120°. Destillirt, unter ganz geringer Zersetzung (Abspaltung von Wasser), bei 249–250° (FÜCKMANN, *A.* 250, 354). Riecht intensiv nach Campher. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Acetylchlorid erzeugt Campholensäurenitril. Je niedriger hierbei die Temperatur ist, um so mehr bildet sich Nitril von der aktiven Säure. Wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 100–120° nicht zersetzt. Wird von Natriumamalgam oder Zinkstaub und Kalilauge nicht verändert. Mit Alkohol und Natrium entsteht Bornylanin $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$. Beim Behandeln mit $\text{Sn} + \text{HCl}$, Zink und Essigsäure entsteht Campheroximanhydrid (Bd. I, S. 1469) (LEUCKART, *Bach*, *B.* 20, 110). Liefert, mit HNO_3 , Camphenylnitramin $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ und salpetersaures Campherimin $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N.HNO}_3$. Liefert, bei der Oxydation mit verd. HNO_3 , Isocamphoronsäure und etwas Camphersäure. Bei kurzem Erhitzen mit H_2SO_4 (von 20%) entsteht α -Campholensäurenitril, aber mit verd. HJ : β -Campholensäurenitril. Beim Erhitzen mit CH_3J auf 170° entstehen Campholensäurenitril und das Salz $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N.HJ}$.

Aus der Gefrierpunktniedrigung einer Benzollösung des Campheroxims ergibt sich die Molekularformel $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO})_2$ (BECKMANN, *B.* 21, 767).

Salze: NÄGELI, *B.* 16, 2981. — $\text{Na.C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}$. *D.* Man vermischt Natriumäthylat mit (2 Mol.) Campheroxim, gelöst in Aether. — Pulver. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem. — $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO.HCl}$. *D.* Man leitet trockenes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Campheroxim. — Pulver. Für die Lösung in absol. Alkohol (1 Thl. in 12 Thln. Lösung) und bei 20° ist $[\alpha]_D = -43,98^\circ$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 162° (BECKMANN, *A.* 250, 355). Wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Säuren.

Methyläther $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO.CH}_3$. Flüssig. Siedep.: 97,5–98° bei 16 mm; spec. Gew. = 0,9603 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218.

Aethyläther $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO.C}_2\text{H}_5$. *D.* Aus Campheroxim, Natriumäthylat und Aethyljodid (N.). — Flüssig. Siedep.: 208–210°. Siedep.: 103–103,5° bei 15 mm; Brechungsvermögen: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218.

Carbanilidocampheroxim $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO.CO.NH.C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus Campheroxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3104). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 94°. Zerfällt, bei 120–130°, in CO_2 , Carbanilid und Campholensäurenitril.

Base $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$. *B.* Entsteht, neben Campholensäurenitril, beim Erhitzen von 1 Thl. Campheroxim mit 2 Thln. CH_3J auf 175° (FORSTER, *Proceed. chem. soc.* Nr. 168, S. 146). — Flüssig. Siedep.: 206–207°. Riecht nach Piperidin. Tertiäre Base. — $(\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N.HCl})_2$. PtCl_4 . Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 214,5°. — $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N.HJ}$. Glänzende, strohgelbe Nadeln. — Das Pikrat schmilzt bei 190°.

Campherdioxim $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{14} \begin{matrix} \text{C:N.OH} \\ \text{C:N.OH} \end{matrix}$. a. α -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, bei 5stündigem Kochen einer Lösung von 18 g Nitrosocampher in 30 ccm Alkohol mit einer wässrigen Lösung von 14 g $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ und 28 g krystallisiertem Natriumacetat (MANASSE, *B.* 26, 243). Beim Schütteln der ausgeschiedenen Krystallmasse mit kaltem Alkohol geht nur das α -Dioxim in Lösung. Entsteht aus dem γ -Dioxim, beim Erhitzen, für sich, über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 65° (M.). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 181–182°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und kochender Sodalösung.

b. β -Dioxim. *B.* Siehe das α -Dioxim (MANASSE). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220–221°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und in siedender Sodalösung.

c. γ -Dioxim. *B.* Man erwärmt die Lösung von (1 Mol.) Isonitrosocampher in verd. Natronlauge mit (2–3 Mol.) $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ einige Stunden lang auf 60°, lässt dann einige Tage stehen und fällt durch verd. H_2SO_4 (MANASSE). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 131–132°. Geht, bei weiterem Erhitzen, in das α -Dioxim über. Dieselbe Umwandlung erfolgt beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 65°. Leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol und kalter Soda.



Verbindungen $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. a. Camphenon $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben

Azocamphanon, beim Erhitzen von Diazocampher (ANGELI, *G.* 23 [2] 351; 24 [2] 318). —

Krystalle. Schmelzpt.: 168—170°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Natrium + Alkohol zu Campher reducirt. Nimmt direkt 2 At. Brom auf. Verbindet sich mit HBr zu Bromcampher.

Oxim $C_{10}H_{15}NO = C_{10}H_{14}:N.OH$. Schmelzpt.: 132°. Liefert mit HNO_2 Pernitrosocamphenon $C_{10}H_{14}N_2O_2$ (ANGELI, RIMINI, B. 28, 1078).

Bromcamphenon $C_{10}H_{13}BrO = C_7H_{13}\langle\langle C \rangle\rangle CBr$. B. Beim Behandeln von Dibromcampher (Camphenondibromid) mit alkoholischem Kali (ANGELI, RIMINI, G. 26 [2] 51). — GroÙe, glänzende Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 70°.

b. **Isocamphenon**. B. Beim Eintragen von β -Brompernitrosocampher in kaltes Vitriolöl (ANGELI, RIMINI, G. 26 [2] 47). $C_{10}H_{13}BrN_2O_2 = C_{10}H_{14}O + N_2O + HBr$. Man gieÙt auf Eis. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzpt.: 92°. — Das Oxim schmilzt gegen 170°.

Isomere **Verbindungen** $C_{10}H_{14}O$ s. S. 112.

Dicamphochinon $(C_{10}H_{14}O)_2 = C_5H_{14}\langle\langle C \rangle\rangle C_5H_{14} = C_5H_{14}\langle\langle C=C \rangle\rangle C_5H_{14}$.

B. In ein, am Kühler erhitztes, Gemisch aus 700 g Toluol und 10 g Natrium trägt man allmählich 90 g trocknen Bromcampher ein, kocht schließlic 15 Stunden lang und leitet dann, bei 90°, 3 Stunden trocknes Kohlendioxid ein (ODDO, G. 23 [2] 316). Man fügt dann das doppelte Vol. Wasser hinzu, schüttelt die abgehobene Toluolschicht noch dreimal mit Wasser und destillirt sie dann im Dampfstrom. Der nicht flüchtige Rückstand wird aus verd. Alkohol (2 Thle. Alkohol, 1 Thl. Wasser) umkrystallisirt. — Gelbe, glänzende Schuppen (aus verd. Alkohol), die bei 128—130° schmelzen. Siedep.: 320—325°. Die destillirte oder mit Essigsäureanhydrid auf 230° erhitzte Substanz schmilzt bei 148 bis 150°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 , weniger in Ligroïn. Liefert mit Phenylhydrazin bei 210° die Verbindung $C_{32}H_{40}N_4$, verbindet sich aber nicht mit NH_3O . Nimmt direkt 4 At. Brom auf. Nascirender Wasserstoff erzeugt Dicamphoryl $C_{20}H_{30}O_2$ und Dibornyl $C_{20}H_{34}O_2$.

Phenylhydrazon $C_{32}H_{40}N_4$. B. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 210° von 1,5 g Dicamphochinon mit 1 g Phenylhydrazin (ODDO, G. 23 [2] 321). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt bei 190—191° unter Bräunung.

Dicamphoryl $C_{20}H_{30}O_2$. B. Man tröpfelt 1,26 g Essigsäure (von 96%), gelöst in 10 ccm absol. Alkohol, in ein kochendes Gemisch aus 3 g Dicamphochinon, 20 g absol. Alkohol und 6 g Zinkstaub (ODDO, G. 23 [2] 327). Die filtrirte Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus verd. Alkohol fraktionnirt krystallisirt. — Schuppen oder Nadeln. Schmelzpt.: 160—162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 , weniger in Ligroïn.

Dibornyl $C_{20}H_{34}O_2 = C_5H_{14}\langle\langle CH_2-CH_2 \rangle\rangle C_5H_{14}$. B. Man trägt Natrium ein in ein kochendes Gemisch aus 1,5 g Dicamphochinon und 150 g absol. Alkohol (ODDO, G. 23 [2] 329). Man verjagt den Alkohol, destillirt den Rückstand im Dampfstrom und schüttelt den Retortenrückstand mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand fraktionnirt aus verd. Alkohol krystallisirt. — Permutterglänzende Schuppen. Schmelzpt.: 164—166°.

Campher-o-Chinon, Camphadion $C_{10}H_{14}O_2 = C_5H_{14}\langle\langle CO \rangle\rangle$. B. Beim Versetzen einer Lösung von (9 g) Isonitrosocampher in 15 ccm Eisessig mit der Lösung von 4 g $NaNO_2$ in 8 g H_2O oder beim Kochen einer Lösung von Isonitrosocampher in Natriumdisulfidlösung mit verd. Schwefelsäure (CLAISEN, MANASSE, A. 274, 84). Entsteht, neben viel Camphersäure, beim Stehen von Camphocarbousäure mit Chamäleonlösung (ASCHAN, B. 27, 1447). Aus Oxymethylencampher mit CrO_3 (+ Essigsäure) (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, A. 281, 346). Entsteht, in kleiner Menge beim Erhitzen von α -Chlornitrocampher auf 200° (LAPWORTH, Soc. 69, 323). Beim Kochen von Azocamphanon (s. S. 495) mit verd. H_2SO_4 (ANGELI, G. 24 [2] 321). $C_{20}H_{28}N_2O_2 + 2H_2O = 2C_{10}H_{14}O_2 + N_2H_4$. — Sublimirt, schon unter 100°, in goldgelben, glänzenden Nadeln. Schmelzpt.: 195°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Benzol. Phenylhydrazin erzeugt das Hydrazon $C_{16}H_{20}N_2O$. Bei eintägigem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Camphersäure.

3. **Linkscampher**. V. Neben einem Terpen $C_{10}H_{16}$, im ätherischen Oele der *Matricaria Parthenium L.*, dargestellt durch Destillation der kurz vor der Blüthezeit gesammelten Blätter mit Wasser (CHAUTARD, J. 1863, 555). Im Rainfarnöle (aus *Tanacetum*

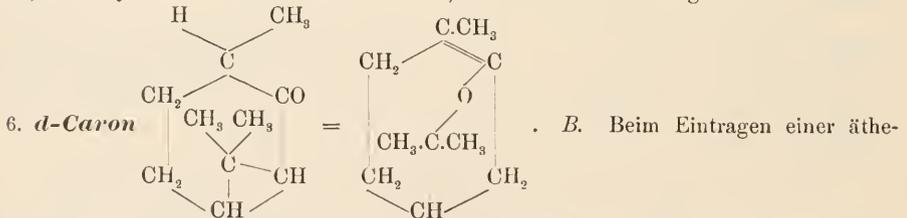
vulgare). — *B.* Bei der Oxydation von Camphen (aus linksdrehendem Terpentingöl be-
reitet) mit Chromsäuregemisch (RIBAN, *Bt.* 24, 19). Linksborneol giebt bei der Oxydation
nur gewöhnlichen, rechtsdrehenden Campher (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 29). — Gleich
ganz dem gewöhnlichen Campher, schmilzt wie dieser bei 172° (kor.) (RIBAN), bei 175°
(CHAUTARD); Siedep.: 204°; spec. Gew. = 0,9853 bei 18° (CH.). Molek. Verbrennungswärme
= 1414,0 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 237). Dreht ebensoviel nach links wie der gewöhnliche
Campher nach rechts. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 . Liefert, bei
der Oxydation mit Salpetersäure, linksdrehende Camphersäure.

Campheroxim $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N.OH}$. Glänzende, hemimorphe, monokline (MUTH-
MANN, *A.* 250, 357) Prismen (aus Ligroin + Aether) (BECKMANN, *A.* 250, 355). Enantio-
morph dem Rechtscampheroxim. Schmelzpt.: 115°. Für die Lösung in absol. Alkohol
(1 Thl. in 12 Thln. Lösung) und bei 20° ist $[\alpha]_D = +41,38^\circ$. — $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO.HCl}$. Schmilzt
unter Zersetzung bei 162° (B.). Für die Lösung in absol. Alkohol (1 Thl. in 12 Thln.
Lösung) und bei 20° ist $[\alpha]_D = +42,52^\circ$.

4. **Inaktiver Campher.** *B.* Bei der Oxydation von inaktivem Camphen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ mit
 CrO_3 (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1756). — Gleich ganz dem gewöhnlichen Campher,
giebt aber bei der Oxydation eine Camphersäure, die bei 292° schmilzt. Molek. Ver-
brennungswärme = 1413,4 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 237).

5. **Isocampher** $\text{C}_8\text{H}_7.\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO.C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH} (?)$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von
10 g Camphenylnitramin in 120 g Vitriolöl (bei 0°) (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 36).
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} + \text{N}_2\text{O}$. Man gießt auf Eis und schüttelt mit Aether aus; ver-
dunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Dampfströme. — Flüssig.
Siedep.: 216°; 95–105° bei 20–30 mm. Wird von Alkalien leicht verharzt. Verbindet
sich mit NOCl . Mit Natrium + Alkohol entsteht Tetrahydroisocampher. Entfärbt sofort
 KMnO_4 . Verbindet sich nicht mit NaHSO_3 . Bei der Oxydation durch KMnO_4 (CrO_3
oder HNO_3) entsteht eine Säure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Das Oxim schmilzt gegen 106°. — Das Semi-
carbazon des Isocamphers schmilzt gegen 215°.

Chlornitrosylderivat $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O.NOCl}$. *B.* Beim Eintröpfeln von Acetylchlorid in
ein eiskaltes Gemisch aus 4 g Isocampher und 3 g Isoamylnitrit (ANGELI, RIMINI, *G.* 26
[2] 38). — Krystalle. Schmilzt bei 120–121°, unter Gasentwicklung.



rischen Lösung von Dihydrocarvonhydrobromid in abgekühltes alkoholisches Kali (BAEYER,
B. 27, 1919). Man gießt auf ein Gemisch aus Eis und Vitriolöl. — Oel. Siedet gegen
210°, unter Zersetzung. Spec. Gew. = 0,9567. $[\alpha]_D = +173,8^\circ$ (BAEYER, BRÜHL, *B.* 28,
639). Beständig gegen Chamäleonlösung. Bei 4stündigem Kochen entsteht Carveol. Mit
 HBr entsteht Dihydrocarvonhydrobromid. Bei der Reduktion mit Natrium und Isoamyl-
formiat (+ Aether) entsteht aktives Tetrahydrocarvon. Liefert, beim Stehen mit verd.
 H_2SO_4 (und Alkohol), 8-Oxytetrahydrocarvon.

Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}:\text{N.OH}$. Oel (BAEYER, *B.* 27, 3485). Mit Natrium (+ Al-
kohol) entsteht Carylammin $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$.

Semicarbazidderivat $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}:\text{N}_3\text{H.CO.NH}_2$. Nadeln und Prismen (aus
Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 169° (BAEYER). Leicht löslich in Alkohol und Benzol,
schwer in Ligroin.

d-Bisnitrosocarvon $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}(\text{NO})_2]$ (BAEYER, *B.* 28, 652). *B.* Beim Eintragen, unter
Kühlung, innerhalb 1 Stunde, von 40 Tropfen Acetylchlorid in ein Gemisch aus 20 g
d-Caron und 15 g Isoamylnitrat (BAEYER, *B.* 28, 641). Man lässt 12 Stunden stehen. —
Tafeln. Zersetzt sich bei 112–118°, unter Grünfärbung und Gasentwicklung. Leicht
löslich in CHCl_3 , sehr schwer in Alkohol und Aether. Sehr beständig gegen Alkalien.
Zerfällt, mit alkoholischer HCl bei 0°, in Caronbisnitrosylsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ und Dichlor-
tetrahydrocarvon. Mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure entsteht Dibromtetrahydrocarvon.

Caronbisnitrosylsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O.N}_2\text{O}_3\text{H}$. *B.* Man übergießt, unter
Eiskühlung, 1 g gepulvertes d-Bisnitrosocarvon mit 5 g bei 0° mit HCl -Gas gesättigtem,

absol. Alkohol und schüttelt bis zur Lösung (BAEYER, *B.* 28, 643). Man fällt mit Eis, extrahirt mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge und fällt den alkalischen Auszug durch H_2SO_4 . — Prismen; glasglänzende Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt bei 80–90°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Mit Natriumamalgam entstehen d-Caron und Bisnitrincaron. Mit $NaClO$ (+ Soda) entsteht Bisnitrosocaron. Beim Kochen mit verd. Alkohol entsteht 8-Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure.

8-Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}N_2O_4 = OH.C_{10}H_{16}O.N_2O_2.H$. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in die alkoholische Lösung von Caronbisnitrosylsäure (BAEYER, *B.* 29, 16). — Täfelchen (aus Holzgeist + Wasser). Schmilzt bei 184°, unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, schwer in Aether. Löslich in Alkalien und Soda. Mit Eisessigbromwasserstoffsäure entsteht 8-Bromtetrahydrocarvonbisnitrosylsäure.

8-Bromtetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{17}BrN_2O_3 = C_{10}H_{16}BrO.N_2O_2.H$. *B.* Bei kurzem Stehen von (1 Thl.) 8-Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure mit 15 Thln. Eisessigbromwasserstoffsäure (BAEYER, *B.* 29, 17). Man fällt durch Eis. — Täfelchen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 130°, unter Zersetzung. Liefert, mit alkoholischem Kali, Caronbisnitrosylsäure.

Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}N_2O_3 = (CH_3)_2.CH.CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CO \\ CH_2.CH_2 \end{array} \right\rangle C(CH_3).N_2O_2.H$. *B.* Entsteht, neben anderen Verbindungen, bei $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln, unter Kühlung, von 5 g Bisnitrosotetrahydrocarvon mit 25 g frisch bereitetem Aether-Chlorwasserstoff (BAEYER, *B.* 28, 1589; BAEYER, OEHLER, *B.* 29, 33). Man extrahirt, nach einständigem Stehen in der Kälte und nach Entfernung der HCl durch Eis, mit verd. Natronlauge, schüttelt den angesäuerten alkalischen Auszug mit Aether aus und wäscht mit $NaHCO_3$ -Lösung. — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 82°, unter Zersetzung. Löslich in Soda; leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Bisnitrincaron $(C_{10}H_{16}NO)_2$. *B.* Bei 3stündigem Schütteln (unter 25°) von 4 g Bisnitrosylcaron, übergossen mit 30 g Alkohol (von 96%), mit 100 g Natriumamalgam (von 3%) (BAEYER, *B.* 28, 644). Man fällt durch Wasser. — Blätter (aus Aether + Ligroïn); Tafeln (aus heissem Ligroïn). Schmelzp.: 120–130°. Ziemlich leicht löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren, unter Zersetzung.

7. l-Caron. Das Semicarbazid des l-Carons schmilzt bei 167–169° und löst sich leicht in Alkohol (BAEYER, *B.* 28, 641).

8. i-Caron. Oxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. *B.* Aus d- und l-Caronoxim (BAEYER, *B.* 28, 640). — Schmelzp.: 77–79°.

Das Semicarbazid schmilzt bei 178° und ist äußerst schwer löslich (BAEYER).

i-Bisnitrosocaron $(C_{10}H_{15}NO)_2$. Tafeln (aus $CHCl_3$ + Holzgeist). Schmilzt gegen 145°, unter Zersetzung (BAEYER, *B.* 28, 642). Schwerer löslich als das d- oder l-Bisnitrosocaron. Mit alkoholischer HCl entsteht Dichlortetrahydrocarvon. Mit Eisessigbromwasserstoffsäure entsteht i-Dibromtetrahydrocarvon.



9. Carvenon $\dot{C}H:C - \dot{C}H_2$. *B.* Entsteht, neben p-Cymol, beim Erwärmen von $CH_3.\dot{C}H.CH_3$

Trioxyhexahydrocymol mit verd. H_2SO_4 (WALLACH, *A.* 277, 122). Bei 10stündigem Kochen von 20 g Dihydrocarvon mit 30 ccm Vitriolöl, vorher verdünnt mit 90 ccm H_2O (W., *A.* 286, 130). Aus Hydrobromdihydrocarvon, mit Eisessig (+ Natriumacetat) (BAEYER, *B.* 28, 1592). Die Abkömmlinge des Carvenons entstehen auch durch Vermischen der isomeren Derivate des d- und l-Phellandrens (WALLACH, *A.* 287, 381). — Flüssig. Siedepunkt: 233°; spec. Gew. = 0,926 bei 19°; $n_D = 1,48265$. Vereinigt sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Natrium + Alkohol zu 2-Oxyhexahydro 4-Cymol $C_{10}H_{20}O$ reducirt.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. α -Modifikation. Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 200–201° (WALLACH, *B.* 28, 1960). Sehr schwer löslich in Holzgeist.

β -Modifikation. Dicke Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 153–154° (WALLACH). Leicht löslich in Holzgeist.

Die γ -Modifikation schmilzt bei 163–165° (WALLACH).

Oxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. Dicke Prismen (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 91–92° (WALLACH).

Dioxim $C_{10}H_{20}N_2O_2 = C_{10}H_{16}:N.OH + NH_3O$. *B.* Aus Carvenon und überschüssigem NH_3O (WALLACH). — Glasglänzende Krystalle (aus Essigäther). Schmelzpt.: 162 bis 163°. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 , in das Oxim $C_{10}H_{17}NO$ (s. S. 503) und NH_3O .

10. *Carveol* $C_{10}H_{16}O$. *B.* Beim Eintragen von Dihydrocarvon, unter Kühlung, in Vitriolöl (BAEYER, *B.* 27, 1912).

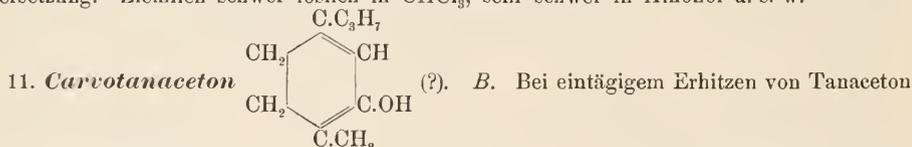
Methyläther $C_{11}H_{18}O = C_{10}H_{15}O.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Bromcarveolmethyläther mit absol. Alkohol und Natrium (WALLACH, *A.* 281, 132). Aus Dihydrocarvon: siehe Carveoloxim. — Flüssig. Siedep.: 210—212°; spec. Gew. = 0,9065 bei 18°; $n_D = 1,47586$ (bei 18°). Mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht i-Carvon $C_{10}H_{14}O$.

Das Oxim entsteht beim Behandeln von Dihydrocarvoximhydrobromid mit alkoholischem Kali in der Kälte (BAEYER, *B.* 27, 1920).

Bromcarveol $C_{10}H_{15}BrO$. Methyläther $C_{11}H_{17}BrO = C_{10}H_{14}BrO.CH_3$. *B.* Bei 8stündigem Kochen von 100 g Limonentetrabromid mit der Lösung von 15 g Natrium in 200 cm Holzgeist (WALLACH, *A.* 281, 129). Entsteht auch aus $C_{10}H_{17}Br_3$ (dargestellt aus Terpeneolbromid) und CH_3ONa (W.). — Flüssig. Siedep.: 137—140° bei 14 mm; spec. Gew. = 1,251 bei 18°. $n_D = 1,51963$ bei 18°. Beim Kochen mit Alkohol und Natrium entsteht Carveol. Mit HBr-Eisessig entsteht Dipentintetrabromid.

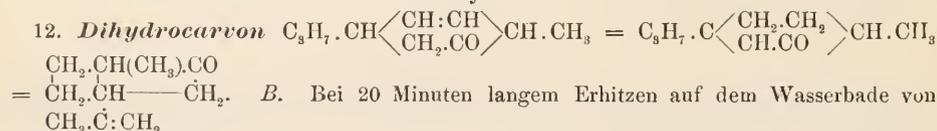
Aethyläther $C_{12}H_{19}BrO = C_{10}H_{14}BrO.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 140—145° bei 14 mm; spec. Gew. = 1,217 bei 20° (WALLACH, *A.* 264, 16; 281, 127).

Bisnitrosocarveol. *B.* Beim Eintröpfeln, innerhalb 3 Stunden, von 10 Tropfen starker HCl, unter Kühlung, in ein Gemisch aus 7 g Carveol und 5 g Isoamylnitrit (BAEYER, *B.* 28, 646). — Blättchen (aus $CHCl_3$ + Holzgeist). Schmilzt bei 133°, unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in Alkohol u. s. w.



auf 230° (SEMMLER, *B.* 27, 895; WALLACH, *B.* 28, 1959). Zur Reinigung stellt man aus der bei 220—235° siedenden Fraktion das Oxim dar. — Nach Carvon riechendes Oel. Siedep.: 228°; spec. Gew. = 0,9373 bei 17°. Brechungsquotient $n_D = 1,4835$. Bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol entsteht Tetrahydrocarveol.

Oxim $C_{10}H_{16}:N.OH$. Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 92—93° (SEMMLER). Optisch inaktiv. Bei der Reduktion entsteht Tetrahydrocarveol.



10 g Dihydrocarveol, gelöst in 20 cm Eisessig, mit 5 g CrO_3 , gelöst in wenig Wasser (WALLACH, *A.* 275, 115). Man verjagt den Alkohol, destilliert dann im starken Dampfstrom, schüttelt das übergegangene Oel mit Natriumbisulfatlösung, saugt die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle ab und zersetzt sie durch Natronlauge. Entsteht, neben Pinakon $C_{20}H_{30}O_2$, bei 5stündigem Kochen von 20 cm Carvon, gelöst in 250 cm Alkohol, mit 50 g Zinkstaub, 100 cm Wasser und 25 g KOH, gelöst in 50 cm Wasser (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 378). — Flüssig. Siedep.: 221—222°. Spec. Gew. = 0,928 bei 19°. $n_D = 1,47174$. Das Dihydrocarvon aus d-Dihydrocarveol ist linksdrehend, jenes aus l-Dihydrocarveol rechtsdrehend. Vitriolöl bewirkt Umwandlung in Carveol. Das Hydrobromid liefert, mit alkoholischem Kali, Carvon $C_{10}H_{16}O$ und mit Eisessig (+ Natriumacetat) Dihydrocarvon und Carvenon. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure, eine Säure vom Schmelzpunkt 203 bis 204°, das Ketoglykol $C_{10}H_{18}O_3$ und ein Keton $C_9H_{14}O_2$. Bei der Oxydation erst mit $KMnO_4$ und dann mit CrO_3 (+ H_2SO_4) entsteht Methyl-1-Aethylon-4-Cyclohexanon (6).

Dichlortetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}Cl_2O$. a. d-Derivat. *B.* Entsteht, neben Carvon-bisnitrosylsäure, beim Auflösen, unter Kühlung, von Bisnitroso-d-Carvon in alkoholischer Salzsäure (BAEYER, *B.* 28, 1596). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 42°. Leicht löslich in Alkohol.

b. i-Dichlortetrahydrocarvon. *B.* Wie das d-Derivat (BAEYER, *B.* 28, 1597). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 68—70°.

b. 1,4-Dichlortetrahydro-i-Carvon. *B.* Bei 12stündigem Stehen des aus i-Hydrodihydrocarvon dargestellten Bisnitrosoderivats mit alkoholischer Salzsäure (BAEYER, *B.* 28, 1596). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 66—68°.

Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$. a. Aktive Modifikation. *B.* Beim Eintragen von Brom in l-Dihydrocarvon, gelöst in Eisessigbromwasserstoffsäure (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 389; 286, 127). — Glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 69—70°.

b. i-Dibromid, 1,4-Dibromtetrahydrocarvon. *B.* Beim Stehen von 1-Bisnitroso-4-Bromtetrahydro-i-Carvon mit Eisessigbromwasserstoffsäure (BAEYER, *B.* 28, 1559, 1597). Bei 3—4stündigem Stehen von 10 g Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{20}O_3$, vertheilt in wenig Eisessig, mit 50 ccm konc. Eisessigbromwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* 286, 129). — Triklone (SOMMERFELD, *A.* 286, 141) Tafeln. Schmelzp.: 96—97° (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 389; 286, 127). Viel schwerer löslich in Alkohol, als d-Dibromtetrahydrocarvon. Liefert, mit Brom, das Derivat $C_{10}H_{16}BrO_3$.

c. d-Dibromtetrahydrocarvon. *B.* Aus Bisnitroso-d-Carvon und Eisessigbromwasserstoffsäure (oder alkoholisches HBr) (BAEYER, *B.* 28, 1597). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 68—70°.

Verbindung $C_{10}H_{16}Br_2O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des d- oder l-Bromids $C_{10}H_{16}Br_2O$ in Eisessig mit (1 Mol.) Brom oder aus Dihydrocarvon, gelöst in Eisessigbromwasserstoff, und (2 Mol.) Brom (WALLACH, *A.* 286, 127). — Rhombisch-hemiëdrische (LIEBISCH, *A.* 246, 141) Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 88—89°.

Vermischt man die aus d- oder l- $C_{10}H_{16}Br_2O$ dargestellten Verbindungen mit einander, so resultirt eine i-Verbindung $C_{10}H_{16}Br_2O$, die bei 65° schmilzt.

1-Bisnitroso-4-Chlortetrahydro-i-Carvon $C_{20}H_{32}Cl_2N_2O_4 = C_3H_7 \cdot CCl \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle C(CH_3)_2 \cdot N_2O_2 \cdot C(CH_3)_2 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CCl \cdot C_3H_7$. *B.* Beim Eintragen, während 2—3 Stunden, unter Kühlung, von einem Gemisch aus 1,3 g Aethylnitrit und 6 Tropfen Acetylchlorid in 2 g chlorwasserstoffsaures i-Dihydrocarvon (BAEYER, *B.* 28, 1594). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. Liefert, beim Stehen mit Eisessigbromwasserstoffsäure, 1,4-Dibromtetrahydro-i-Carvon. Mit alkoholischer HCl entsteht 1,4-Dichlortetrahydrocarvon.

1-Bisnitroso-4-Bromtetrahydro-i-Carvon ($C_{10}H_{16}BrNO_2$)₂ = $[C_3H_7 \cdot CBr \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle C(CH_3)_2 \cdot NO_2]_2$. Tafeln. Schmilzt bei 131° unter Zersetzung (BAEYER, *B.* 28, 1594).

Dihydrocarvonoxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16} : N.OH$. a. d-Oxim. Prismen oder feine Nadeln (aus Alkohol). Das Oxim aus d-Dihydrocarvon ist rechtsdrehend; Schmelzpunkt: 88—89° (WALLACH, *A.* 275, 117). Durch Vereinigung von d- und l-Oxim entsteht inaktives Oxim, welches bei 115—116° schmilzt. Liefert, mit Eisessigbromwasserstoffsäure, ein Hydrobromid, aus dem mit alkoholischem Kali Carveoloxim entsteht.

b. l-Oxim. a. α -Derivat. Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 88—89° (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 381). Wird von Vitriolöl in das β -Derivat umgewandelt. Verbindet sich mit HBr.

b. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat. — Prismen. Schmelzp.: 87—88° (WALLACH, SCHRADER). Leichter in Alkohol löslich, als das α -Derivat. Viel beständiger gegen verd. H_2SO_4 als das α -Derivat.

Pinakon $C_{20}H_{30}O_2$. *B.* Siehe Dihydrocarvon (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 380). — Glasglänzende Prismen (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 148—149°. Aeußerst löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroin. Linksdrehend.

13. *Isodihydrocarvon*. *B.* Man oxydirt Dihydrocarveol mit $KMnO_4$ und erwärmt das syrupförmige Oxydationsprodukt mit H_2SO_4 (WALLACH, *A.* 277, 152). — Oel. Siedep.: 196—199°; spec. Gew. = 0,962 bei 20°. Brechungsquotient $n_D = 1,484$. Verbindet sich nicht mit NH_3 oder Säurechloriden. Nimmt direkt Brom auf.

Oxim $C_{10}H_{16} : N.OH + H_2O$. α -Derivat. Entsteht, neben dem β -Derivat, bei kurzem Kochen von Isohydrocarvon mit $NH_3 \cdot O.HCl$ und Kalilauge (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 386). — Schmelzp.: 111—112°.

β -Derivat. Schmelzp.: 164—165°.

14. *Dihydroeucarvon*. *B.* Aus Dihydroeucarveol und Chromsäuregemisch (BAEYER, *B.* 27, 1922). — Siedep.: 86—88° bei 14 mm.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{15}O.NO$. *B.* Wie bei Bisnitrosocarveol (BAEYER, *B.* 28, 646). — Prismen. Zersetzt sich bei 121—124°.

15. *d-Fenchon* $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ \dot{C}H_2 \cdot \dot{C}H \text{---} \dot{C}O \end{array}$ (?). *V.* Im Fenchelöl (WALLACH, HARTMANN,

A. 259, 325), in kleiner Menge im russischen Anisöl (BOUCHARDAT, TARDY, *Bl.* [3] 15, 616). — B. Bei der Oxydation von Fenchylalkohol $C_{10}H_{18}O$ durch HNO_3 (WALLACH, A. 263, 146). — D. Man erwärmt 1 Thl. des bei $190-195^\circ$ siedenden Antheil des Fenchelöls mit 3 Thln. konc. Salpetersäure, am Kühler, gießt, nach dem Erkalten, in Wasser und destillirt die mit Natron gewaschene Oelschicht im Dampfstrom (WALLACH, A. 263, 131). — Krystalle. Schmelzp.: $5-6^\circ$; Siedep.: $192-193^\circ$; spec. Gew. = 0.9465 bei 19° . Brechungsindex $n_D = 1,46306$. Für eine Lösung von 12,93 g in 13,97 g Alkohol ist bei $l = 2$ dm $[\alpha]_D = +71,70$ (W., A. 263, 132). Riecht nach Campher. Unverändert löslich in kaltem Vitriolöl. Wird von rauchender Salpetersäure, bei kurzem Kochen, nicht angegriffen. $KMnO_4$ oxydirt zu Dimethylmalonsäure, Oxalsäure und Essigsäure. P_2O_5 erzeugt m-Isocymol. Beim Erhitzen mit ameisensaurem Ammonium auf 230° entsteht Fenchylamin $C_{10}H_{19}N$. Wird von Natrium (+ Alkohol) zu Fenchylalkohol reducirt. Mit Natrium und CO_2 entsteht Fenchocarbonsäure. Beim Erhitzen mit HJ auf 210° wird Tetrahydrofenchon $C_{10}H_{20}$ gebildet. Verbindet sich direkt mit Brom. Liefert, mit Isoamylformiat und Natrium, kein Oxymethylenderivat. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, wohl aber mit Hydroxylamin.

α -Oxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. Feine, monokline (ZANDER, A. 259, 427) Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei $164-165^\circ$; siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 240° (WALLACH, A. 263, 136). Für eine Lösung von 1 g in 40 g Essigäther ist bei $t = 14^\circ$ $[\alpha]_D = +52,44^\circ$ (BINZ, A. 276, 318). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht Fencholensäurenitril $C_{10}H_{15}N$. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. Schmelzp.: $118-119^\circ$. Alkohol spaltet in Fenchonoxim und HCl.

β -Isfenchonoxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. B. Bei mehrstündigem Kochen von Fencholensäureamid mit verd. H_2SO_4 (WALLACH, A. 269, 332). Man fällt die entstandene Lösung durch Natron. — Schmelzp.: 137° . Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol. Liefert, mit P_2O_5 , Fencholensäurenitril.

Salze: WALLACH, A. 284, 335. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. Schmelzp.: 149° . Giebt an Alkohol die Säure ab. — $(C_{10}H_{17}NO)_2.H_2SO_4$. Seideglänzende Nadeln.

16. *l-Fenchon*. V. Im Thujaöl (WALLACH, A. 272, 102). — D. Man schüttelt 130 g der bei $190-200^\circ$ siedenden Fraktion des Thujaöls mit einer Lösung von 390 g $KMnO_4$ in 5 l Wasser, destillirt im Dampfstrom und kocht je 20 cem der übergegangenen Schicht 1 Stunde lang mit 80 g konc. HNO_3 und destillirt im Dampfstrom (W.). — Gleich ganz dem d-Fenchon. Schmelzp.: 5° ; Siedep.: $192-194^\circ$; spec. Gew. = 0,948 bei 20° . Mol.-Brechungsvermögen = 44,21. Für eine Lösung von 14,36 g in 14,3165 g Alkohol ist bei $l = 2$ dm $[\alpha]_D^{23} = -66,94^\circ$. Wird von Natrium (+ Alkohol) zu d-Fenchylalkohol reducirt.

1-Fenchonoxim $C_{10}H_{17}NO = C_9H_{16}.C:N.OH$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 161° (WALLACH). $[\alpha]_D = -48^\circ$. Bei der Reduktion mit Natrium (und Alkohol) entsteht l-Fenchylamin. Verd. H_2SO_4 erzeugt das Nitril $C_9H_{15}.CN$.

1-Fenchylisoxim $C_{10}H_{17}NO$. a. α -Derivat $C_9H_{15}.CO.NH_2$. B. Man kocht l-Fenchonoxim mit verd. H_2SO_4 und kocht das entstandene Nitril mehrere Tage lang mit alkoholischem Kali (WALLACH). — Schmelzp.: $114-115^\circ$.

b. β -Derivat. B. Beim Kochen des α -Derivates mit verd. H_2SO_4 (W.). — Schmelzp.: $135-137^\circ$.

i-Fenchonoxim $C_{10}H_{17}NO = C_9H_{16}.C:N.OH$. B. Aus l- und d-Fenchonoxim, gelöst in Aether (WALLACH, A. 272, 107). — Schmelzp.: $158-160^\circ$.

i-Fenchonisoxim. B. Aus l- und d-Fenchonisoxim (WALLACH, A. 272, 108).

a. α -Derivat. Schmelzp.: $98-99^\circ$ (W.).

b. β -Derivat. Schmelzp.: $160-161^\circ$ (W.).

17. *Rhodinal, Likareal, Geranial, Citral, 2,6-Dimethyl-2,6-Oktadienal(S)* $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.C(CH_3):CH.CHO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.CHO$. V. Im Lemongrassöl (DODGE, *Am.* 12, 557), Apfelsinschalenöl, Citronenöl, im Oel der Citronellafrüchte (SEMMLER, B. 24, 202). — B. Beim Behandeln von Geraniol mit Chromsäuregemisch (entsprechend 3 At. O) (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 803; SEMMLER, B. 23, 2966; 24, 201) oder von Lavendol (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 599) durch Chromsäuregemisch. — Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei $224-228^\circ$; siedet unzersetzt bei $110-112^\circ$ bei 12 mm; $117-119^\circ$ bei 20 mm; $120-122^\circ$ bei 23 mm; spec. Gew. = 0,8972 bei 15° ; 0,8844 bei 22 mm; $n_D = 1,4891$ (TIEMANN, SEMMLER, B. 26, 2709). Mol.-Brechungsvermögen = 48,56. Optisch-inaktiv. Beim Schütteln mit Aceton und Barytwasser entsteht 2,6-Dimethyl-4,6,8-Undekatrienon(10) $C_{13}H_{20}O$. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht 2-Methyl-4-Heptenon(6). Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ (oder mit HJ u. s. w.) auf 170° entsteht Cymol.

Geranialanilid $C_{16}H_{21}N = C_{10}H_{16}:N.C_6H_5$. B. Aus Geranial und Anilin bei 150° (TIEMANN, SEMMLER). — Oel. Siedep.: 200° bei 20 mm.

Das Semicarbazid schmilzt bei 130—135° (TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 2134).

Oxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. Oel. Siedep.: 150° bei 15 mm (BARBIER); 143—145° bei 12 mm. Spec. Gew. = 0,9386 bei 20°. $n_D^{20} = 1,51433$ (TIEMANN, SEMMLER, B. 26, 2716). Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Geraniumsäurenitril und H_2O .

18. **Kamillenöl**. Wird durch Destillation der Blüten von *Matricaria chamomilla* L. mit Wasser gewonnen. Es ist dunkelblau und enthält, neben einem Terpen, ein bei 150 bis 165° siedendes, farbloses Oel $C_{10}H_{16}O$ und einen azurblauen, flüssigen Körper $(C_{10}H_{16}O)_x$, der bei 270—300° siedet (KACHLER, B. 4, 36; vgl. BORNTÄGER, A. 49, 243; BIZIO, J. 1861, 681). Der blaue Körper liefert mit Kalium ein bei 250—255° siedendes Terpen $(C_{10}H_{16})_3$ und mit P_2O_5 einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (K.).

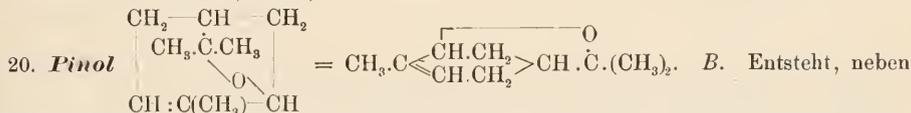
Bei der Destillation des Galbanumharzes wird ein blaues Oel erhalten, das sich ganz wie Kamillenöl verhält. Es besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 240—250°) und einem dunkelblauen Oele $(C_{10}H_{16}O)_x$, das bei 281° siedet (KACHLER, B. 4, 39; vgl. MÖSSMER, A. 119, 257). Dieses blaue Oel giebt mit Kalium und mit P_2O_5 dieselben Produkte wie das Kamillenöl.

Das Wermuthöl, aus dem blühenden Kraut von *Artemisia Absinthium* L. dargestellt, gleicht ganz dem Kamillenöl. Es enthält ein unter 160° siedendes Terpen, Tanacetone $C_{10}H_{16}O$ und ein bei 270—300° siedendes Oel, das sich ganz wie der blaue Körper aus Kamillenöl verhält (BEILSTEIN, KUPFFER, A. 170, 290).

Das flüchtige Oel der Pichurimbohnen gleicht ebenfalls dem Kamillenöl. Es enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 150°), ein farbloses Oel (Siedep.: 190—200°) und ein bei 265—270° siedendes, dunkelblaues Oel (MÜLLER, J. 1853, 514).

19. **Myristicol**. V. Im Muscatnussöl (WRIGHT, B. 6, 147). — Myristicol siedet bei 212—218°. Geht durch Erhitzen in isomere (polymere?) Oele und dann in ein polymeres Harz über. Wird von Schwefelphosphor in Wasser und Cymol zerlegt. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$, das sich, durch anhaltendes Kochen, in HCl und Cymol spaltet.

Konstitution: BRÜHL, B. 21, 472.



Cymol und Pinennitrosochlorid, beim Eintröpfeln von 15 cem roher Salzsäure (von 33%) in ein stark abgekühltes Gemisch von 50 g Terpentinöl, 50 g Eisessig und 50 Aethylnitrit (WALLACH, OTTO, A. 253, 251). Man lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann die von $C_{10}H_{16}NOCl$ abfiltrirte Lösung mit Wasserdämpfen. Das ölige Destillat wird rektificirt und der bei 180—190° siedende Antheil in dem doppelten Volumen Eisessig gelöst und mit Brom versetzt. Das ausgefällte Pinolbromid wird 1 Tag lang mit überschüssigen, alkoholischen Kali gekocht und dann das freie Pinol im Dampfströme übergetrieben. Man scheidet dasselbe, aus dem wässrigen Destillat, durch NaCl ab. Das ölige Destillat liefert, beim Fractioniren, erst Pinol und dann Pinolglykoläther, den man, im Kältegemisch, zum Erstarren bringt und sofort absaugt. Entsteht auch beim Erwärmen von Terpeneolbromid mit alkoholischem Natriumäthylat (WALLACH, A. 277, 115). Vollkommen reines Pinol erhält man durch Erwärmen von Pinolhydrat mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, A. 259, 315). — Flüssig. Siedep.: 183—184°; spec. Gew. = 0,9420 bei 20°; $n_D = 1,47145$ (WALLACH, A. 277, 115; 281, 148). Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Bei der Oxydation durch Chamäleonlösung entstehen erst Pinolglykol und dann CO_2 , Oxalsäure, Terpenylsäure, Essigsäure (SLAWINSKY, Z. 28, 566) und wenig Terebinsäure $C_{10}H_{10}O_4$. Auch mit verd. HNO_3 wird Terebinsäure gebildet. Verbindet sich direkt mit Brom, HBr und $NOCl$. Das Dibromid liefert mit Silberacetat Pinolglykoldiacetat $C_{10}H_{16}O(OC_2H_5)_2$.

Pinoldibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$. B. Siehe Pinol. Entsteht auch beim Behandeln von Pinolglykol $C_{10}H_{16}O_3$, gelöst in $CHCl_3$, mit PBr_3 (WALLACH, A. 281, 151). — Trimetrische (HINTZE, A. 253, 253) Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 94°. Siedet unzersetzt bei 143—144° bei 11 mm (W., O.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von konc. Ameisensäure bei 100° in Cymol übergeführt (W., A. 268, 224). Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig, im Kältegemisch, entsteht festes Terpeneol $C_{10}H_{16}O$, beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure werden 1 Mol. und Pinolglykoldiacetat $C_{10}H_{16}O(C_2H_5O)_2$ gebildet (W., A. 281, 149). Nimmt direkt Cymol HBr auf.

Monobrompinoldibromid $C_{10}H_{15}BrO.Br_2$. *B.* Findet sich in den Rückständen von der Darstellung des Pinoldibromids (WALLACH, A. 259, 323). — Glänzende Nadeln (aus Essigäther). Schmilzt, unter Schäumen, bei 160° .

Pinolbromhydrobromid $C_{10}H_{17}Br_3O$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 50 g Pinolbromid, gelöst in 50 ccm Eisessig, mit 100 ccm Eisessig-Bromwasserstoffsäure (von 45%) (WALLACH, A. 281, 152). Man fällt mit Wasser und krystallisiert den abgesogenen Niederschlag aus Essigäther um. — Nadeln oder Säulen. Schmilzt bei 160° , unter Zersetzung. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entsteht Dihydrocarveol (?). Beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure wird ein Keton $C_{10}H_{16}O$ gebildet.

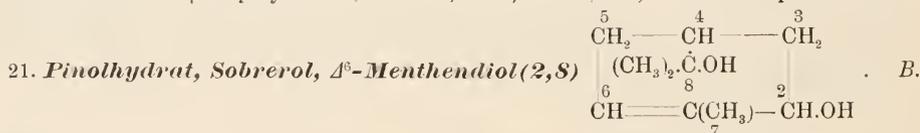
Pinolnitrosochlorid $C_{10}H_{18}O.NOCl$. *B.* Beim Eintröpfeln von 6 ccm rauch. Salzsäure in ein stark abgekühltes Gemisch aus 5 ccm Pinol, 10 ccm Eisessig und 7 ccm Isoamylnitrit (WALLACH, OTTO, A. 253, 261). — Krystallinisch. Schmelzp.: 103° . Setzt sich leicht mit organischen Basen um.

Pinolnitrolamin $C_{10}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O.NO.NH_3$. *B.* Beim Uebergießen von Pinolnitrosochlorid mit alkoholischem NH_3 (WALLACH, OTTO, B. 253, 262). — Zähle Masse. Siedep.: $129-130^{\circ}$ bei 14 mm. — $C_{10}H_{18}N_2O_2.HCl$.

Pinolnitrolanilin $C_{16}H_{22}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O.NO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Pinolnitrosochlorid und Anilin, gelöst in Alkohol (WALLACH, OTTO, A. 253, 266). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: $174-175^{\circ}$. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_{22}N_2O_2.HCl$.

Pinolnitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O.NO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Pinolnitrosochlorid und Benzylamin (WALLACH, OTTO, A. 253, 264). — Glasglänzende Prismen (aus trockenem Aether). Krystallisiert, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O . Schmelzp.: 135 bis 136° . — $C_{17}H_{24}N_2O_2.HCl$.

Pinolnitrol- β -Naphthylamin $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O.NO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Pinolnitrosochlorid und β -Naphthylamin (WALLACH, OTTO, A. 253, 266). — Schmelzp.: $194-195^{\circ}$.



Man sättigt ein Gemisch aus (1 Mol.) Pinol und (1 Mol.) Eisessig mit Bromwasserstoff und gießt die Lösung in überschüssige, stark verd. Natronlauge (WALLACH, A. 259, 313). Man destillirt abgeschiedenes Cymol im Dampfstrom über und schüttelt den Rückstand mit Aether. Entsteht auch, wenn man Terpentinöl in, über Wasser befindlichen, Sauerstoff bringt und das Gemenge dem Licht aussetzt (SOBRERO, A. 80, 107; ARMSTRONG, POPE, Soc. 59, 315). Beim Erhitzen von 20 g Terpenolbromid mit einer wässrigen Lösung von 10,5 g $Pb(NO_3)_2$ (oder $AgNO_3$) und 4,5 g NaOH (WALLACH, A. 277, 115). — Das aus linksresp. rechtsdrehendem Terpentinöl dargestellte Pinolhydrat ist links- resp. rechtsdrehend und krystallisiert (aus Alkohol) in monoklinen (Soc. 59, 317) Tafeln, die bei 150° schmelzen (A., P.). Durch Vermischen von d- und l-Pinolhydrat entsteht inaktives Pinolhydrat, das orthorhombisch (Soc. 59, 319) krystallisiert und bei $130,5-131^{\circ}$ schmilzt (A., P.). Siedep.: $270-271^{\circ}$ (GINZBERG, B. 29, 1195). Löst sich bei 15° in ca. 30 Thln. Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Verdünnte Schwefelsäure scheidet, beim Erwärmen, Pinol ab. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht ein Keton $C_{10}H_{16}O_2$, dessen Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O_2 + H_2O$ bei 174° schmilzt und das, mit NH_3O , Oxybishydrocarvoxim (S. 483) liefert (WALLACH, A. 291, 356). $KMnO_4$ oxydirt zu dem Alkohol $C_{10}H_{16}(OH)_4$ und dann zu Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$.

Diacetat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(OC_2H_3O)_2$. Flüssig. Destillirt unzersetzt im Vakuum. Spec. Gew. = 1,0385 bei 18° (GINZBERG, B. 29, 1197).

Pinolhydratdibromid, 1,6-Dibrom-2,8-Dioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{18}Br_2O_2 = CH_3.CBr \left\langle \begin{array}{l} CH(OH).CH_2 \\ CHBr . CH_2 \end{array} \right\rangle CH.C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Pinolhydrat (10 g) in 200 g $CHCl_3$ (WALLACH, A. 291, 353). — Krystalle. Schmelzp.: $131-132^{\circ}$. Schwer löslich in $CHCl_3$. Beim Erwärmen mit Natrium-methylat entsteht Pinolglykoläther $C_{10}H_{16}O_2$.

Pinolglykol $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3.C(OH) \left\langle \begin{array}{l} CH(OH).CH_2 \\ CH - CH_2 \end{array} \right\rangle CH.C(CH_3)_2$. *B.* Das Diacetat entsteht beim Eintragen von Silberacetat in eine Lösung von Pinoldibromid in Eisessig (WALLACH, A. 259, 311). Bei 12stündigem Stehen des Aethers $C_{10}H_{16}O_2$ (S. 509) mit verd. H_2SO_4 (1:50) (WALLACH, A. 291, 355) Beim Behandeln von Pinol mit Chamäleonlösung

(von 1%) (WAGNER, *J.* 26, 528). — *D.* Man kocht einige Stunden lang 7 g Pinoldibromid mit 5 g frisch gefälltem $Pb(OH)_2$ und 100 g H_2O und schüttelt die abfiltrirte Lösung mit $CHCl_3$ aus (W., *A.* 268, 223). — Monokline Krystalle (aus Essigäther). Schmelzpt.: 125–129° (WALLACH, KERR, *B.* 28, 2710). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Wird durch PBr_5 in Pinoldibromid zurückverwandelt. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Terpenylsäure.

Pinolglykoldiäthyläther $C_{14}H_{26}O_3 = C_{10}H_{16}O(C_2H_5O)_2$. *B.* Entsteht, neben Pinol, beim Kochen von Pinolbromid mit alkoholischem Kali (WALLACH, OTTO, *A.* 253, 260). — Nadeln (aus Aether). Schmelzpt.: 52–53°. Siedep.: 210°; 110–120° bei 14 mm. Unge-
mein löslich in Alkohol und Aether.

Pinolglykoldiacetat $C_{14}H_{22}O_5 = C_{10}H_{16}O(OC_2H_5O)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 97–98°; Siedep.: 127° bei 13 mm (WALLACH, *A.* 259, 311). Flüssig. Siedep.: 166 bis 167° bei 17 mm (WAGNER, *J.* 26, 329).

Dipropionat $C_{16}H_{26}O_5 = C_{10}H_{16}O(C_3H_5O_2)_2$. Schmelzpt.: 106° (WALLACH, *A.* 268, 223).

Pinolglykoläther $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array} CH.C(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstün-

digem Erwärmen von Pineolhydratdibromid mit (2 Mol.) Natriummethylat (WALLACH, *A.* 291, 354). — Flüssig. Siedep.: 206–207°; 82° bei 12 mm. Spec. Gew. = 1,0335 bei 20°; $n_D = 1,4588$. Beim Stehen mit verd. H_2SO_4 entsteht Pinolglykol.

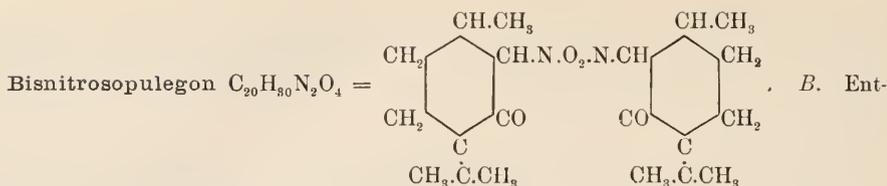
22. *Pinylalkohol, Isocarveol* $C_{10}H_{16}OH$. *B.* Beim Erwärmen von 20 g salpetersaurem Pinylamin mit einer Lösung von 10 g $NaNO_3$ in 100 g Wasser (WALLACH, *A.* 277, 140). — Oel. Siedep.: 215–218°. Spec. Gew. = 0,978 bei 22°. Brechungsquotient $n_D = 1,49787$. CrO_3 oxydirt zu Isocarvon $C_{10}H_{14}O$.

23. *Pulegon* $(CH_3)_2C:C \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CH_2 \end{array} CH.CH_3$. *V.* Im (spanischen) Polci-Oele (von *Mentha pulegium L.*) (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 3; BARBIER, *B.* 25 [2] 110). — *D.* Man lässt ein Gemisch aus 100 ccm Oleum Pulegii, 200 ccm $NaHSO_3$ -Lösung und 60 ccm Alkohol, unter Umschütteln, 10 Tage lang stehen, zersetzt die abfiltrirte und mit Alkohol und Aether gewaschene Bisulfitverbindung mit Kalilauge, extrahirt mit warmem Aether und destillirt den Extrakt im Vakuum (BAEYER, HENRICH, *B.* 28, 652). — Flüssig. Siedep.: 130–131° bei 60 mm; 100–101° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,9323 bei 20°; $[\alpha]_D = +22,89^\circ$. Siedep.: 221–222°. spec. Gew. = 0,936; $n_D = 1,4846$ (WALLACH, *B.* 28, 1965). Verbindet sich mit HBr und mit NH_3O . Beim Behandeln mit Natrium, in ätherischer Lösung, entsteht Links-Menthol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Aceton und 3-Methylhexandisäure. Beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure, wie auch beim Erhitzen mit Wasser auf 250°, entstehen Aceton und Methylcyclohexanon(3). Beim Kochen mit Ammoniumformiat entstehen 3-Aminomethylcyclohexan und die Base $(C_7H_{13})_2NH$. Mit Brom (+ Eisessig), unter Kühlung, entsteht Pulegondibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$, das, beim Kochen mit Natrium (und Holzgeist), Pulegensäure $C_{10}H_{16}O_2$ liefert. Bei der Reduktion mit (1 Mol.) Natrium (+ Alkohol) entsteht bei 105°, bei 14 mm, siedendes Pulegol $C_{10}H_{18}O$ (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 914). Liefert, mit Isoamylnitrit und konc. HCl , Bisnitrosopulegon und Diisnitrosomethylcyclohexanon. — $C_{10}H_{16}O.HCl$. *D.* Man gießt 10 ccm Pulegon, unter Kühlung, in 400 ccm Eisessigchlorwasserstoff und gießt, nach $\frac{1}{4}$ Stunde, auf Eis (B., H.). — Große Krystalle (aus Ligroin). Schmelzpt.: 24–25°. — $C_{10}H_{16}O.HBr$. *D.* Man leitet trockenes Bromwasserstoffgas in eine Lösung von Pulegon in Ligroin. — Wetzsteinartige Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 40,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Für eine alkoholische Lösung (von 20%) ist $[\alpha]_D = -33,88^\circ$. Beim Erwärmen der ätherischen Lösung mit Ag_2O wird Pulegon regenerirt, beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub entsteht Menthon $C_{10}H_{18}O$.

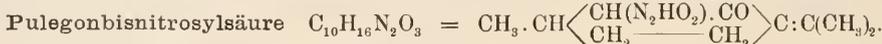
Nitrosopulegon $C_{10}H_{15}NO_2$. a. α -Derivat $C_{10}H_{15}(NO)O$. *B.* Beim Versetzen, bei 0°, eines Gemisches aus 2 g Oleum Pulgii, 2 ccm Ligroin und 1 ccm Isoamylnitrit mit ganz wenig konc. HCl (BAEYER, HENRICH). — Feine Nadeln. Sehr unbeständig.

b. Isonitrosopulegon $CH_3.CH \begin{array}{l} \diagup C(N.OH).CO \\ \diagdown CH_2 \end{array} C:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Stehen von, mit Aether übergossenem und mit 5–10 Tropfen NH_3 versetztem, Bisnitrosopulegon (5 g) (BAEYER, PRENTICE, *B.* 29, 1031). Man verdunstet die mit verd. H_2SO_4 gewaschene, ätherische Lösung. — Strohgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 122–127°. Leicht löslich in Ligroin und in kaltem Wasser.

Oxim $C_{10}H_{16}N_2O_2 + H_2O = C_{10}H_{16}(N.OH)NO + H_2O$. Lange Nadeln (BAEYER, PRENTICE). Schwer löslich in Alkohol u. s. w.



steht, neben Diisonitrosopulegon, beim Eintragen, unter Kühlung, von 10 Tropfen konc. HCl in ein Gemisch aus 50 g Pulegon, 50 g Ligroïn und 25 g Isoamylnitrit (BAEYER, PRENTICE, *B.* 29, 1080). Man wäscht das, nach 10 Minuten abfiltrirte, Produkt mit Ligroïn und dann mit wenig CHCl_3 . — Feine Nadeln. Unlöslich in Alkohol und CHCl_3 . Wird, durch Alkalien, in Isonitrosopulegon verwandelt. Mit HCl-Gas (+ Aether) entstehen Pulegonbisnitrosylsäure und, bei 124–125° schmelzendes, 2-Chlorpulegon (?).



B. Entsteht, neben 2-Chlorpulegon (?), aus Bisnitrosopulegon und (7 Thln.) bei 0° mit HCl-Gas gesättigtem Aether (BAEYER, PRENTICE, *B.* 29, 1082). — Nadeln (aus kochendem Ligroïn). Schmelzpt.: 115–116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol, schwer in kaltem Wasser und kaltem Ligroïn.

Pulegonamin $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}O \cdot NH$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. Pulegonoximhydrat (s. u.) mit 2 Thln. konc. HJ bis zum Eintritt der Reaktion und lässt dann stehen (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 13). Man verdünnt mit Wasser, entfärbt durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether. Man übersättigt dann mit Natron und schüttelt wieder mit Aether. — Bernsteingelbes Oel. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, in NH_3 und Pulegon. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 117°.

Methylpulegonamin $C_{11}H_{21}NO = C_{10}H_{18}O \cdot N \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus Pulegonamin und CH_3J (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 16). — $(C_{11}H_{21}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe, prismatische Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Pulegonaminphenylthioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2SO = NH(C_6H_5) \cdot CS \cdot N \cdot C_{10}H_{18}O$. *B.* Aus Pulegonamin und Phenylsenfö (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 15). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzpt.: 198°.

Benzoylpulegonamin $C_{17}H_{23}NO_2 = C_{10}H_{18}O \cdot N \cdot C_7H_5O$. Glänzende, federige Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 100,5–101° (*B.*, *PL.*). Schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

Pulegonsemicarbazid $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 172° (BAEYER, HENRICH, *B.* 28, 653).



B. Entsteht, neben dem β -Derivat, aus, durch Oxydation von Isopulegol mit (1 Mol.) CrO_3 (+ Eisessig) dargestelltem, Isopulegon und NH_3O (WALLACH, *A.* 277, 160; 289, 347; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 915). Man trennt die beiden Oxime durch Destillation mit Wasserdampf. — Schmelzpt.: 120–121°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium entsteht Pulegonamin $C_{10}H_{19}N$. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter, alkoholischer Schwefelsäure, in NH_3O , Aceton und Methylcyclohexanon (3).

b. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (TIEMANN, SCHMIDT). — Schmelzpt.: 134°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Pulegonoximhydrat $C_{10}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{18}O : N \cdot OH$. *B.* Ein Gemenge von 20 Thln. Pulegon, 12 Thln. $\text{NH}_3\text{O} \cdot HCl$, 10 Thln. Alkohol (von 90%), 30 Thln. Aether und (2 Mol.) Soda wird 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 6; vgl. BARBIER, *B.* 25 [2] 110). Man verdunstet die filtrirte Lösung, wäscht den Rückstand mit Aether und krystallisirt ihn aus Aether um. — Lange, dünne, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpt.: 157° (*B.*, *PL.*); 147° (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 915). Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Für eine 18procentige, alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -83,44^\circ$. Wird von konc. HJ zu Pulegonamin $C_{10}H_{19}NO$ reducirt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub (und Eisessig) wird Pulegon zurückgebildet (WALLACH, *A.* 289, 349). — $C_{10}H_{19}NO_2 \cdot HCl$. Fällt, beim Einleiten von HCl, in eine Lösung von Pulegonoxim in Eisessig + Aether in kurzen, trimetrischen (FOCK, *A.* 262, 10) Prismen nieder. Schmilzt bei 117–118°, unter Gasentwicklung. Für eine 10procentige, alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -32,43^\circ$.

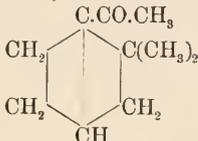
Acetat $C_{12}H_{21}NO_3 = C_{10}H_{18}O.N.O.C_2H_5O$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 149° (BECKMANN, PLEISSNER, A. 262, 11). Schmelzp.: 149°.

Benzoat $C_{17}H_{23}NO_3 = C_{10}H_{18}O.N.O.C_7H_5O$. Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 137 bis 138°, unter Gasentwicklung (B., PL.).

24. Oel von *Pulegium micranthum* Cl. Wird durch Destillation der in den Steppen des südlichen Russland wachsenden Pflanze erhalten. Enthält einen flüssigen Körper $C_{10}H_{16}O$, der bei 227° siedet; spec. Gew. = 0,932 bei 17° (BUTLEROW, J. 1854, 594). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Verschluckt Salzsäuregas, ohne eine feste Verbindung zu bilden. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch, Essigsäure. Auf schmelzendes Kali getropft, erzeugt es Essig- und Valeriansäure. Mit Chlorkalk bildet es Chloroform.

25. **Terpenon** $CH_3.C \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CH \cdot CH_2 \end{matrix} CH.C_3H_7 = CH_2 : C \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} CH.C_3H_7$. B. Man schüttelt 1/2 Stunde, bei 0°, Bisnitrosotetrahydrocarvon mit Aether-Chlorwasserstoff, versetzt, nach 1 Stunde, mit Eis, und schüttelt mit Natronlauge. Das im Aether verbleibende Keton kocht man 1/2 Stunde mit Eisessig und Natriumacetat, und dann 1/2 Stunde lang mit Natronlauge (BAEYER, OEHLER, B. 29, 35). — Riecht kümmelähnlich. Siedep.: 233—235° (kor.).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O_2$. Prismen und Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 222—223° (BAEYER, OEHLER).

26. **Thujon, Tanaceton**  . V. Im ätherischen Oel des Rainfarns

(Tanacetum vulgare) (BRUYLANTS, B. 11, 450), im Wermuthöl, Salbeiöl (SEMMLER, B. 25, 3343). Im Thuja-Oele (dargestellt aus den im März gesammelten Zweigspitzen von Thuja occidentalis) (JAHNS, Archiv d. Pharm. 221, 748; WALLACH, A. 272, 101; 286, 91). Im ätherischen Oele aus Artemisia Barrelieni (SCHIMMEL). — D. Man schüttelt 200 ccm Rainfarnöl mit 200 ccm einer gesättigten $NaHSO_3$ -Lösung, 75 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol. Nach 2 Wochen saugt man die ausgeschiedenen Krystalle ab und zerlegt dieselben durch Destillation mit Sodalösung. — Oel. Siedep.: 203° (S., B. 27, 895); 84,5° bei 13 mm. Spec. Gew. = 0,9126 bei 20°. Für eine 1 dm dicke Schicht ist $[\alpha]_D = +68°$ (S., B. 27, 897; WALLACH, B. 28, 1965). Mol. Brechungsvermögen = 44,54. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf 280° entsteht Carvotanaceton $C_{10}H_{16}O$. Beim Behandeln mit Brom + Ligroin entsteht Tribromthujon. Mit Brom und Natronlauge entstehen eine Säure $C_{10}H_{16}O_4$, $CHBr_3$ und Tanacetogensäure $C_9H_{14}O_2$. $KMnO_4$ oxydirt zu α - und β -Tanacetketocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$. Giebt, beim Behandeln mit Jod, P_2O_5 oder Schwefelphosphor, Cymol. Mit PCl_5 entstehen die Verbindungen $C_{10}H_{16}Cl_2$, $C_{10}H_{15}Cl$ und Cymol. Beim Kochen mit $FeCl_3$ und verd. Essigsäure entsteht Carvakrol. Mit Alkohol und Natrium entsteht Tanacetylalkohol $C_{10}H_{18}O$; mit Ameisensäurem Ammoniak: Tanacetylamin $C_{10}H_{19}N$. Liefert, mit Isoamylformiat (+ Natrium), Oxymethylthujon. — $C_{10}H_{15}.NaSO_4$ (?). Perlmutterglänzende Schüppchen (BR.). Unlöslich in Aether und Benzol.

Oxim $C_{10}H_{16}:N.OH$. a. α -Derivat. Centimeterlange Prismen. Schmelzp.: 54—55° (WALLACH). Siedep.: 135—136° bei 20 mm (SEMMLER). Rechtsdrehend. Wird von Natrium (+ Alkohol) zu Tanacetylamin $C_{10}H_{17}.NH_2$ reducirt. Liefert, beim Kochen mit Alkohol und Natrium, 2-Amino-1,4-Methylpropylbenzol $C_{10}H_{13}.NH_2$. Wird durch PCl_5 und darauf folgendes Behandeln mit Wasser in Isothujonoxim umgewandelt. Beim Behandeln mit Vitriolöl entsteht γ -Thujonoxim. Beim Behandeln mit $ZnCl_2$ entsteht Carvakrylammin.

b. β -Derivat, Isothujonoxim. B. Man trägt PCl_5 in eine Lösung von α -Thujonoxim in $CHCl_3$ ein und schüttelt das Produkt mit Wasser (WALLACH, A. 277, 159; 286, 94). — Große, monokline (SOMMERFELD, A. 286, 94) Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 90°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied vom α -Derivat).

c. γ -Derivat. B. Bei vorsichtigem Eintragen von 10 g des α -Derivates in 20 ccm Vitriolöl bei höchstens 55° (W., A. 286, 95). Man gießt in Wasser und neutralisirt mit Natron. Entsteht auch aus Isothujon (s. u.) und NH_3O (W., A. 286, 103). — Lange Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 119—120°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Inaktiv. Schwer löslich in Ligroin, reichlich in Wasser.

Tribromthujon $C_{10}H_{13}.Br_3O = CH_3.CH \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CBr : CBr \end{matrix} CBr.C_3H_7$ (?). B. Beim Eintragen von 5 ccm Brom in ein Gemisch aus 5 g Thujon und 30 ccm Ligroin (WALLACH, A. 275,

179; 286, 100). — Große, monokline Prismen (aus Essigäther). Schmilzt bei 121—122°, unter Zersetzung. Kaum löslich in kaltem Alkohol. Liefert, mit Natriummethylat, den Aether $C_{10}H_{12}BrO_2 \cdot CH_3$.

Verbindung $C_{11}H_{15}BrO_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \langle C(OH) \cdot CH \\ CBr : C(OCH_3) \rangle \end{matrix} \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Beim Eintragen von 10 g Tribromthujon in die Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Holzgeist (WALLACH, A. 286, 110). Man kocht 3 Stunden lang, verjagt dann den Holzgeist, destilliert den Rückstand mit Wasserdampf und fällt den abgekühlten Rückstand durch H_2SO_4 . — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 156—157°. Sublimiert nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether; löslich in Natronlauge.

Methyläther $C_{12}H_{17}BrO_2 = C_{10}H_{11}Br(OCH_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{11}H_{15}BrO_2$ (s. o.) mit Natriummethylat und CH_3J (WALLACH). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 42—43°.

Acetat $C_{18}H_{17}BrO_3 = CH_3O \cdot C_{10}H_{11}Br \cdot O \cdot C_2H_5O$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_{15}BrO_2$ mit Essigsäureanhydrid (W.). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 63—64°.

Verbindung $C_{12}H_{17}BrO_2 = OH \cdot C_{10}H_{11}Br \cdot OC_2H_5$. *B.* Aus 10 g Tribromthujon und 5 g Natrium, gelöst in 100 ccm absol. Alkohol (WALLACH, A. 286, 113). — Schmelzpt.: 144—145°.

27. *Isothujon*. *B.* Bei 9stündigem Kochen von 25 g Thujon mit 75 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 , 2 Vol. Wasser) (WALLACH, A. 286, 101). — Flüssig. Siedepunkt: 230—231°; spec. Gew. = 0,9285 bei 20°; $n_D = 1,48227$. Wird von Natrium + Alkohol in den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ übergeführt. Liefert mit NH_3O γ -Thujonoxim.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. α -Derivat. Schmilzt bei 208 bis 209°, unter Zersetzung (WALLACH, B. 28, 1958).

β -Derivat. Schmelzpt.: 184—185° (WALLACH).

Mit Campher $C_{10}H_{16}O$ sind ferner isomer Aniscampher (s. Bd. II, S. 852), Caryophyllin und Urson (s. indifferente Stoffe).

2. **Methylcampher** $C_{11}H_{18}O = C_8H_{14} \begin{matrix} \langle CH \cdot CH_3 \\ \dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Aus Methylcamphocarbonsäure-ester und alkoholischem Kali bei 130° (MINGUIN, *thèse*, 45). — Krystalle. Schmelzpt.: 38°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht nach Campher. Für die Lösung von 1,66 in 10 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = 27,65^\circ$.

Oxymethylenmenthon $C_{11}H_{18}O_2 = C_8H_{16} \begin{matrix} \langle C : CH \cdot OH \\ \dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Man tröpfelt 39 g Isoamylformiat in ein abgekühltes Gemisch aus 150 g absol. Aether, 7,6 g Natriumdraht und 51 g Menthon (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, A. 281, 395). Man schüttelt schliesslich mit $\frac{1}{4}$ l Eiswasser, hebt die wässrige Schicht ab, wäscht sie mit Aether und fällt sie durch verd. Essigsäure. — Flüssig. Siedep.: 250—252° (i. D.); 121° bei 12,5 mm. Spec. Gew. = 1,002 bei 15°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ zunächst intensiv rothviolett gefärbt. Leicht löslich in Natronlauge; beim Kochen damit erfolgt Spaltung in Menthon und Ameisensäure.

Acetat $C_{13}H_{20}O_3 = C_2H_5O_2 \cdot C_{11}H_{17}O$. Flüssig. Siedep.: 160—162° bei 12,5 mm (B., CL., S.).

Benzoat $C_{18}H_{22}O_3 = C_7H_5O_2 \cdot C_{11}H_{17}O$. Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 75—76° (B., CL., S.).

Oxymethylenthujon $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{14}O : CH \cdot OH$. *B.* Aus Thujon und Isoamylformiat, gelöst in Aether, und Natrium (WALLACH, B. 28, 33). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann erst gegen 40°. Siedep.: 115—118° bei 16 mm.

Cyanmethylcampher $C_{12}H_{17}NO = C_8H_{14} \begin{matrix} \langle C(CH_3) \cdot CN \\ \dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Cyancampher mit CH_3J und (1 Mol.) Kalilauge (HALLER, B. 24 [2] 733). — Siedep.: 170—180° bei 36 mm.

3. Campher $C_{12}H_{20}O$.

1. *Aethylcampher* $C_8H_7 \cdot C \begin{matrix} \langle CH_2 \cdot CH_2 \\ CH(C_2H_5) \cdot CO \rangle \end{matrix} \cdot C \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Natriumcampher mit Aethyljodid (BAUBIGNY, Z. 1866, 409). — Flüssig. Siedep.: 226—229° (BAUBIGNY, Z. 1868, 298). Spec. Gew. = 0,946 bei 22°. Rechtsdrehend. Molekularbrechungsvermögen = 89,4 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 352; BRÜHL, B. 24, 3707). Riecht nach

Campher. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Sehr beständig. Wird von Essigsäureanhydrid bei 230° nicht angegriffen.

Cyanäthylcampher $C_{18}H_{19}NO = C_8H_{14} \begin{matrix} \langle C(CN).C_2H_5 \\ \dot{C}O \end{matrix}$. B. Wie Cyanmethylcampher (HALLER, B. 24 [2] 733). — Siedep.: 163—165° bei 21 mm.

2. **Matikocampher**. V. Im Matikoöl, das aus den Blättern von Piper angustifolium R. gewonnen wird (KÜGLER, B. 16, 2841). — Hexagonale Krystalle. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin. Wird von konzentrierter Salzsäure erst intensiv violett, dann blau und schliesslich grün gefärbt.

4. Campher $C_{18}H_{22}O$.

Cyanpropylcampher $C_{14}H_{21}NO = C_8H_{14} \begin{matrix} \langle C(CN).C_3H_7 \\ \dot{C}O \end{matrix}$. Schmelzp.: 46°; Siedep.: 140—150° bei 20 mm (HALLER).

5. Campherarten $C_{15}H_{26}O$.

1. **Isoamylcampher** $C_{10}H_{15}(C_5H_{11})O$. D. Aus Natriumcampher und Isoamyljodid (BAUBIGNY, Z. 1868, 299). — Flüssig. Siedep.: 277,5° (kor.) bei 736 mm.

2. **Caryophyllenhydrat**. B. Man erwärmt 12 Stunden lang auf dem Wasserbade, 25 g Caryophyllen $C_{15}H_{26}$ mit einem Gemisch aus 1000 g Eisessig, 25 g Vitriolöl und 40 g H_2O (WALLACH, A. 271, 288). Man destillirt im Dampfströme und fängt das später übergehende, im Kältegemisch erstarrende, Oel auf. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 287—289°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Inaktiv. Liefert, mit P_2O_5 , Cloven $C_{15}H_{24}$.

Chlorid $C_{15}H_{26}Cl$. B. Aus Caryophyllenhydrat und PCl_5 (WALLACH, A. 271, 289). — Schmelzp.: 63°; Siedep.: 293—294°.

Bromid $C_{15}H_{26}Br$. Schmelzp.: 61—62° (W.).

Jodid $C_{15}H_{26}J$. Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 61° (W.). Liefert, mit Natrium, den Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$.

Nitrat $C_{15}H_{25}NO_3$. B. Man tröpfelt rauch. HNO_3 in eine abgekühlte, gesättigte, alkoholische Lösung von Caryophyllenhydrat und lässt einige Stunden stehen (W., A. 271, 291). — Prismen. Schmelzp.: 96°.

Caryophyllenacetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_{15}H_{26}O.C_2H_5O$. Krystalle (WALLACH, TUTTLE, A. 279, 393).

Caryophyllenalkoholurethan $C_{22}H_{31}NO_3 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{15}H_{25}$. Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 136—137° (WALLACH, TUTTLE).

Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$. B. Bei mehrwöchentlichem Stehen von Caryophyllenjodid $C_{15}H_{26}J$, gelöst in absol. Aether, mit Natrium (WALLACH, A. 271, 293; WALLACH, TUTTLE, A. 279, 393). — Große Prismen (erst aus Essigester, dann aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Beständig gegen Oxydationsmittel.

3. **Cederncampher**. V. Ist, neben Cedren $C_{15}H_{24}$, im Cedernöl enthalten, das durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit Wasser erhalten wird (WALTER, A. 39, 247; 48, 35). Bei der Destillation des Oels geht zunächst Cedren über. — Glänzende, krystallinische Masse. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 282°. Dampfdichte = 8,4 (ber. = 7,7). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisierend. Zerfällt mit P_2O_5 in Wasser und Cedren.

4. **Champacot, Guajol**. V. Im Champacaholz; im Guajakholz; daraus durch Destilliren mit Wasserdampf (WALLACH, TUTTLE, A. 279, 395) gewonnen. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°; Siedep.: 288°. Färbt sich, beim Schmelzen mit P_2O_5 , tiefroth. Mit $ZnCl_2$ entsteht $C_{15}H_{24}$.

5. **Cubencampher**. V. Ist, neben Cubeben $C_{15}H_{24}$, in Cubebenöl enthalten, das durch Destillation alter Cubeben (Früchte von Piper Cubeba) mit Wasser erhalten wird (BLANCHETT, SELL, A. 6, 294; WINCKLER, A. 3, 203). Frische Cubeben enthalten keinen Cubencampher (SCHMIDT, Z. 1870, 190). — Rhombische Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 68,7—70° (W.); 65° (S.); 67° (SCHAER, WYSS, J. 1875, 497). Siedep.: 148° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 , $CHCl_3$, Ligroin. Linksdrehend. Zerfällt, beim Erhitzen für sich auf 200—250° und auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure, in Wasser und Cubeben $C_{15}H_{24}$ (SCHMIDT, B. 10, 189).

6. **Ledumcampher.** V. In den Blättern des Sumpfporsches (*Ledum palustre*) (Rizza, *Z.* 19, 318; vgl. Iwanow, *J.* 1879, 909; Trapp, *B.* 8, 542; Hjelt, Collan, *B.* 15, 2501; Hjelt, *B.* 28, 3089). — *D.* Man destillirt die Pflanze mit Wasser, kühlt das überdestillirte Oel im Kältegemisch ab, presst die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Sublimirt sehr leicht in langen, feinen Nadeln. Schmelzpunkt: 104–105°; Siedep.: 282–283°; 100 Thle. der Lösung in Alkohol halten bei 17,5° 10,4 Thle.; für die Lösung in Alkohol ist, bei $c = 10$, $[\alpha]_D = 7,98^\circ$ (H.). Giftig. Beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ (oder mit Benzoylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid) entsteht Leden. Mit verd. HNO₃ entsteht wenig Oxalsäure. Wird von KMnO₄ nicht verändert.

7. **Patchoulicampher.** V. Ist, neben einem Oele, im Patchouliöle enthalten, das durch Destillation der Blätter von Pogostemon Patchouli (Indien) gewonnen wird (Gal, *Z.* 1869, 220; Montoolfier, *Bl.* 28, 414). — Hexagonale Prismen. Schmelzp.: 54–55° (G.); 59° (M.); Siedep.: 206°; spec. Gew. = 1,051 bei 4,5° (G.). Linksdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -124,5^\circ + 21 \cdot e$ (wo e die Menge des Lösungsmittels in 1 cem Lösung bedeutet (M.)). Zerfällt sehr leicht, schon beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung oder beim Uebergießen mit Essigsäureanhydrid, in Wasser und Patchoulen C₁₅H₂₄.

D. Campherarten C_nH_{2n-12}O bis C_nH_{2n-16}O.

Die Campherarten C_nH_{2n-14}O entstehen aus Natriumcampher und (aromatischen) Aldehyden. C₁₀H₁₈NaO + CHO.C₆H₅ = NaOH + C₁₀H₁₄O:CH.C₆H₅.

1. **Benzalcampher** C₁₇H₂₀O = C₈H₁₄ <math display="block">\begin{array}{l} \text{C:CH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{array}. *B.* Man löst 15 g Natrium in einem Gemisch aus 150 g Campher und 400 g Toluol, lässt erkalten, gießt das Flüssige ab, wäscht den Rückstand mit etwas Benzol und fügt dann 100 g Toluol, vermischt mit 105 g Benzaldehyd, hinzu (Haller, *B.* 24 [2] 732). — Schmelzp.: 95–96°. Aus *d*- oder *l*-Campher entsteht ein *d*- oder *l*-Benzalcampher; durch Vermischen beider resultirt inaktiver Benzalcampher, welcher bei 78° schmilzt. Wird von Natriumamalgam zu Benzylcampher reducirt.

2. **Benzylcampher** C₁₇H₂₂O = C₈H₁₄ <math display="block">\begin{array}{l} \text{CH.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{array}. *B.* Aus Campher und Natriumbenzylat bei 220°; aus Natriumcampher und Benzylchlorid; aus Benzalcampher mit Natriumamalgam (Haller, *B.* 24 [2] 731). — Schmelzp.: 51–52°; Siedep.: 220–225° bei 70 mm.

Oxim C₁₇H₂₃NO = C₁₇H₂₂:N.OH. Prismen. Schmelzp.: 127–128° (H.).

Cyanbenzylcampher C₁₈H₂₁NO = C₈H₁₄ <math display="block">\begin{array}{l} \text{C(CN).CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{array}. *B.* Aus Cyancampher, Benzylchlorid und (1 Mol.) Kailauge (Haller, *B.* 24 [2] 733). — Schmelzp.: 58–59°.

Cyan-*o*-Nitrobenzylcampher C₁₈H₂₀N₂O₃ = C₈H₁₄ <math display="block">\begin{array}{l} \text{C(CN).CH}_2\text{.C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \text{CO} \end{array}. Feine Nadeln. Schmelzp.: 104–105° (Haller).

3. **Cuminalcampher** C₂₀H₂₆O = C₈H₁₄ <math display="block">\begin{array}{l} \text{C:CH.C}_6\text{H}_4\text{.C}_3\text{H}_7 \\ \text{CO} \end{array}. *B.* Wie Benzalcampher (Haller, *B.* 24 [2] 732). — Lange Prismen. Schmelzp.: 62°; Siedep.: 230–237° bei 20 mm.

4. **Cuminylicampher** C₂₀H₂₈O = C₈H₁₄ <math display="block">\begin{array}{l} \text{CH.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.C}_3\text{H}_7 \\ \text{CO} \end{array}. *B.* Durch Behandeln von Cuminalcampher mit Natriumamalgam (Haller, *B.* 24 [2] 732). — Siedep.: 225–230 bei 28 mm.

5. **Cinnamylcampher** C₁₉H₂₂O = C₈H₁₄ <math display="block">\begin{array}{l} \text{C:CH.CH:CH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{array}. *B.* Wie Benzalcampher (Haller, *B.* 24 [2] 732). — Siedep.: 280–290° bei 50 mm.

XII. Kohlenwasserstoffe $(C_5H_8)_x$.A. Terpene $C_{10}H_{16}$.

Literatur: FR. HEUSLER. Die Terpene. Braunschweig 1896.

Diese im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Kohlenwasserstoffe können, ebenso wie die Campherarten, als Additionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe betrachtet werden. Das Terpentinöl und viele seiner Isomeren gehen durch Oxydation, schon beim Erhitzen mit Jod, in Cymol $C_{10}H_{14}$ über, und bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern viele Terpene p-Toluylsäure und Terephtalsäure.

Eigenthümlich für die Terpene ist ihre Fähigkeit, sich direkt mit Haloïdsäuren (mit 1—2 Mol. HCl u. s. w.) zu verbinden. Auch mit Wasser verbinden sie sich direkt. Mit reinem Wasser in Berührung, gehen die Terpene nur sehr langsam in Hydrate über; rascher erfolgt die Vereinigung, wenn man dem Gemenge Alkohol und etwas Salpetersäure zusetzt. Eine fernere Eigenthümlichkeit der Terpene ist die große Leichtigkeit, mit der sie sich polymerisiren. Dies geschieht schon beim Erhitzen der Terpene für sich in zugeschmolzenen Röhren, rascher aber beim Schütteln mit Vitriolöl. Noch wirksamer ist Fluorbor; 1 Thl. Fluorbor vermag sofort 160 Thle. Terpentinöl, unter starker Erhitzung, in über 300° siedende polymere Modifikationen umzuwandeln (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 38, 41). Viel langsamer wirken Chlorzink, $CaCl_2$, organische Säuren u. s. w. Beim Erhitzen auf 250 — 270° entsteht aus sehr vielen Terpenen zunächst Dipentin $C_{10}H_{16}$. Wie sich aus der Bestimmung der Dampfdichte ergibt, kommen den polymeren Modifikationen die Formeln $C_{15}H_{24}$ und $C_{20}H_{32}$ zu. Neben der polymeren Umwandlung erfolgt aber meist nebenbei auch eine molekulare Umwandlung; so erhält man beim Schütteln von Terpentinöl (Siedep.: 160°) mit Schwefelsäure das isomere feste Camphen. Auch bei ihrer Vereinigung mit Haloïdsäuren wandeln sich Terpene in isomere Formen um. Zerlegt man nämlich diese Verbindungen in vorsichtiger Weise, etwa durch mäßiges Erhitzen mit Seife oder mit Natriumbenzoat, so scheidet sich — wenigstens aus allen festen Hydrochloriden $C_{10}H_{16}.HCl$ — ein fester Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Camphen genannt, aus. Dieses Camphen verbindet sich, nach Art der Terpene, mit HCl; aus dieser Verbindung mit Seife u. s. w. abgeschieden, wird es aber mit allen ursprünglichen Eigenschaften wiedererhalten. Ein Zerfallen der Terpene in isomere Kohlenwasserstoffe mit niederem Molekulargewicht ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Nur Kautschuk und Guttapercha, zwei mit den Terpenen verwandte Körper, liefern bei der trockenen Destillation Isopren C_5H_8 . Chlor und Brom wirken auf Terpene substituierend oder wasserstoffziehend. Trägt man eine am Platinöhr befindliche Perle von $SbCl_3$ in ein Reagenzglas ein, auf dessen Boden eine Spur Terpentinöl (Citronen-, Bergamott-, Rosmarinöl) ausgegossen ist, so färbt sich die Perle gelb und dann roth (empfindliche und charakteristische Reaktion, welche die Camphene nicht zeigen) (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 38).

Terpene finden sich in den verschiedensten Pflanzenarten, am meisten in verschiedenen Coniferen, namentlich in den Gattungen Pinus, Picea, Abies. Das flüchtige Oel aus diesen Bäumen besteht ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$. Dieselbe Zusammensetzung haben die ätherischen Oele, welche durch Destillation der Früchte vieler Citrusarten mit Wasser erhalten werden. In einer Reihe anderer Oele kommen Terpene gemengt mit anderen, namentlich mit sauerstoffhaltigen, Körpern vor.

Die Terpene lassen sich eintheilen in Terpene $C_{10}H_{16}$ (Pinen, Camphen, Terpinolen, Sylvestren, Terpinen, Phellandren, Limonen, Dipentin), Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, Diterpene $C_{20}H_{32}$ und Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$ (WALLACH, *A.* 227, 300; vgl. TILDEN, *B.* 12, 1133; *J.* 1878, 979; GLADSTONE, *J.* 1872, 814). Die Sesquiterpene sieden bei 249 — 260° ; spec. Gew. = $0,904$ — $0,927$; sie sind in Alkohol wenig löslich und bilden mit HCl nur wenig einer Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$. — Die Diterpene $C_{20}H_{32}$ sieden bei 315° ; sie sind sehr zähe; spec. Gew. = $0,939$; unlöslich in Alkohol; verbinden sich kaum mit HCl.

Nomenklatur der Terpene und Campherarten. BAEYER (*B.* 27, 436) bezeichnet die Stammsubstanz dieser Körper, das Hexahydrocymol, als Terpan. Dann ist Tetrahydrocymol = Terpen, Menthol = Terpenol u. s. w.

Das Dihydrocamphen erhält den Namen Camphan, dann ist Borneol = Camphanol, Campher = Camphanon u. s. w.

Das Terpentingöl aus den Nadeln von *Pinus cembra* L. besteht nach FLAWITZKY (Z. 21, 368), neben einem Terpen mit dem Drehungswinkel $[\alpha]_D = +29,1^\circ$, aus einem Rechtssterpen vom Siedep.: 156° (kor.) bei 743,5 mm und vom spec. Gew. = 0,8746 bei $0^\circ/4^\circ$; 0,8585 bei $20^\circ/4^\circ$. $[\alpha]_D = +45,04^\circ$. Der Brechungskoeffizient für die Natriumlinie = 1,469 29.

Hydrochlorid C₁₀H₁₆.HCl. Schmelzpt.: 125° (Fl.); spec. Gew. = 0,8496. Drehungswinkel und Brechungskoeffizienten: Fl., Z. 21, 370. — Bromid C₁₀H₁₆Br₂. Flüssig. Spec. Gew. = 1,5943 bei $4^\circ/0^\circ$; 1,5725 bei $20^\circ/4^\circ$. $[\alpha]_D = +30,5^\circ$. Brechungskoeffizient für die Natriumlinie = 1,547 50. — Hydrat C₁₀H₁₆ + H₂O. Krystalle. Siedet oberhalb 210° (Fl.). Rechtsdrehend.

Schwedisches Terpentingöl, aus *Pinus sylvestris* dargestellt, hat die gleiche Zusammensetzung wie das russische (ATTERBERG, B. 10, 1203; WALLACH, A. 230, 240).

Venetianisches Terpentingöl wird aus dem Terpenin von *Larix europaea* Dec. abgetrennt.

Terpene (Pinen), von den Eigenschaften des Terpentingöls, finden sich im Fichtenadelöl, Wachholderbeeröl, Macisöl, Salveiöl, Citronenöl (WALLACH, A. 227, 287) u. s. w.

Mit Rechts-Pinen (Australen) sind wahrscheinlich identisch die Terpene aus Wermuthöl und dem Minzöle (von *Mentha viridis*). Mit Links-Terpen (Terebenten) sind wahrscheinlich identisch die Terpene aus Thymianöl und Anisöl (BRÜHL, B. 21, 156). Das Weihrauchöl hält 1-Pinen (WALLACH, A. 252, 101), ebenso das Salbeiöl und Macisöl (WALLACH).

Bildung. Pinen entsteht bei der Destillation von Copal, Weihrauch und Colophonium (WALLACH, RHEINDORFF, A. 271, 308).

Darstellung. Um reines Terebenten darzustellen, wäscht man das käufliche, meist säurehaltige (Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.) Oel mit Soda und unterwirft es dann einer fraktionirten Destillation, unter gewöhnlichem Druck (RIBAN, A. ch. [5] 6, 12).

Das Terebenten (aus französischem Terpentingöl) siedet bei 156° ; spec. Gew. bei $t^\circ = 0,8767 - 0,000\ 082\ 13$. $t - 0,000\ 000\ 10$. t^2 (RIBAN, A. ch. [5] 6, 17). Siedep.: $156,1^\circ$ bei 766,3 mm; spec. Gew. = 0,742 15 bei $156,1^\circ/4^\circ$ (R. SCHIFF, A. 220, 94). Linksdrehend; $[\alpha]_D = -40,3^\circ$. FLAWITZKY beobachtete an einem französischen Terpentingöl den Siedep.: 155° ; spec. Gew. = 0,8749 bei 0° , = 0,8587 bei 20° ; $[\alpha]_D = -43,4^\circ$. Brechungsvermögen: BRÜHL, B. 25, 153; vgl. GLADSTONE, Soc. 49, 613, 623. Bei zweistündigem Erhitzen von Terpentingöl auf 300° wandelt es sich in Isoterebenten um. Terpentingöl, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Benzol, Toluol, m-Xylol, Naphtalin, Anthracen, Methylanthracen und Phenanthren (SCHULTZ, B. 10, 114). Operirt man bei kaum sichtbarer Rothgluth, so zerfällt das Terpentingöl wesentlich in Wasserstoff, Isopren C₅H₈, Cymol, neben m-Xylol, Toluol und wenig Benzol. Gleichzeitig wandelt sich ein Theil des Terpentingöls in Terpinen um. Steigert man die Hitze, so entsteht mehr Benzol und daneben aromatische Kohlenwasserstoffe (TILDEN, Soc. 45, 411). — Terpentingöl absorbiert Sauerstoff aus der Luft und verharzt zum Theil; gleichzeitig entstehen Säuren. Die Absorption des Sauerstoffes erfolgt, rascher an der Sonne, als im Dunkeln (HOUZEAU, J. 1860, 54). Am raschesten absorbiren russisches und schwedisches Terpentingöl Sauerstoff (KINGZETT, Soc. 38, 51) unter Bildung von Ozon (SCHÖNBEIN, J. 1851, 298; 1853, 55, 57; vgl. dagegen BERTHELOT, J. 1859, 1859; HOUZEAU, J. 1860, 54). Nach PAPASOOLI (J. 1876, 400) wird der Sauerstoff, beim Absorbiren durch Terpentingöl, nicht ozonisiert; gleichzeitig mit dem Sauerstoff wird auch der Stickstoff der Luft absorbiert. Wie KINGZETT (J. 1876, 402) gefunden hat, bilden sich bei der Oxydation von Terpentingöl, in Gegenwart von Wasser, durch Luft Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd und die Körper C₁₀H₁₄O (Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig), C₁₀H₁₄O₂, C₁₀H₁₆O₃ (Pech, bitter schmeckend, in Wasser löslich) (Proc. chem. soc. Nr. 135, 51). Das sauerstoffhaltige Terpentingöl verliert seine oxydiren Eigenschaften durch Kochen. Bringt man Terpentingöl in, über Wasser befindlichen, Sauerstoff an die Sonne, so entsteht Pinolhydrat. Bleibt sauerstoffhaltiges Terpentingöl längere Zeit stehen, so scheidet sich ein Harz aus, das beim Destilliren mit Schwefelsäure ein flüchtiges Oel C₂₀H₃₂O₅ (?) übergehen lässt, während aus dem Rückstande eine krystallisirte, farblose Säure C₂₀H₃₀O₂ ausgezogen werden kann (KÜBERTH, J. 1854, 589). Bei längerem Stehen von Terpentingöl mit Luft bildet sich ein aldehyd-artiger Körper, welcher dem Oele durch Natriumdisulfid entzogen werden kann. Dieser Aldehyd ist ölig, nicht flüchtig, fast unlöslich in Wasser, reducirt lebhaft ammoniakalische Silberlösung und giebt mit Anilin eine krystallinische Verbindung C₁₀H₁₀O₂.N(C₆H₅)₂ (?) (SCHIFF, B. 16, 2012). Sauerstoffhaltiges Terpentingöl, längere Zeit mit Natrium in Berührung, scheidet ein Salz ab, aus welchem durch verdünnte Salpetersäure eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende, bei 97° schmelzende Säure abgetrennt werden kann (PAPASOGLI, J. 1876, 400). Unterwirft man ein Gemenge von Terpentingöl, Alkohol und

wässriger Schwefelsäure der Elektrolyse, so entstehen Terpenhydrat, Cymol, Terpin und zwei Säuren, von denen die eine ein in Alkohol schwer lösliches, krystallinisches Calciumsalz liefert; das Calciumsalz der anderen Säure ist in Alkohol leicht löslich. Die erstere Säure liefert ein Bleisalz Pb.C₁₂H₂₂SO₄, das (aus Wasser) in kleinen Nadeln krystallisiert (RENARD, *J.* 1880, 448). Digerirt man Terpentinöl mit Bleiglätte, an der Luft, so entsteht Terebentinsäure C₉H₁₄O₅. Bei der Oxydation von KMnO₄-Lösung (entsprechend 1 Mol. Sauerstoff), unter Kühlung, entstehen α-Pinonsäure C₁₀H₁₆O₃, Pinononsäure C₉H₁₄O₃ und Nopinsäure. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung (von 1%) bei 0° entstehen zwei Pinenglykole C₁₀H₁₆(OH)₂ und ein Keton C₁₀H₁₆O₂ (WAGNER, *JK.* 26, 349). Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend auf Terpentinöl ein; mit rauchender Salpetersäure, oder noch besser mit Salpeterschwefelsäure übergossen, entzündet sich das Terpentinöl. Verdünnte Salpetersäure wirkt ruhiger ein und erzeugt Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, eine Säure C₅H₈O₂, Dimethylfarnarsäure C₆H₈O₄ (ROSER, *B.* 15, 293), Oxalsäure, p-Toluylsäure, Terephthalsäure, Terebinsäure C₇H₁₀O₂, Terechrysinäure C₈H₈O₅ und Nitrobenzol. Aus Terpentinöl, Aethylnitrit und HCl entstehen Pinennitroschlorid, Cymol und Pinol C₁₀H₁₆O. Mit CrO₂Cl₂ in Berührung, entzündet sich Terpentinöl. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Terebinsäure, Terpenylsäure, etwas Terephthalsäure (FITZIG, KRAFFT, *A.* 208, 74) und Terpilonsäure C₉H₁₄O₆. Terpentinöl verbindet sich direkt mit (2 Mol.) unterchloriger Säure. Beim Destilliren von Terpentinöl mit Chlorkalk wird Chloroform gebildet (CHAUTARD, *J.* 1851, 501). Chlor, in Terpentinöl geleitet, erzeugt eine klebrige Verbindung C₁₀H₁₂Cl₄ (spec. Gew. = 1,360 bei 15°) (DEVILLE, *A.* 37, 190). Terpentinöl absorbiert bei -15° zwei Atome Chlor, ohne HCl zu entwickeln. Beim Destilliren zerfällt die Verbindung C₁₀H₁₆Cl₂ in Cymol und HCl. Zinkstaub wirkt bei 100° heftig auf die Verbindung C₁₀H₁₆Cl₂ ein und liefert HCl, Cymol und Diterebenten (NAUDIN, *Bl.* 37, 111). Bei anhaltendem Erhitzen von Terpentinöl mit Chlorjod, zuletzt auf 300°, entstehen CCl₄, C₂Cl₆ und Perchlorbenzol (RUOFF). Bei der Einwirkung von Brom auf Terpentinöl wird Cymol gebildet (OPPENHEIM, *B.* 5, 628). Verbindet sich mit 2 At. Brom, aber beim Eintropfen eines Gemisches von Pinen und CCl₄ in abgekühltes (und mit CCl₄ verdünntes) Brom auch mit 4 At. Brom (TILDEN, *Soc.* 69, 1009). Mit überschüssigem Brom liefert Terpentinöl das Derivat C₁₀H₁₂Br₄ (DEVILLE). Erhitzt man Terpentinöl mit Jod auf 230–250°, so wird nur wenig Cymol (KEKULÉ, *B.* 6, 437) gebildet, dafür treten aber auf: m-Xylol, wenig p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, ein Kohlenwasserstoff C₁₁H₁₆ (Siedep.: 189–193°) und Polyterpene (C₁₀H₁₆)_x, d. h. also dieselben Zersetzungsprodukte, welche auch beim Erhitzen von Campher mit ZnCl₂ erhalten werden. Wahrscheinlich entstehen alle diese Körper durch Zersetzung des vorher gebildeten Cymols (PREIS, RAYMANN, *B.* 12, 219; vgl. ARMSTRONG, *B.* 12, 1757). Beim Erhitzen mit Jodphosphonium auf 300° liefert Terpentinöl den Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₀ (Siedep.: 160°) (BAEYER, *A.* 155, 276). Liefert beim Erhitzen mit HJ (spec. Gew. = 2,02) auf 280°: C₁₀H₁₈ (Siedep.: 165°), C₁₀H₂₀ (Siedep.: 170–175°), C₁₀H₂₂ (Siedep.: 155–162°) und C₅H₁₂ (Siedep.: 40°) (BERTHELOT, *J.* 1869, 332). Beim Erhitzen von Terpentinöl mit Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) und etwas Phosphor auf 275° entstehen: C₁₀H₂₀ (wahrscheinlich in zwei Modifikationen), sowie wenig Toluol und Isoxylol (oder Hexahydrotoluol und Hexahydroisoxylol) (ORLOW, *JK.* 15, 44). Terpentinöl, mit Vitriolöl geschüttelt, wandelt sich in Camphen und Terpilen um; daneben entstehen Cymol, Colophen und ein Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₀. Erhitzt man Terpentinöl mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume H₂SO₄ und H₂O) auf 80°, so entsteht nur Terpilen (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1754). Durch Vermischen von 1 Thl. Terpentinöl mit 20 Thln. Vitriolöl entsteht, neben anderen Körpern, eine Säure C₂₀H₃₂.H₂SO₄, die, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, Borneolschwefelsäure C₁₀H₁₈SO₄ liefert (BOUCHARDAT, LAFONT, *J.* 1887, 722). Bei mehrwöchentlichem Stehen von Terpentinöl mit krystallisirter Ameisensäure entsteht Terpilenformiat CHO₂.C₁₀H₁₇, neben wenig Terpinformiat und etwas linksdrehendes Diterpilen C₂₀H₃₂. Erhitzt man Terpentinöl mit krystallisirter Ameisensäure auf 100°, so entsteht fast nur inaktives Diterpilen (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 179). Beim Vermischen der Eisessiglösungen von 12 Thln. linksdrehendem Terpentinöl und 8,8 Thln. CrO₃ entsteht ein linksdrehendes Terpilen, ein bei 174–178° siedendes, linksdrehendes Terpen, das sich ganz wie Citronenöl verhält, und etwas Cymol (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 45, 167). Bleibt 1 Vol. (französisches) Terpentinöl mit 3 Vol. Eisessig 6 Monate lang stehen, so geht ein Theil des Terpentinöls in Limonen (?) über, und daneben entstehen drei Acetate C₂H₃O₂.C₁₀H₁₇. Verhalten von Terebenten gegen wässrige Ameisensäure und Essigsäure: BOUCHARDAT, OLIVIERO, *Bl.* [3] 9, 364. Beim Schütteln von Pinen mit Eisessig und ZnCl₂ entstehen: l-Limonen, Pinenhydrochlorid, l-Terpineolacetat und l-Campher (ERTSCHIKOWSKY, *JK.* 28, 132). Beim Vermischen mit (1/2 Thl.) Trichloressigsäure entsteht ein Ester des l-Borneols; mit mehr Trichloressigsäure wird hauptsächlich die Carvenverbindung C₁₀H₁₆.2C₂HCl₃O₂ gebildet (REYCHLER,

Bl. [3] 15, 368). Durch Erhitzen von Terpentinöl mit Benzoësäure auf 150° entstehen Camphen, Terpilen und Camphenolbenzoate C₇H₅O₂.C₁₀H₁₇ (BOUCHARDAT, LAFONT, *B.* 24 [2] 904). Beim Erhitzen von Terpentinöl mit Diäthylsulfat auf 120° wird Cymol erzeugt, wie es scheint, unter vorheriger Bildung eines Additionsproduktes von Cymol an Diäthylsulfat C₁₀H₁₄.(C₂H₅)₂SO₄, das, bei weiterem Erhitzen, Cymol abgibt (BRUÈRE, *J.* 1880, 444). — Terpentinöl ist ein gutes Lösungsmittel für Harze und dient daher ganz allgemein zur Darstellung von Lacken und Firnissen; man benutzt es als Verdünnungsmittel in der Malerei. In der Medizin wird es als äusserliches und innerliches Mittel verwendet; man gebraucht es auch als Desinfektionsmittel, weil es Fäulniss und Gährungen hemmt. — Verbindung (C₁₀H₁₆)₂.HgCl₂: MAUMÉNÉ, *J.* 1881, 355.

Verbindung C₂₀H₃₃ClO. *B.* Man zerlegt die Verbindung C₁₀H₁₆.2CrO₂Cl₂ durch Wasser, reducirt die gebildete Chromsäure durch SO₂ und destillirt im Dampfströme (HENDERSON, SMITH, *Soc.* 55, 47). — Goldgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,013 66 bei 15°. Zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, unter Bildung von C₂₀H₃₁Cl.

Verbindung C₂₀H₃₁Cl. *B.* Beim Destilliren der Verbindung C₂₀H₃₃ClO im Vakuum (HENDERSON, SMITH). C₂₀H₃₃ClO = C₂₀H₃₁Cl + H₂O. — Siedet im Vakuum bei 180 bis 185°; spec. Gew. = 0,974 07 bei 15°.

Verbindung C₁₀H₁₆.2CrO₂Cl₂. Bräunlicher Niederschlag, erhalten durch Vermischen der Lösungen von Pinen und CrO₂Cl₂ in CS₂ (HENDERSON, SMITH, *Soc.* 55, 45). Zersetzt sich an der Luft. Verliert bei 80–90° 1 Mol. HCl. Wasser scheidet die Verbindung C₂₀H₃₃ClO ab.

Pikrat C₁₀H₁₆.C₆H₃(NO₂)₃O. *B.* Beim Kochen von 10 Thln. Terpentinöl (Pinen) mit 1 Thl. Pikrinsäure (LEXTREIT, *Bl.* 46, 117; TILDEN, FORSTER, *Soc.* 63, 1388). — Strohgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Beim Erhitzen für sich destillirt Camphen über. Wird von HCl nicht verändert. Alkoholisches NH₃ erzeugt, in der Hitze, Pikramid C₆H₂(NO₂)₃.NH₂ und inaktives Borneol. Kaltes (alkoholisches) Kali (aber nicht Natron oder Baryt) erzeugt ein Kalisalz. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Borneol.

Pinenkaliumpikrat C₁₀H₁₆ + K.C₆H₃N₃O₇. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Pinenkikrat mit KOH, gelöst in Alkohol (TILDEN, FORSTER). — Rothe, bronzeglänzende Nadeln. Giebt an Alkohol alles Kali ab. Zerfällt bei 150° in Camphen und Kaliumpikrat.

Limonen, Dipentin und Camphen verbinden sich nicht mit Pikrinsäure.

Inaktives Pinen. *B.* Beim Erhitzen von 10 g Pinennitrosylehlorid mit 30 ccm Anilin und 80 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 258, 344). — Flüssig. Siedep.: 155–156°; spec. Gew. = 0,858 bei 20°; Brechungsexponent n_D = 1,465 53 bei 21°.

cis-Terpinhydrat, Menthandiol C₁₀H₂₂O₃ = CH₃.C(OH) < $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2 \end{matrix} \right\rangle \text{CH.C(CH}_3\text{).OH} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C(OH).CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.C(CH}_3\text{)(OH).CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH} (?)$. *B.* Bildet sich, wenn Terpentinöl längere Zeit mit Wasser in Berührung bleibt; rascher erfolgt die Bildung, wenn man ein Gemisch von Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure stehen lässt (WIGGERS, *A.* 57, 247). Beim Stehen von Terpendihydrochlorid C₁₀H₁₆.2HCl mit wässrigem Alkohol (FLAWITZKY, *B.* 12, 2358). Bei 5tägigem Stehen, unter Umschütteln, von (1 Thl.) festem Terpeneol mit (100 Thln.) Schwefelsäure (von 5%) und wenig Benzol (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 28, 1781). Bei mehrtägigem Schütteln von (1 Thl.) l- oder d Linalool, von Geraniol, oder leichter von Pinen mit (20 Thln.) Schwefelsäure (von 5%) (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 28, 2137). — *D.* Man lässt, anfangs unter häufigem Umschütteln, ein Gemisch von 8 Thln. Terpentinöl, 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25–1,3) und 1 Thl. Alkohol (von 80%) stehen (WIGGERS). — 4 l Terpentinöl, 3 l Alkohol (von 85%) und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure bleiben 1–1½ Monate stehen (DEVILLE, *A.* 71, 348). — Man lässt zunächst zwei Tage lang ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), 1 Vol. Holzgeist und 2½ Vol. Terpentinöl im Kolben stehen, dann gießt man es in eine Schale und versetzt es, alle zwei Tage, mit kleinen Mengen Holzgeist (TILDEN, *J.* 1878, 638). — Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an Terpinhydrat hängt ab von der Natur des Terpentinöls. Amerikanisches und französisches Terpentinöl liefern leicht Terpene, die Terpene vom Siedep.: 176° aber keins. — Grofse, monokline Säulen (RAMMELSBERG, *A.* 52, 391). Schmilzt, unter Wasserverlust, bei 116–117°; bei weiterem Erhitzen destillirt wasserfreies Terpene über, das bei 102–105° schmilzt und bei 258° (kor.) siedet (WALLACH, *A.* 230, 248). Mol.-Verbrennungswärme = 1449,1 Cal. und von C₁₀H₂₀O₂ = 1454,4 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 18, 402). Molekularbrechungsvermögen von C₁₀H₂₀O₂ = 81,0 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Löst sich in 200 Thln. kaltem und in 22 Thln. kochendem Wasser (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 268); 100 Thl. Alkohol von 85% lösen bei 10° 14,49 Thle. (DEVILLE). Unlöslich in Ligroin. Terpinhydrat verliert, beim Stehen über

Schwefelsäure, H₂O und hinterlässt wasserfreies Terpin C₁₀H₂₀O₂. Das wasserfreie Terpin zieht sehr begierig Wasser an und geht wieder in das Hydrat über. Zerfällt, beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H₂SO₄, 7 Vol. H₂O), in Wasser und Terpinen; mit einer stärkeren Säure (1 Vol. H₂SO₄, 2 Vol. H₂O) entstehen daneben Terpinolen C₁₀H₁₆, Terpeneol C₁₀H₁₆O und etwas Cineol C₁₀H₁₈O. Beim Kochen mit verd. Phosphorsäure (oder mit Eisessig) entsteht wesentlich Terpeneol. Wird durch 1/2 stündiges Erhitzen mit 2 Thln. KHSO₄ auf 190—200° in Terpeneol umgewandelt, das, bei weiterem Erhitzen mit KHSO₄, ganz in Dipentin übergeht (WALLACH, A. 230, 253). Beim Behandeln mit P₂O₅ liefert das Terpin Terebin und Colophen. Von verdünnter Salpetersäure wird Terpin zu Terebinsäure, p-Toluylsäure und Terephtalsäure oxydirt; mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Terpenylsäure C₈H₁₂O₄. Terpin liefert, beim Behandeln mit Salzsäuregas oder mit PCl₅, Dipentindihydrochlorid C₁₀H₁₆.2HCl und ebenso mit HBr oder PBr₃ das Dipentinderivat C₁₀H₁₆.2HBr und mit HJ: C₁₀H₁₆.2HJ. Es erklärt sich dies daraus, dass Terpinhydrat von HBr u. s. w. zunächst in Dipentin umgewandelt wird. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° entsteht ein Jodür C₁₀H₁₅J (BOUCHARDAT, LAFONT, J. 1888, 905) und bei 210° ein Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₀. Bei 100° entstehen noch ein Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈ und Diterpen C₂₀H₃₂ (Siedep.: 320—330°; spec. Gew. = 0,9521 bei 0°) (BERKENHEIM, B. 25, 696). 10 g gepulvertes Terpinhydrat lösen sich langsam in 20 cem farbloser, konzentrierter Salpetersäure zu einer rosenrothen Flüssigkeit, aus welcher sich, bei gelindem Erwärmen, ein öliger Salpetersäureester abscheidet (WALLACH, A. 239, 19). Bei der Einwirkung eines Gemisches gleicher Theile Vitriolöl und Wasser und auch beim Behandeln mit kalter Salpetersäure oder Phosphorsäure entsteht Terpenylen C₁₀H₁₆. Beim Erwärmen von wasserfreiem Terpin mit Brom auf 50° entsteht ein Gemenge der Bromide C₁₀H₁₆Br₂ (OPPENHEIM, B. 5, 95) und C₁₀H₁₅Br₃. Das Bromid C₁₀H₁₆Br₂ zerfällt leicht (durch Behandeln mit Anilin oder durch Destillation) in Cymol (BARBIER, Bl. 17, 17). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Bromid C₁₀H₁₆Br₂ Terephtalsäure (OPPENHEIM, B. 5, 627). Beim Ueberleiten von Terpin über Natronkalk bei 400° soll eine Säure C₈H₁₀O₂ (?) entstehen. Von Eisessig wird Terpinhydrat in Terpenylen C₁₀H₁₆ und Wasser zerlegt; mit Essigsäureanhydrid entsteht aber ein Terpinacetat.

Das Acetat desselben Terpins entsteht aus cis-Cineoldihydrobromid (Schmelzpt.: 39°), Silberacetat und Eisessig bei 0° (BAEYER, B. 26, 2865). Man verseift das Acetat durch alkoholisches Kali. — Aus trans-Cineoldihydrobromid (Schmelzpt.: 64°) entsteht, in gleicher Weise, *trans-Terpin* C₁₀H₂₀O₂, das krystallwasserfrei ist und bei 156—158° schmilzt (BAEYER). Es krystallisirt, aus Eisessig, in stark glänzenden, kurzen Prismen oder Tafeln. Siedep.: 263—265°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Essigäther. Beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ entsteht Terpeneol. Mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht ausschließlich trans-Cineoldihydrobromid.

Terpinacetat C₁₂H₂₂O₃ = C₈H₈O₂.C₁₀H₁₉O. D. Durch Erhitzen von Terpin mit Essigsäureanhydrid auf 140° (OPPENHEIM, A. 129, 157). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck. Siedep.: 140—150° bei 20 mm Riecht nach Orangen. Wird von Wasser in Essigsäure und einen Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆ zerlegt.

Terpendioxyhydrat (?) C₁₀H₁₆O₂.H₂O. B. Beim Einleiten von Luft in ein Gemenge von Terpinöl und Wasser (KINOZETT, Soc. 38, 52). — Bleibt beim Verdunsten des Wassers als eine klebrige Masse zurück. Liefert bei der Destillation ein Öl und eine krystallinische Masse.

Terpenhydrochlorid, Pinenhydrochlorid, „künstlicher Campher“ C₁₁H₁₇Cl

$$= \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CCl} \cdot \text{C}_3\text{H}_7(?)$$
 B. Beim Ein-

leiten von trockenem Salzsäuregas in (französisches oder amerikanisches) Terpinöl für sich (TROMMSDORFF [1803]; OPPERMAN, P. 22, 199; DUMAS, A. 9, 56; vgl. BLANCHET, SELL, A. 6, 259), unter Abkühlung, oder nach dem Verdünnen mit Benzol oder CS₂ (BERTHELOT, A. ch. [3] 40, 5, 31; TILDEN, B. 12, 1131; FLAWITZKY, Z. 12, 57); leitet man HCl in ein Gemisch von Terpinöl und absoluten Aether, so entsteht, neben dem Monohydrochlorid, auch noch Dihydrochlorid (FLAWITZKY). — Dem Campher ähnliche, sehr flüchtige Krystalle. Schmelzpt.: 125°; Siedep.: 210° (TILDEN). Molekularbrechungsvermögen = 81,52 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 348). Das Hydrochlorid aus rechtsdrehendem Terpinöl ist inaktiv, jenes aus linksdrehendem ist linksdrehend $[\alpha]_D = -30,687^\circ$ (PESCI, G. 18, 223), $-26,3^\circ$ (WALLACH, A. 252, 156). Riecht wie Campher. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Reagirt neutral. Wird von Wasser und Alkalien beim Kochen nicht angegriffen. Fällt nicht die Silberlösung. Wandelt sich bei 250° um in Camphenhydrochlorid (MARSH, GARDNER, Soc. 59, 730). Zersetzt sich, beim Erhitzen mit Wasser

auf 200°, in HCl und Tereben. Beim Erhitzen mit Seife oder Natriumbenzoat wird Camphen gebildet; ebenso beim Destilliren über HgO (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 152). Beim Ueberleiten über glühenden Kalk entstehen Camphen und Polyterpene C₁₅H₂₄, C₂₀H₃₂. Liefert, beim Behandeln mit Chlor, die Verbindung C₁₀H₁₆Cl₂, welche aus Alkohol krystallisirt und bei 107° schmilzt (PAPASOGLI, *B.* 10, 84). Beim Erhitzen mit HJ (spec. Gew. = 1,95) auf 200° entsteht Tetrahydroterpen C₁₀H₂₀. Beim Erhitzen mit Natrium entstehen Hydrocamphen C₁₀H₁₈ und flüssiges Hydrodicamphen C₂₀H₃₄ (MONTGOLFIER). LETTS (*B.* 13, 793) erhielt bei dieser Reaktion zwei Modificationen des Hydrodicamphens und einen Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₇ (Dampfdichte gef. = 137; II = 1), der krystallisirt, bei 94° schmilzt und bei 157–158° siedet. Mit Chlor bildet er die Verbindung C₁₀H₁₇Cl und mit Brom den krystallisirten Körper C₁₀H₁₆Br.

Flüssiges Hydrochlorid 3C₁₀H₁₆.HCl = C₁₀H₁₆.2HCl + (C₁₀H₁₆)₂.HCl. Entsteht, nach BARBIER (*Bl.* 40, 323), beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von linksdrehendem Terpininöl mit HCl. — Siedep.: 120° bei 45 mm; spec. Gew. = 1,016. $[\alpha]_D = -6,51^\circ$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° entsteht daraus ein bei 157° siedendes Terpen C₁₀H₁₆, mit dem spec. Gew. = 0,8812 bei 0° und $[\alpha]_D = -19,9^\circ$.

Aus linksdrehendem Terpininöl und Salzsäuregas entsteht, aufer der festen Verbindung, noch die flüssige Verbindung C₁₀H₁₆.HCl, die bei 120° bei 40 mm siedet, mit dem spec. Gew. = 1,017 bei 0° und $[\alpha]_D = -29^\circ$. Alkoholisches Kali spaltet daraus ein Terpen C₁₀H₁₆ ab vom Siedep.: 157°; spec. Gew. = 0,8815 bei 0°; $[\alpha]_D = -40^\circ$ (BARBIER).

Terpenhypoehlorit C₁₀H₁₈Cl₂O₂ = C₁₀H₁₆(HClO)₂. *D.* Durch Vermischen mit Terpininöl mit einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure und Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether (WHEELER, *Z.* 1868, 170). — Gelblicher, neutraler Syrup. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von C₁₀H₁₆(HClO)₂ mit Natrium scheint eine Säure C₁₀H₁₆O₃ zu entstehen. Mit Kali entstehen das Glyköl C₁₀H₁₈O₃ und das Chlorhydrin C₁₀H₁₇ClO₂.

Terpenhydrobromid C₁₀H₁₇Br = C₁₀H₁₆.HBr. Gleicht dem Terpenhydrochlorid (DEVILLE, *A.* 37, 181). Schmelzp.: 90° (WALLACH, *A.* 239, 7; vgl. PAPASOGLI, *B.* 10, 84). Siedet nicht unzersetzt. Das Hydrobromid aus rechtsdrehendem Terpininöl schmilzt bei 81° und ist inaktiv; jenes aus linksdrehendem Terpininöl schmilzt bei 87° und ist linksdrehend; $[\alpha]_D = -27,80^\circ$ (PESEI, *G.* 18, 223), $-24,6^\circ$ (WALLACH, *A.* 252, 156).

1-Brom-4^h,8-Terpan C₁₀H₁₇Br = CH₃.CBr $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2, \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2, \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ C: C(CH₃)₂. *B.* Beim Einleiten, unter Kühlung, von HBr in das mit (1 Mol.) Zinkstaub versetzte Gemisch aus 20 g Bromterpandibromid C₁₀H₁₇Br₂, 100 cem trockenem Aether und 20 cem Alkohol (BAEYER, BLAU, *B.* 28, 229). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 34–35°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Nimmt direkt 2 At. Brom und 1 Mol. HBr auf. Wird durch NOCl blau gefärbt. Mit HBr + NaNO₂ entsteht ein Nitrosobromid, das blaue Krystalle bildet und bei 44° schmilzt.

Pinendibromid C₁₀H₁₆Br₂. *B.* Man trägt 40 cem Brom in ein Gemisch aus 100 g Terpininöl und 500 g CCl₄ ein, destillirt den Chlorkohlenstoff ab und versetzt den Rückstand vorsichtig mit alkoholischem Kali. Man kocht einige Stunden, verjagt dann den Alkohol, destillirt, aus dem Rückstande, die Kohlenwasserstoffe im Dampfströme ab, löst den nicht flüchtigen Rückstand in gleichviel absol. Alkohol und kühlt stark ab (WALLACH, *A.* 264, 7). Beim Eintröpfeln, unter Kühlung, von HBrO in Pinen (WAGNER, GINZBERG, *B.* 29, 890). — Sechseckige Krystalle (aus Holzgeist + Aether). Schmelzp.: 169–170°. Sublimirt leicht, im Vakuum, ohne vorher zu schmelzen. Inaktiv. Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Beim Erhitzen mit Anilin auf 180° entsteht Cymol.

Terpenhydrojodid C₁₀H₁₇J = C₁₀H₁₆.HJ. Flüssig (DEVILLE).

Nitrosoterpen, Nitrosopinen C₁₀H₁₆NO = C₁₀H₁₄:N.OH. *B.* Beim Erhitzen von 100 g Nitrosylechloridterpen C₁₀H₁₆.NOCl, gelöst in 300 cem Alkohol (von 90%), mit 12 g Natrium (TILDEN, *J.* 1875, 391; WALLACH, *A.* 268, 198). — Nitrosoterpen, aus amerikanischem oder französischem Terpininöl und aus dem Terpen von Juniperus communis dargestellt, krystallisirt monoklin (MASELYNE, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 132°. Sublimirt wenig oberhalb dieser Temperatur. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in heißer Natronlauge. Sehr schwer löslich in Ligroin. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl. Zerfällt, bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen mit verd. HCl, in Carvakrol und Hydroxylamin (BAEYER, *B.* 28, 646). Wird von Schwefelammonium nicht reducirt, liefert aber mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, NH₃ und einen Kohlenwasserstoff. Mit Zinkstaub (+ Eisessig) entsteht eine Base C₁₀H₁₅.NH₂. Giebt mit Brom eine Verbindung

C₁₀H₁₅NO.Br₂ (?), die beim Erhitzen HBr entwickelt. Wird das Bromprodukt mit Anilin gekocht, die Masse mit angesäuertem Wasser und Aether geschüttelt, so geht in den Aether ein Harz über, aus dem durch Natriumamalgam eine Base C₁₀H₁₆N (?) entsteht. Dieselbe giebt ein gelbes Platinsalz (C₁₀H₁₅N.HCl)₂.PtCl₄. Beim Erhitzen mit Terpentinöl geht das Nitrosoterpen in eine polymere (?), wachsartige Modifikation über, die in Alkohol fast unlöslich ist. — Na.C₁₀H₁₄NO. Wird durch Fällen einer ätherischen Lösung von Nitrosoterpen mit C₂H₅O.Na erhalten (GOLDSCHMIDT, ZÜRREK, B. 18, 2223).

Bromid C₁₀H₁₆NOCl.Br₂. B. Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Isotriptylchloridterpen in CHCl₃ (GOLDSCHMIDT, ZÜRREK, B. 18, 2223). — Krystallinisch. Schmelzp.: 130—131°.

Nitrosylchloridterpen, Pinen-Nitrosylchlorid C₁₀H₁₆NOCl =

C₈H₇.CH $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{CH} \\ \text{CH}.\text{CHCl} \end{array} \right\rangle \text{C}(\text{NO}).\text{CH}_3$ oder (C₁₀H₁₆NOCl)₂. B. Beim Einleiten von Nitrosyl-

chlorid NOCl in Terpentinöl (BUNGE, Z. 1869, 579; TILDEN, J. 1875, 390; TILDEN, SHENSTONE, J. 1877, 427). — D. Man trägt allmählich je 3 ccm eines Gemisches aus Eisessig und roher HCl (von 33 %) in 6 ccm eines gut abgekühlten Gemenges von 14 Vol. Pinen, 20 Vol. Isoamylnitrit und 34 Vol. Eisessig, indem man vor jedem neuen Zusatz wartet, bis die blaue Färbung verschwindet. Die ausgefallenen Krystalle löst man in CHCl₃ und fällt mit Holzgeist (WALLACH, A. 245, 252). Man tröpfelt 15 ccm rohe Salzsäure (von 33 %) in ein stark abgekühltes Gemisch aus 50 g Terpentinöl, 50 g Eisessig und 50 g Aethylnitrat (WALLACH, OTTO, A. 253, 251). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 102 bis 103°. Inaktiv. Wird von Diäthylamin oder alkoholischem Kali zerlegt unter Bildung von Nitrosoterpen; mit Piperidin entsteht aber ein Körper C₁₀H₁₆(NO).N.C₅H₁₀. Mit Anilin entstehen inaktives Pinen und Aminoazobenzol (W., A. 258, 343); mit Benzylamin: C₁₀H₁₆(NO).N.C₆H₇. Mit HCl-Gas (+ Aether) entsteht i-Hydrochlorcarvoxim; mit Aetherbromwasserstoff entsteht i-Hydrobromearvoxim.

Pinennitrosylbromid C₁₀H₁₆NOBr. D. Man versetzt ein gut gekühltes Gemisch aus 15 ccm Terpentinöl, 20 ccm Isoamylnitrit und 20 ccm Aethylalkohol sehr allmählich mit einem Gemenge aus 7 ccm Bromwasserstoffsäure (von 60 %) und 10 ccm Alkohol (WALLACH, A. 245, 253). Die ausgeschiedene Verbindung wird in CHCl₃ gelöst und durch Holzgeist gefällt. — Gleich dem Pinennitrosylchlorid. Schmilzt unter Zersetzung bei 91—92°.

Pinennitrolbenzylamin C₁₇H₂₄N₂O = C₁₀H₁₆(NO).NH.CH₂.C₆H₅. B. Aus d- oder l-Pinennitrosylchlorid, Benzylamin und Alkohol (WALLACH, A. 252, 130). — Rhombisch-hemiëdrische (HINTZE, A. 252, 131) Säulen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 122—123°. Inaktiv. — C₁₇H₂₄N₂O.HCl. Prismen (aus heissem Wasser).

Nitroterpen C₁₀H₁₅NO₂. B. Beim Schütteln von zwei Thln. Nitrosoterpen (dargestellt durch Eintragen der Lösung von 135 g KNO₃ in ein abgekühltes Gemisch aus 100 Thln. linksdrehendem Terpentinöl, 400 Thln. H₂O und 145 g Vitriolöl) mit 1 Thl. wässrigem NH₃ (spec. Gew. = 0,94) (PESCI, BERTELLI, G. 16, 339). Nach einigen Stunden verdünnt man das Gemisch mit Wasser, säuert mit verd. HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Dampfstrom destilliert, wobei zunächst Terpentinöl und dann Nitroterpen übergeht. — Nicht destillirbares Oel. Linksdrehend. Löslich in Alkohol, Aether, CHCl₃ und CS₂. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Aminoterpen reducirt.

Das Nitroterpen aus rechtsdrehendem (amerikanischem) Terpentinöl ist rechtsdrehend; spec. Gew. = 1,0499 (PESCI, G. 18, 221).

Hydroazocamphen C₁₀H₁₇NO₂. B. In der Mutterlauge von der Darstellung von Terpin (aus Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure) finden sich zwei Verbindungen C₁₀H₁₇NO₂ (TANRET, J. 1887, 1119). Dieselben entstehen auch beim Einleiten von NO₂ in flüssige Terpentinölhydrate (F.). Man wäscht jene Mutterlauge mit Wasser und schüttelt sie dann mit schwacher Natronlauge. Die alkalische Lösung wird mit verd. H₂SO₄ angesäuert und mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Man verdunstet die Chloroformlösung, krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um und trennt das Gemisch der beiden isomeren Körper durch Aether.

a. α-Derivat. Schmelzp.: 210°. Siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 283°. [α]_D = +69°. Löslich bei 13° in 68 Thln. und bei 100° in 20 Thln. Wasser. Löslich in 6 Thln. Alkohol (von 90 %) und in 30 Thln. Aether. Wird durch FeCl₃ violett gefärbt. Durch Eisenfeile und verd. H₂SO₄ erfolgt Reduktion zu α-Dihydrocamphen C₁₀H₁₇NO. Mit angesäuerter Chamäleonlösung entstehen (auch aus β-Hydroazocamphen) Terpentinsäure C₈H₁₂O₂ u. a. Körper (TANRET, B. 21 [2] 237, 352). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 220° entsteht Dihydrocamphin. — Ca(C₁₀H₁₆NO₂)₂ + 3H₂O. Feine Krystalle.

b. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (TANRET). Ist wahrscheinlich ein Gemenge von zwei isomeren Körpern. — Schmelzp.: 100–114°; Siedep.: 274°. Löslich bei 13° in 42 Thln. und bei 100° in 17 Thln. Wasser. Löslich in 2,5 Thln. Alkohol und in 13,7 Thln. Aether. $[\alpha]_D = +18,4^\circ$. Verhält sich wie das α -Derivat.

Dihydrocamphin C₁₀H₁₇NO. *a.* α -Derivat. *B.* Durch Behandeln von α -Hydroazocamphen mit Eisenspänen und verd. H₂SO₄ (TANRET, *J.* 1887, 1121). — Spiesfe. Schmelzp.: 190°. Siedet nicht unzersetzt gegen 300°. $[\alpha]_D = +50^\circ$. Löst sich bei 13° in 12 Thln. Wasser. — C₁₀H₁₇NO.HCl. — (C₁₀H₁₇NO)₁₂.6HCl.PtCl₄. — C₁₀H₁₇NO.HNO₃. — (C₁₀H₁₇NO)₂.H₂SO₄. Wird durch Wasser zersetzt. (C₁₀H₁₇NO)₂.HgCl₂. Liefert mit Natronlauge einen krystallinischen Niederschlag (C₁₀H₁₇NO)₂.HgO, der in feinen Nadeln krystallisiert, bei 260° schmilzt und sich bei 13° in 70 Thln. und bei 100° in 30 Thln. Wasser löst.

b. β -Derivat. *B.* Durch Reduktion von (rohem) β -Hydroazocamphen (TANRET). — Tafeln. Schmelzp.: 67°; Siedep.: 290°. $[\alpha]_D = +27^\circ$. Löst sich bei 13° in 10 Thln. Wasser; schwer löslich in heissem Wasser.

c. γ -Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β -Derivat, bei der Reduktion von rohem β -Hydroazocamphen (TANRET). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 128°. $[\alpha]_D = +8^\circ$. Löslich bei 13° in 40 Thln. und bei 100° in 30 Thln. Wasser.

2. *d*-Limonen, Hesperiden, Carven, Citren (CH₃)₂.CH.C<<CH₂.CH₂ CH:CH>>CH.CH₃

= CH₃>>C.CH<<CH₂.CH₂
CH₂.CH>>C.CH₃. *a.* *d*-Limonen. *V.* Im Pomeranzschalenöl

(WRIGHT, *J.* 1873, 369), Citronenöl, Bergamottöl (WALLACH), Kümmelöl (Carven) (SCHWEIZER, *A.* 40, 333; SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75), Dillöl (NIETZKI, *J.* 1874, 819), Erigeronöl (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 2854), Fichtennadelöl (WALLACH). — Siedep.: 176,5° bei 753,7 mm; spec. Gew. = 0,853 bei 9,8°/4°; 0,713 25 bei 176,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 95). Citren siedet bei 168–168,5°; spec. Gew. = 0,8594 bei 9,9°/4°; 0,7283 bei 168°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 560). Spec. Gew. = 0,8464 bei 18° (BELLSTEIN, WIEGAND). Für die Lösung in CHCl₃ und bei $p = 14,38\%$ und $t = 8^\circ$ ist $[\alpha]_D = +106,8^\circ$ (WALLACH, CONRADY, *A.* 252, 145). $[\alpha]_D = 120,47^\circ$; Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: KREMERS, *Am.* 17, 694. Molekularbrechungsvermögen = 45° (s. BRÜHL, *B.* 21, 151). Liefert kein Terpinhydrat. Mit NOCl entsteht ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat (TILDEN, *B.* 12, 1133; *J.* 1878, 979). Absorbirt direkt 1 Mol. trockenes Salzsäuregas; in Gegenwart eines feuchten Lösungsmittels entsteht aber Dipentindihydrochlorid. Durch Anilin (oder Natriumacetat) wird aus diesen Hydrochloriden Limonen regenerirt. Liefert mit Brom ein bei 104–105° schmelzendes Tetrabromid. Wandelt sich bei 250–270° in Dipentin um (WALLACH, *A.* 227, 301). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht wesentlich CO₂ und daneben etwas Essigsäure und wenig eines flüssigen Camphers C₁₀H₁₆O (WRIGHT). Verhält sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl (SAUER, GRÜNLING; vgl. ARNDT, *B.* 1, 204). Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Hesperinsäure C₂₀H₂₆O₁₇.2H₂O (WRIGHT), aber keine *p*-Tolnylsäure (TILDEN, *Soc.* 53, 880; 63, 293). Wird von Chamäleonlösung zu Limonetrif C₁₀H₁₆(OH)₄ und Oxyterpenylsäure oxydirt. Wird nicht durch HJ reducirt. Wird von Ameisensäure in Diterpilen C₂₀H₃₂ umgewandelt. Verbindet sich direkt mit (2 Mol.) Trichloressigsäure.

Verbindung mit Trichloressigsäure C₁₀H₁₆.2C₂HCl₃O₂. Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (REYCHLER, *Bl.* [3] 15, 367). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in CHCl₃.

b. Links-Limonen. *V.* Im Fichtennadelöle (von Pinus sylvestris, P. picea), neben Links-Pinen (WALLACH, *A.* 245, 222; 246, 222). — Siedep.: 175–176°; spec. Gew. = 0,846 bei 20°. Für eine 6,126procentige alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -105^\circ$. Molekularbrechungsvermögen = 45,23. Liefert ganz dieselben Derivate wie Rechts-Limonen, nur sind dieselben linksdrehend. Verbindet sich mit Rechts-Limonen zu Dipentin. Liefert ein Bromid C₁₀H₁₆Br₄, das ganz mit *d*-Limonentetrabromid übereinstimmt, nur linksdrehend ist; für die Lösung in CHCl₃ und bei $p = 12,85\%$, $t = 9^\circ$ ist $[\alpha]_D = -73,45^\circ$ (WALLACH, CONRADY, *A.* 252, 145). Auch das Nitrosylechlorid entspricht dem *d*-Limonenitrosylechlorid (für welches $[\alpha]_D = +304,05^\circ$) und ist nur linksdrehend ($[\alpha]_D = -273,4^\circ$).

Limonenhydrochlorid C₁₀H₁₇Cl = (CH₃)₂.CCl.CH<<CH₂.CH₂
CH₂.CH>>C.CH₃. *D.* Man

leitet trockenes Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. Limonen und 1 Vol. CS₂ (WALLACH, *A.* 270, 189). — Siedep.: 97–98° bei 11–12 mm; spec. Gew. = 0,982 bei 16°. $[\alpha]_D = +$ oder -40° (je nachdem *d*- oder *l*-Limon benutzt wird). Verbindet

sich mit HCl zu Dipentindihydrochlorid. Nimmt direkt Brom auf. Liefert, mit Isoamylnitrit und HNO₃, die Verbindung C₁₀H₁₇Cl.N₂O₄. Verbindet sich mit NOCl.

Limonentetrabromid C₁₀H₁₆.Br₄. *D.* Man trägt in ein eiskaltes Gemisch von 1 Vol. Limonen, 4 Vol. Alkohol und 4 Vol. Aether 0,7 Vol. Brom tropfenweise ein und lässt das Gemisch in einer flachen Schale stehen. Nach einigen Stunden werden die abgetrennten Krystalle abfiltrirt, auf porösem Thon getrocknet, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Essigäther umkrystallisirt (WALLACH, A. 227, 280; vgl. A. 225, 318). — Krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch. Schmelzp.: 104–105°. Für die Lösung in CHCl₃ und bei p = 14,24⁰/₁₀, t = 9° ist [α]_D = +73,27° (WALLACH, CONRADY, A. 252, 145). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Bromcarveoläthyläther C₁₀H₁₄.Br.OC₂H₅. Beim Kochen mit Anilin entsteht etwas Cymol.

Hydrojodid C₁₀H₁₆.HJ (?). Flüssig. Liefert mit AgCN eine kleine Menge eines Säurenitrils (WRIGHT, J. 1873, 370).

Nitrosolimonen C₁₀H₁₅NO s. S. 113.

Limonen-Nitrosylechlorid, Nitrosylechloridhesperiden, Isonitrosylechlorid-terpen C₁₀H₁₆NOCl. *B.* Beim Einleiten bei –10° von NOCl in ein Gemisch aus Limonen und Holzgeist (TILDEN, SHENSTONE, J. 1877, 428). — *D.* In ein im Kältegemisch befindliches Gemenge aus 5 cem Limonen, 7 cem Isoamylnitrit (oder 11 cem Aethylnitrit) und 12 cem Eisessig, trägt man allmählich ein Gemisch aus 6 cem roher Salzsäure und 6 cem Eisessig ein. Man fügt schliesslich noch 5 cem Alkohol hinzu und filtrirt. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol gewaschen und je 1 Thl. desselben mit 3 Thln. kaltem CHCl₃ geschüttelt. Man filtrirt das gefällte β-Derivat ab und fällt aus dem Filtrate, durch genügend Holzgeist, das α-Derivat. Dieses wird getrocknet und ¼ Stunde lang mit dem 2–3fachen Gewicht trockenen Aethers kalt digerirt, die filtrirte Lösung lässt man an der Luft verdunsten, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Holzgeist und krystallisirt sie aus kaltem Aether um (WALLACH, A. 252, 109; vgl. A. 245, 255). Das α-Derivat entsteht in grösserer Menge (W., A. 270, 174).

a. α-Derivat. Monokline (HINTZE, A. 252, 111), wasserhelle, glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 103–104°. Löslich in 1 Thl. CHCl₃ und in 2 Thl. Aether. Das Derivat aus d-Limonen dreht ebenso stark nach rechts, wie jenes aus l-Limonen nach links. Für die Lösung in CHCl₃ ist für das d-Derivat, bei p = 13,3⁰/₁₀, t = 9,8° [α]_D = +313,4° und für das l-Derivat bei p = 0,998⁰/₁₀, t = 9° [α]_D = –314,8°. Wird von alkoholischem Kali glatt in Isonitrosoterpen (Carvoxim) übergeführt. Liefert mit Basen dieselben Produkte wie das β-Derivat, z. B. mit Piperidin die Base C₁₀H₁₆.NO.N.C₅H₁₀. Beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure entsteht Hydrochlorcarvoxim. Mit Aetherbromwasserstoff entsteht d-Hydrobromcarvoxim.

b. β-Derivat. *B.* Siehe oben (WALLACH). Man löst das rohe β-Derivat, nach dem Trocknen, in dem 10fachen Gewicht CHCl₃ und fällt die Lösung mit Holzgeist. Der erhaltene Niederschlag wird mit dem dreifachen Gewichte Aether digerirt. Das Derivat aus l-Limonen schmilzt bei 100°, jenes aus d-Limonen bei 105–106°. Für die Lösung in CHCl₃ ist für das d-Derivat, bei p = 5,34⁰/₁₀, t = 10,5° [α]_D = +240,3° und für das l-Derivat bei p = 0,998⁰/₁₀, t = 9,5° [α]_D = –242,2°. Beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure entsteht d-Hydrochlorcarvoxim. — Hydrochlorid C₁₀H₁₆NOCl + HCl. *B.* Beim Eintragen einer essigsäuren Lösung von Limonenitrosylechlorid in, mit Salzsäuregas, gesättigten Eisessig (WALLACH). — Krystalle. Schmelzp.: 113–114°. Verliert, beim Erwärmen mit Holzgeist, die Salzsäure.

Benzoylderivat C₁₇H₂₀ClNO₂ = C₁₀H₁₆NOCl.C₇H₅O. *B.* Aus α- oder β-Limonenitrosylechlorid, vertheilt in absol. Aether, und (1 Mol.) Benzoylchlorid (WALLACH, A. 270, 176). — Rhombische Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 109–110°. Schwer löslich in Aether, leicht in Essigäther. Das Benzoylderivat aus d-Limonenitrosylechlorid ist rechtsdrehend ([α]_D = +101,75°), für jenes aus l-Limonenitrosylechlorid ist [α]_D = –101,84°. Durch Vermischen äquivalenter Mengen bei den Verbindungen entsteht ein inaktives Dipentinderivat, das bei 90° schmilzt.

Mit Limonenitrosylechlorid isomer ist Carvoximhydrochlorid (s. S. 113). Man erhält es durch Einleiten von Salzsäuregas in Carvoxim. Je nachdem hierbei ein d- oder l-Carvoxim benutzt wurde, erhält man d- oder l-Carvoximhydrochlorid. Derselbe Körper entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Limonenitrosylechlorid (WALLACH, A. 270, 178). — *D.* Beim Einleiten, unter Kühlung, von HCl-Gas in die Lösung von d-Carvoxim in Eisessig (BAEYER, B. 29, 19). Man fällt, nach 1 Stunde, durch Eis. Bei 24stündigem Stehen von (1,3 g) α- oder β-d-Limonenitrosylechlorid mit (13 g) alkoholischer Salzsäure (von 40⁰/₁₀) (B.). Man versetzt mit 6 mm CHCl₃, und fällt, nach 3 Tagen, durch Eis. — Glänzende Prismen oder Tafeln (aus Lignoïn). Ziemlich

schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Das l- oder Derivat schmelzen bei 135° (WALLACH, A. 270, 178).

Hydrochlorlimonennitrosylechlorid $C_{10}H_{17}Cl.NOCl$. *B.* 25 ccm einer Lösung von (5–6 %) Salzsäure in Eisessig trägt man allmählich in ein gut gekühltes Gemisch aus 5 ccm Limonenhdrochlorid $C_{10}H_{17}Cl$, 10 ccm Holzgeist und 7,5 ccm Isoamylnitrit ein, wobei man jedesmal wartet, bis die Lösung blaugrün geworden ist. Dann versetzt man mit Wasser bis zur Trübung und lässt gut abgekühlt stehen. Der gebildete Niederschlag wird in $CHCl_3$ gelöst und durch Holzgeist gefällt (WALLACH, B. 245, 261). — Schmelzp.: 109° . Liefert, beim Kochen mit Anilin, das Anilid $C_{10}H_{17}Cl(NO).NH.C_6H_5$.

Hydrochlorlimonennitrosat $C_{10}H_{17}ClN_2O_4 = C_{10}H_{16}.NOCl.NHO_3$. *B.* Entsteht durch Vermischen von 50 g mit Salzsäuregas gesättigtem Carven, Citronenöl oder Pomeranzenschalenöl mit 30 g Eisessig und Hinzufügen eines Gemisches aus 70 g Isoamylnitrit und 35 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Man hält das Gemisch kalt und füllt, nach einiger Zeit, mit Alkohol (MAISSEN, G. 13, 100). Entsteht leichter aus Dipentin (WALLACH, A. 241, 326). — *D.* Man setzt einem abgekühlten Gemisch aus 1 Mol. Limonenhdrochlorid und Isoamylnitrit 1 Mol. Salpetersäure (von 60 %) hinzu (WALLACH, A. 245, 260). — Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei $114–115^{\circ}$ (M.); $109–111^{\circ}$ (W.). Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Verbindet sich mit Basen unter Austritt von HNO_3 . So entsteht z. B. mit Anilin das Derivat $C_{10}H_{17}Cl(NO).NH.C_6H_5$. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Alkoholen entstehen aber Alkoholate des Limonennitrosylechlorids.

Methylalkoholat $C_{11}H_{20}ClNO_2 = C_{10}H_{16}.NOCl.CH_3O$. *B.* Beim Erwärmen von 13 g Hydrochlorlimonennitrosat mit 6 g Dimethylanilin und 50 ccm Holzgeist (WALLACH, A. 245, 266). — Prismen. Schmelzp.: 139° .

Aethylalkoholat $C_{12}H_{22}ClNO_2 = C_{10}H_{16}.NOCl.C_2H_5O$. *B.* Aus $C_{10}H_{17}ClN_2O_4$, Dimethylanilin und Weingeist (WALLACH). — Krystalle. Schmelzp.: $114–115^{\circ}$.

Limonennitrosylbromid $C_{10}H_{16}NOBr$. *B.* Wie Pinennitrosylbromid (WALLACH, A. 245, 258). — Schmilzt unter Zersetzung bei $90,5^{\circ}$.

d-Hydrobromcarvoxim. Isomer mit Limonennitrosylbromid. *B.* Beim Einleiten von HBr in eine Lösung von Carvoxim in Holzgeist; aus Hydrobromearvol und der theoretischen Menge von Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, KISSER, B. 20, 2072). Bei zweektägigem Stehen von d- α -Limonennitrosochlorid mit Aetherbromwasserstoff (BAEYER, B. 29, 20). — Glänzende Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 116° . Löslich in Alkalien. Nicht sehr beständig.

Phenylhydrazinderivat $C_{16}H_{21}BrN_2 = C_{10}H_{16}Br.N_2H.C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Hydrobromcarvoxim und Phenylhydrazin (GOLDSCHMIDT, KISSER, B. 20, 2072). — Feine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° .

Limonennitrolanilin $C_{16}H_{22}N_2O = C_{10}H_{16}(NO).NH(C_6H_5)$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 20 g Limonennitrosylechlorid mit 20 ccm Anilin und 30–40 ccm Alkohol (WALLACH, A. 252, 118; 270, 181). Man gießt das erkaltete Gemisch in überschüssige conc. Salzsäure. Hierbei bleibt das Salz des α -Derivates ungelöst. Dasselbe wird abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und durch NH_3 zerlegt. Das saure Filtrat giebt man in viel NH_3 und krystallisiert den Niederschlag aus Benzol um.

α -Anilide. Die Anilide aus d- oder l-Limonen gleichen sich vollkommen, nur dass jenes aus + Limonen nach rechts dreht und jenes aus – Limonen um ebenso viel nach links. Monokline Tafeln (aus verd. Methylalkohol). Schmelzp.: $112–113^{\circ}$. $[\alpha]_D = +$ oder -102° . — $C_{16}H_{22}N_2O.HCl$. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{21}N_3O_2 = C_{10}H_{16}NO.N(NO).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 142° unter Zersetzung (WALLACH, A. 270, 183). Löslich in 10 Thln. Aether oder Benzol. $[\alpha]_D = +$ oder -47° (je nach dem Ursprung). Durch Vermischen des + und – Derivates entsteht das inaktive, bei 147° unter Zersetzung schmelzende Nitrosoderivat.

β -Anilide. Die Anilide aus d- oder l-Limonen unterscheiden sich nur durch ihr entgegengesetztes Drehungsvermögen; das Anilid aus + Limonen dreht links, jenes aus – Limonen rechts. $[\alpha]_D = +89^{\circ}$. Nadeln. Schmelzp.: $153–154^{\circ}$. Unlöslich in Wasser und Ligroin. Schwer löslich in Aether und Benzol. Stärker basisch als das α -Anilid. — $C_{16}H_{22}N_2O.HCl$. Prismen, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung des Anilids (WALLACH, A. 270, 187). Schmelzp.: + oder -78° . Leicht löslich in Wasser (Trennung von α -Anilid). Durch Vermischen des + und – Derivates entsteht inaktives, bei 90° schmelzendes Hydrochlorid.

Das Nitrosoderivat krystallisiert (aus Alkohol) in Prismen, die bei 136° unter Zersetzung schmelzen (WALLACH, A. 270, 185). Durch Vermischen des — und + Derivates entsteht das inaktive, bei 129° schmelzende, sehr leicht lösliche Nitrosoderivat.

α -Limonennitrolbenzylamin C₁₇H₂₄N₂O = C₁₀H₁₆NO.NH.CH₂.C₆H₅. B. Aus 10 g α -Limonennitrosylchlorid, 12 g Benzylamin und 40 ccm Alkohol (WALLACH, A. 252, 121). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Für das Derivat aus + Limonen ist (für die Lösung in CHCl₃ und) bei p = 7,027°, t = 9,5° [α]_D = +163,8°; und für das Derivat aus — Limonen ist [α]_D = —163,6°. — C₁₇H₂₄N₂O.HCl. Kleine Krystalle. Schwer löslich in Wasser. Für das Hydrochlorid aus + Limonen ist (für die Lösung in CHCl₃) und bei p = 3,975, t = 10° [α]_D = —82,26° und für das Salz aus — Limonen: [α]_D = +83,06°. — Für das Nitrat aus + Limonen (gelöst in CHCl₃), bei p = 1,034°, t = 11° ist [α]_D = —81,5° und für das Nitrat aus — Limonen ist [α]_D = +81,0°. — Für das + Tartrat aus + Limonen (gelöst in CHCl₃) bei p = 1,133°, t = 12,5° ist [α]_D = —49,93° und für das + Tartrat aus — Limonen (gelöst in CHCl₃) bei p = 1,378°, t = 10° ist [α]_D = +69,6°. — Für das — Tartrat aus + Limonen (gelöst in CHCl₃) bei p = 0,968°, t = 10,5° ist [α]_D = —69,9° und für das + Tartrat aus — Limonen, bei p = 1,119°, t = 11° ist [α]_D = +51,0°.

Hydrochlorlimonennitrolbenzylamin C₁₇H₂₅ClN₂O = C₁₀H₁₇Cl(NO).NH.CH₂.C₆H₅. B. Bei kurzem Erwärmen von 5 g d-Limonennitrosylchlorid mit 10 Thln. Alkohol und 4 Thln. Benzylamin (WALLACH, A. 270, 192). Hierbei fällt zunächst das isomere Dipentinderivat nieder; das Filtrat davon wird durch Wasser gefällt. — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 103—104°. Ungemein löslich in Alkohol, Aether und Benzol. schwer in Ligroin. [α]_D = + oder —148° (je nachdem das Präparat aus + oder — Limonennitrosylchlorid bereitet wurde).

3. Dipentin, Dipenten, inaktives Limonen, Cajeputen, Cinen, Diisopren,



Isoterebenten, Kautschin, $\Delta^1,^3$ -Terpadien



(WALLACH, A. 227, 296). Im schwedischen und russischen Terpentingöle (WALLACH, A. 230, 244, 246). Im Cascarillöle (BRÜNL, B. 21, 152). Im Elemiöle (WALLACH, A. 252, 102). Neben d-Limonen im Kuro-moji-Oele (von Linderia ferica Bl., Japan) (KWASNICK, B. 24, 81). — B. Beim Erhitzen von Terpentingöl auf 300° (Isoterebenten) oder des Limonens auf 250—270° (WALLACH). Beim Kochen von Limonendihydrochlorid mit Anilin (WALLACH). Beim Erhitzen von Isopren C₅H₈ auf 280° (BOUCHARDAT, Bl. 24, 112). Beim Behandeln von Terpentingöl (Pinen) mit verdünnter (alkoholischer) oder mit konc. Schwefelsäure. Durch Wasserabspaltung aus Terpinhydrat (vermittelt konzentrierter, wässriger HBr) (WALLACH, A. 239, 18) oder aus Terpilenol. Additionsprodukte des Dipentins entstehen durch Einwirkung von Haloäwasserstoffsäuren auf andere Terpene. So entsteht Dipentindihydrochlorid bei der Einwirkung von HCl auf Limonen, feuchtes Pinen u. s. w. Durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen Rechts- und Links-Limonen (WALLACH, A. 246, 225). Terpeneol wandelt sich, bei längerem Erhitzen mit KHSO₄ auf 200°, völlig in Dipentin um (WALLACH, A. 230, 258). Entsteht, neben Isopren und Heven C₁₅H₂₄, bei der trockenen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (WILLIAMS, J. 1860, 495). 5 kg frischer Parakautschuk liefern 250 g Isopren, 2000 g Dipentin und 600 g Heven. Daneben entstehen noch höher siedende Polyterpene, aber nur wenig Gase (CO neben wenig CH₄ und C₂H₄) (G. BOUCHARDAT, Bl. 24, 108; vgl. A. BOUCHARDAT, A. 27, 30; HIMLY, A. 27, 40). Entsteht, neben Dicineen und kleinen Mengen anderer Körper, beim Behandeln von Wurmsamenöl C₁₀H₁₈O mit P₂O₅ (HELL, STÜRCKE, B. 17, 1971; vgl. HIRZEL, J. 1854, 592; KRAUT, WAHLFORSS, A. 128, 294). Bei der trockenen Destillation der Salzsäureverbindungen des Cineols C₁₀H₁₈O (HELL, STÜRCKE; HELL, RITTER, B. 17, 1979; WALLACH, BRASS, A. 225, 298); beim Erhitzen von Cineol mit Benzoylchlorid oder von Cineoldihydrojodid C₁₀H₁₈J₂ mit Anilin (WALLACH, BRASS). Durch Vermischen konzentrierter Lösungen von d- und l-Limonentetrabromid fällt Dipentintetrabromid aus (WALLACH). — D. Man erhitzt 1 Thl. Terpeneol C₁₀H₁₈O mit 2 Thln. KHSO₄ auf 180—190° (WALLACH, A. 275, 104; vgl. A. 291, 362). Darstellung aus C₁₀H₁₆.2HCl: WALLACH, A. 239, 12. — Flüssig. Riecht citronenartig. Siedep.: 174,5° bei 731 mm; spec. Gew. = 0,8500 bei 15°; = 0,8238 bei 50°; = 0,7851 bei 100° (H., St.). Siedep.: 181—182°; spec. Gew. = 0,853 84 bei 16° (WALLACH, BRASS). Brechungsexponent bei 19° n_D = 1,473 08 (WALLACH, A. 245, 197). Brechungsvermögen: GLADSTONE, Soc. 49, 615. Inaktiv. Bei mehrstündigem Stehen mit alkoholischer Schwefelsäure wird Dipentin zum Theil verharzt, zum Theil wird es in Terpinen umgewandelt. Dieses entsteht auch beim Kochen von Dipentin mit alkoholischer Salzsäure (WALLACH, A. 239, 15). Liefert mit P₂O₅ Cymol. Liefert mit

rauchender Schwefelsäure Cymolsulfonsäure. Absorbirt an der Luft lebhaft Sauerstoff. Wird von Brom in Cymol übergeführt. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht keine p-Toluylsäure (TILDEN, WILLIAMSON, *Soc.* 63, 294). Wird beim Schütteln mit Vitriolöl polymerisirt, namentlich unter Bildung eines festen Körpers $C_{20}H_{32}$ (?). Giebt, mit Alkohol und Salpetersäure, Terpinhydrat (BOUCHARDAT, *J.* 1879, 576).

Hydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot HCl$. Dipentin liefert mit trockenem Salzsäuregas ein flüssiges Monohydrochlorid, mit feuchter Salzsäure aber ein festes Dihydrochlorid.

Das Hydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ aus Diisopren ist flüssig und siedet bei 145° bei 140 mm (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 118). Das Hydrochlorid aus Kautschin ist flüssig und siedet bei 140° bei 110 mm (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 110). Das Hydrochlorid aus Isoterebenten siedet unter Zersetzung bei 210° ; siedet fast unzersetzt bei 110° bei 20 mm. Spec. Gew. = 0,9927 bei 0° . Erstarrt nicht bei -15° und auch nicht beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure. $[\alpha]_D^{20} = -0,47^\circ$. Regenerirt, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° , Isoterebenten (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 216).

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$. *B.* Beim Behandeln von Terpinhydrat mit Salzsäuregas oder mit rauchender Salzsäure (LIST, *A.* 67, 370; DEVILLE, *A.* 71, 351), mit PCl_3 oder mit PCl_5 (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 85). Beim Behandeln von Terpinol $C_{10}H_{18}O$ mit HCl (DEVILLE; TILDEN, *B.* 12, 1131). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Terpinöl und Alkohol, Aether und Eisessig (BERTHELOT, *J.* 1852, 622; FLAWITZKY, *Z.* 12, 57). Aus Kümmelöl (Carven) mit HCl (SCHWEIZER, *A.* 40, 333). Beim Einleiten bei $40-50^\circ$ von Salzsäuregas in Cineol (HELL, RITTER, *B.* 17, 1978). Aus Dipentin und HCl (WALLACH, *A.* 227, 297). Aus Limonen und HCl (TILDEN). — *D.* Man leitet Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Pinen u. s. w. Rascher erfolgt die Darstellung durch Einleiten von Salzsäuregas auf die Oberfläche von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Limonen (WALLACH, *A.* 245, 267). Man gießt das Gemisch, nach einigem Stehen, in Wasser, löst den Niederschlag, unter gelindem Erwärmen, in Alkohol, fällt mit Wasser und trocknet das gefällte Dihydrochlorid auf porösem Thon (WALLACH, *A.* 239, 12). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 50° ; Siedep.: $118-120^\circ$ bei 10 mm (WALLACH, *A.* 270, 198). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol; die alkoholische Lösung ist inaktiv. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroin und Eisessig. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, sowie bei längerem Kochen mit Wasser oder Kalilauge in HCl und Cinen. Gebt, beim Stehen mit wässrigem Alkohol, in Terpinhydrat über. Erwärmt man Terpendihydrochlorid mit einer Spur einer concentrirten Eisenchloridlösung, so nimmt das Gemisch eine rosenrothe, dann violettrothe und zuletzt blaue Färbung an (empfindliche Reaction) (RIBAN). Beim Erhitzen mit Natrium entstehen ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175°), Polyterpene und Terpilenhydrür $C_{10}H_{20}$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 155). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° entstehen: Terpilen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175° ; spec. Gew. = 0,859 bei 0°); liefert mit HCl Dipentindihydrochlorid und Aethylterpol $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_2H_5$ (flüssig, Siedep.: 218° , spec. Gew. = 0,924 bei 0° ; wird von konc. HCl bei 100° in C_7H_5Cl und Dipentindihydrochlorid zerlegt) (BOUCHARDAT, VOIRY, *A. ch.* [6] 16, 259). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entstehen die Aethylderivate $C_{10}H_{18}Cl(OC_2H_5)$ und $C_{10}H_{18}(OC_2H_5)_2$ (TILDEN, *J.* 1878, 639). Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in HCl und Dipentin. Verbindet sich mit Camphen, Campher, gechlortem Campher und anderen Körpern zu unbeständigen, flüssigen Verbindungen, die an der Luft Terpendihydrochlorid hinterlassen (M.).

Chlordipentindihydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl_3$. *B.* Man leitet, an der Sonne oder in Gegenwart von wenig $AlCl_3$, trocknes Chlor in die Lösung von 10 g Terpendihydrochlorid in 30 g CS_2 (WALLACH, *A.* 270, 197). Man verdunstet die gelb gewordene Lösung an der Luft und bringt den Rückstand in ein Kältegemisch. — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87° ; Siedep.: $145-150^\circ$ bei 10 mm. Beim Kochen mit Natriumacetat, gelöst in Eisessig, entsteht Terpendichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$.

Dichlorpentindihydrochlorid $C_{10}H_{16}Cl_4$. *B.* Bei anhaltendem Chloriren von $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, gelöst in CS_2 (WALLACH, *A.* 270, 198). Man fraktionirt das Produkt im Vakuum. — Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 108° ; Siedep.: $160-165^\circ$ bei 10 mm. In Ligroin weniger löslich als $C_{10}H_{17}Cl_3$.

Terpendichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 100° von 30 g Chlordipentindihydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl_3$ mit 20 g wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig (WALLACH, *A.* 270, 201). — Flüssig. Siedep.: $110-112^\circ$ bei 10 mm. Liefert mit Brom das Bromid $C_{10}H_{16}Cl_2Br_2$ (Prismen [aus Essigäther], Schmelzp.: 98°), mit Isoamylnitrit (+ Eisessig und etwas Holzgeist) das Nitrosylechlorid $C_{10}H_{16}Cl_2 \cdot NOCl$ (Pulver; Schmelzp.: 111°). Dieses Nitrosylechlorid liefert (mit Anilin) das Anilid $C_{10}H_{16}Cl_2NO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Nadeln, Schmelzp.: $140-141^\circ$) und das Piperidid $C_{10}H_{16}Cl_2NO \cdot N \cdot C_5H_{10}$ (Tafeln, Schmelzp.: 147°).

Dihydrobromid, 1,4-Dibromterpan $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}\left\langle\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{CBr}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

a. *Trans-Derivat*. *B.* Aus Terpin und PBr₃ (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 86). Beim Einleiten, ohne abzukühlen, von HBr in Wurzelsamenöl (HELL, RITTER, *B.* 17, 2610). Bei der Einwirkung von HBr auf Terpin, Dipentin, Limonen (WALLACH, *A.* 239, 13) auf $\Delta^4(8)$ -Terpenol(1) C₁₀H₁₇·OH (BAEYER, *B.* 27, 444). — Seideglänzende Krystallblätter (aus Alkohol). Schmelzpt.: 64° (W.). Wird, durch Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser, in HBr und Dipentin zerlegt. Zersetzt sich schon bei längerem Stehen mit Alkohol.

b. *Cis-Derivat*. *B.* Entsteht, neben dem *Trans-Derivat*, aus Limonen, Terpinhydrat u. s. w. und HBr (BAEYER, *B.* 26, 2864). Wird in größerer Menge erhalten beim Versetzen eines auf 0° gehaltenen Gemisches aus 1 Vol. Eucalyptol und 1 Vol. Eisessig mit Eisessigbromwasserstoff (B.). Wird nicht gekühlt, so entsteht wesentlich das *trans-Derivat*. — Spitzige, mattglänzende Blätter. Schmelzpt.: 38–40°. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Dipentin. Liefert, mit Silberacetat, das Acetat des *cis*-Terpins.

1,4-Tribromterpan C₁₀H₁₇Br₃ = CH₃·CBr<math display="block">\left\langle\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{CBr}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2. *B.* Entsteht, neben Dipentintetrabromid, beim Eintragen von 34 ccm Brom in ein Gemisch aus 200 g Dipentindihydrobromid und 400 ccm Eisessig (WALLACH, *A.* 264, 25; BAEYER, BLAU, *B.* 28, 2297). Man lässt stehen, bis das freie Brom verschwunden ist, gießt dann 300 ccm absol. Alkohol hinzu und lässt in der Kälte stehen. Entsteht auch durch Vereinigung von Terpinolen mit (2 At.) Brom und dann mit HBr (BAEYER, *B.* 27, 449). — Glänzende Blättchen (aus Essigäther). Schmelzpt.: 109–110°. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₄. Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure, bei 0°, $\Delta^{4,8}$ -Terpenol(1)acetat C₂H₃O₂·C₁₀H₁₇. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und HBr-Gas (+ absol. Aether und Alkohol) entsteht 1-Brom- $\Delta^{4,8}$ -Terpen.

Tetrabromid C₁₀H₁₆Br₄. *B.* Wie bei Limonentetrabromid (WALLACH, *A.* 227, 280; vgl. WALLACH, BRASS, *A.* 225, 311). Beim Zusammenbringen der Lösungen der Tetrabromide von Rechts- und Links-Limonen (WALLACH, *A.* 246, 226). Aus dem Bromid C₁₀H₁₃Br (aus Limonentetrabromid) und HBr (W., *A.* 264, 19). Entsteht auch, wenn Terpinolbromid C₁₀H₁₈Br₂O mit Eisessig + (2 Mol.) Bromwasserstoffgas 1 Tag stehen bleibt und das gebildete Bromid C₁₀H₁₈Br₄ mit (2 At.) Brom versetzt wird (BAEYER, *B.* 27, 440). — Rhombische (HINTZE, *A.* 227, 279; VILLIGER, *B.* 27, 440) Krystalle. Schmelzpunkt: 124–125°. In Aether schwerer löslich als Limonentetrabromid.

1-(oder 4)-Dipentintetrabromid. *B.* Aus Bromterpandibromid C₁₀H₁₇Br₃ (s. d.) (BAEYER, BLAU, *B.* 28, 2297). Aus Bromcarveolmethyläther C₁₀H₁₄Br·OCH₃, HBr und Eisessig (WALLACH, *A.* 281, 131).

Dihydrojodid C₁₀H₁₆·2HJ. *B.* Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in Cineol (WALLACH, BRASS, *A.* 225, 300; HELL, RITTER, *B.* 17, 2611; vgl. SCHMIDT, *J.* 1860, 480). Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und aus Ligroin umkrystallisirt. Aus Terpinhydrat und PJ₂ (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 86) oder besser durch Schütteln von 1 Thl. Terpinhydrat mit 8 Thln. konc. Jodwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* 230, 249). Aus Terpinol und HJ (WALLACH, *A.* 230, 265). — Krystallisirt aus Ligroin entweder in trimetrischen Prismen (HINTZE, *A.* 239, 14), die bei 77° schmelzen, oder in monoklinen Tafeln (HINTZE), die bei 78–79° schmelzen (WALLACH, *A.* 239, 15). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS₂, CHCl₃ und Ligroin. Zersetzt sich beim Aufbewahren; schneller beim Erhitzen auf 100°. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Anilin, in HJ und Cinen. Beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser entsteht Cinenhydrür C₁₀H₁₈.

Nitrosodipentin C₁₀H₁₅NO s. S. 113.

Dipentinnitrosat C₁₀H₁₆N₂O₄ = C₁₀H₁₆(NO)·O·NO₂. *B.* Man trägt 3,5 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,395) in ein abgekühltes Gemisch aus 5 g Dipentin, 11 g Isoamylnitrit und 2 ccm Eisessig, unter Umschütteln, ein, versetzt nach einiger Zeit mit so viel Alkohol, dass eine klare Lösung erfolgt, giebt dann Wasser bis zur Trübung hinzu und stellt in ein Kältegemisch (WALLACH, *A.* 245, 270). — Rautenförmige Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 84°. Wird durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in Nitrosodipentin umgewandelt.

Dipentinnitrosylehlorid C₁₀H₁₆NOCl. *D.* Man schüttelt ein abgekühltes Gemisch von 6 ccm reinem Dipentin, 6 ccm Holzgeist und 9 ccm Isoamylnitrit mit 7 ccm allmählich zugefügter rauchender Salzsäure, giebt etwas Eisessig hinzu und lässt im Kältegemisch stehen (WALLACH, *A.* 245, 268). Durch Vermischen der ätherischen Lösung von d- und l-Limonennitrosylehlorid (WALLACH, *A.* 252, 124; 270, 175). — Krystalle. Schmelzpt.:

103—104°. Inaktiv. Liefert mit alkoholischem Kali bei 92° schmelzendes i-Carvoxim. Das Hydrochlorid liefert mit Aetherchlorwasserstoff i-Hydrochlorcarvoxim.

i-Hydrochlorcarvoxim. Isomer mit Dipentinnitrosylchlorid. *B.* Aus i-Carvoxim und alkoholischer Salzsäure (BAEYER, *B.* 29, 20). Durch Vermischen von d- und l-Hydrochlorcarvoxim; bei zweitägigem Stehen von 2 g salzsaurem Dipentinnitrosylchlorid mit 20 g Aetherchlorwasserstoff; aus Terpeneolnitrosylchlorid oder Pinennitrosylchlorid und Aetherchlorwasserstoff (BAEYER, *B.* 29, 20). — Schmelzp.: 124—126°.

i-Hydrobromcarvoxim C₁₀H₁₆NOBr. *B.* Analog dem i-Hydrochlorcarvoxim (BAEYER, *B.* 29, 21). — Dicke Tafeln (aus Holzgeist). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 127—128°.

Dipentinnitrolanilin C₁₆H₂₂N₂O = C₁₀H₁₆(NO).NH(C₆H₅). *a.* α-Derivat. *B.* Durch Vermischen von + und -α-Limonennitrolanilin, beide gelöst in Alkohol (WALLACH, *A.* 252, 126). Entsteht auch aus α-Dipentinnitrosylchlorid, Anilin und Alkohol (W.). — Inaktiv. Schmelzp.: 125—126°.

b. β-Derivat. *B.* Durch Vermischen von + und -β-Limonennitrolanilin (WALLACH). — Kryställchen. Schmelzp.: 149°. Inaktiv.

α-Dipentinnitrolbenzylamin C₁₇H₂₄N₂O = C₁₀H₁₆(NO).NH.CH₂.C₆H₅. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von + und -α-Limonennitrolbenzylamin (WALLACH, *A.* 252, 126). Entsteht auch aus Dipentinnitrosylchlorid und Benzylamin. — Monokline (*A.* 252, 127) Krystalle (aus veed. Alkohol). Schmelzp.: 109—110°.

Hydrochloridipentinnitrolbenzylamin C₁₇H₂₅ClN₂O. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von + und -Hydrochlorlimonennitrolbenzylamin (WALLACH, *A.* 270, 193). — Schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 150°.

4. Carvestren (i-Sylvestren?). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Vestrylaminhydrochlorid in einem langsamen HCl-Gasstrom (BAEYER, *B.* 27, 3488). Man zerlegt das Hydrochlorid durch ½ stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat. — Siedep.: 178° (kor.). Inaktiv. Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch Vitriolöl intensiv blau gefärbt.

Das Hydrochlorid bildet Prismen (aus Eisessig) vom Schmelzp. 52,5°.

Carvestrendihydrobromid C₁₀H₁₆.2HBr. Rhombische Tafeln (aus Aether + Eisessig). Schmelzp.: 48—50° (B.). Leichter löslich als Dipentindihydrobromid.

5. Fenchon $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} \end{matrix} = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \swarrow \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH} : \text{CH} \end{matrix} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (?). *B.* Entsteht, neben Phenylfenchylamin C₁₀H₁₇.NH.C₆H₅, beim Kochen von Fenchylechlorid C₁₀H₁₇Cl mit Anilin (WALLACH, *A.* 263, 149). — Oel. Siedep.: 158—160°; spec. Gew. = 0,864 bei 20°. Brechungsquotient: n_D = 1,4690 bei 20°. Inaktiv. Riecht wie Camphen. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf. Chamäleon erzeugt eine Säure C₁₀H₁₆O₃.

6. Geraniën. *D.* Durch Behandeln von Geraniol C₁₀H₁₈O mit ZnCl₂ oder mit P₂O₅ (JACOBSEN, *A.* 157, 239). — Flüssig. Siedep.: 162—164°; spec. Gew. = 0,8425 bei 20°. Riecht nach frischen Möhren. Oxydirt sich rasch an der Luft. Giebt mit HCl eine flüssige Verbindung. Bildet kein Terpinhydrat.

7. Anhydrogeraniol. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen von (1 Thl.) Geraniol mit (2 Thln.) KHSO₄ auf 170° (SEMMLER, *B.* 24, 683). — Oel. Siedep.: 172—176°; spec. Gew. = 0,8232 bei 20°. Brechungsquotient: n_D = 1,4835 bei 20°.

8. Phellandren. *a.* d-Phellandren. *V.* Neben Anethol, im Fenchelöle (von *Anethum foeniculum L.*) (CAHOURS, *A.* 41, 74; BUNGE, *Z.* 1869, 579; WALLACH, *A.* 239, 41). Das ätherische Oel aus den Früchten (Samen) von *Phellandrium aquaticum* besteht fast ganz aus einem Terpen (PESCI, *G.* 16, 225; *Privatmitth.*). Im Elemiöle (WALLACH, *A.* 246, 233; 252, 102). Im australischen Eucalyptusöle (WALLACH, *A.* 287, 373). — Siedep.: 171—172° (i. D.) bei 766 mm; 103—104° bei 80 mm; spec. Gew. = 0,8558 bei 10°. Zersetzt sich bei wiederholtem Destillieren. Wandelt sich bei 20stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 140 bis 150° in eine glasige Masse um (C₁₀H₁₆)_x, die bei 86° schmilzt, ein spec. Gew. = 0,9523 bei 10° besitzt und rechtsdrehend ist; [α]_D = +103,1° für die Lösung von 1,3 g in 23 ccm CHCl₃. Sie zersetzt sich beim Destillieren; unlöslich in Alkohol, löslich in Aether, CS₂ und CHCl₃. Phellandren verbindet sich nicht direkt, in der Kälte, mit Brom (WALLACH, *A.* 239, 43). Das Dibromid liefert mit alkoholischer Kalilauge Cymol (WALLACH, *A.* 287, 383). Liefert mit HCl, HBr oder HJ keine krystallisierten Verbindungen. Wird von HBr und Eisessig in Dipentin und durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinen umgewandelt (W.).

b. 1-Phellandren. *V.* Im australischen Eucalyptusöle (von *E. amygdalina*); neben Rechts-Phellandren im Elemiöle (WALLACH, A. 246, 233, 282). — Verhält sich ganz wie Rechts-Phellandren, ist aber linksdrehend. Das daraus dargestellte Nitrit C₁₀H₁₆N₂O₃ schmilzt bei 103°, ist aber rechtsdrehend. Durch Vermischen von d- und l-Phellandrennitrit entsteht inaktives Phellandrennitrit.

Nitrit C₁₀H₁₆N₂O₃. *B.* Man gießt allmählich und unter Abkühlen eine konzentrierte Lösung von 270 g reinem KNO₂ in ein Gemisch aus 200 g Phellandren, gelöst in 1000 g Benzol und 290 g Schwefelsäure (verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser). Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, abgepresst, mit Holzgeist zerrieben und gewaschen, dann in CHCl₃ gelöst und mit Holzgeist versetzt. Der Niederschlag wird aus viel warmem Aether umkrystallisiert (PESCI, G. 16, 226; *Privatmitth.*). Bei allmählichem Eintragen, während 1¼ Stunde bei 4°, von 230 g Natriumnitritlösung (von 44%) in verd. Schwefelsäure (37 g Vitriolöl und 40 cm Wasser), überschichtet mit 100 g Phellandren, verdünnt mit 400 g Ligroin (WALLACH, A. 287, 373). — Wollige Nadeln (aus CHCl₃ + Aetheralkohol). Schmelzpt.: 105°. Fast unlöslich in Alkohol und Ligroin, wenig löslich in kaltem Aether und CS₂, sehr leicht in CHCl₃. [α]_D = -183,5°. Zersetzt sich langsam in Gegenwart von Lösungsmitteln. Geht durch Reduktion in Diaminophellandren über. Wird von NH₃ in Nitrophellandren und den Körper C₁₀H₁₇N₃O₄ zerlegt. Natriumäthylat erzeugt Nitrophellandren, das Keton C₁₀H₁₆O, den Alkohol C₁₀H₂₀O und die Base C₁₀H₂₁N.

Dasselbe (?) Nitrit entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchelöl (CAHOURS, A. 41, 76; BUNGE, Z. 1869, 579).

Nitrophellandren C₁₀H₁₅NO₂. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 50 g Phellandrennitrit mit 100 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,9314) (PESCI). 2C₁₀H₁₆N₂O₃ = C₁₀H₁₅NO₂ + C₁₀H₁₇N₃O₄. Man schüttelt das Produkt mit Aether, hebt die Aetherschicht ab, wäscht sie mit HCl, verdunstet sie dann und destilliert den Rückstand mit Wasser. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. Aus der abgegossenen ammoniakalischen Flüssigkeit wird durch HCl die Säure C₁₀H₁₇N₃O₄ gefällt (PESCI). Beim Uebergießen von Phellandrennitrit mit Natriumäthylat (WALLACH, A. 287, 375). — Gelbe Flüssigkeit. Destilliert im Vakuum gegen 150°, unter Zersetzung. Riecht aromatisch, aber die Schleimhäute angreifend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Rechtsdrehend. Bei der Reduktion entstehen das Keton C₁₀H₁₆O, der Alkohol C₁₀H₂₀O und die Base C₁₀H₂₁N.

Säure C₁₀H₁₇N₃O₄. *B.* Siehe Nitrophellandren (PESCI). Man wäscht die Säure mit CS₂ und krystallisiert sie aus Ligroin um. — Glänzende, feine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: 75–76°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, CS₂ und Ligroin; erheblich in heißem Aether, Alkohol oder CS₂, sehr leicht in CHCl₃. Reagiert sauer. Giebt die Nitrosoreaktion. Linksdrehend. Zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure, unter Bildung von Hydroxylamin. Durch Essigsäure wird Phellandrennitrit regeneriert. 4C₁₀H₁₇N₃O₄ = 4C₁₀H₁₆N₂O₃ + NO₂ + N₂ + 2H₂O. — Pb(C₁₀H₁₆N₃O₄)₂ (im Vakuum getrocknet). Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Bleizuckerlösung entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich beim Stehen in kleine Nadeln umwandelt. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen. — Cu.Ä₂ (im Vakuum getrocknet). Wie das Bleisalz bereitet. Himmelblauer, seidglänzender Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 108°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Aminophellandren C₁₀H₁₇N = C₁₀H₁₅NH₂. *B.* Man löst 20 g Nitrophellandren in 60 g Essigsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol und giebt allmählich 30 g Zinkstaub hinzu. Schließlich erhitzt man auf 70°, bis sich 1 Stunde lang Wasserstoff entwickelt, übersättigt dann mit Alkali und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherschicht wird mit Salzsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit Natron destilliert (PESCI, G. 16, 228 und *Privatmitth.*). — Flüssig. Riecht koniinartig. Reagiert alkalisch. Absorbiert an der Luft rasch CO₂. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, CHCl₃ und Alkohol. — (C₁₀H₁₇N.HCl)₂.PtCl₄. Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen, sechseckigen Tafeln bestehend. — (C₁₀H₁₇N)₂.H₂SO₄. Lange Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Diaminophellandren C₁₀H₂₀N₂ = C₁₀H₁₆(NH₂)₂. *B.* Man rührt Phellandrennitrit mit Alkohol an, gießt Eisessig hinzu und trägt allmählich Zinkstaub ein (PESCI, G. 16, 229). Zuletzt lässt man 1 Stunde lang Wasserstoff sich entwickeln, verdünnt mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung durch H₂S. Die zinkfreie Lösung wird, nach Zusatz von wenig HCl, im Vakuum verdunstet und der Rückstand, nach dem Ubersättigen mit KOH, im Dampfstrom destilliert. Das Destillat neutralisiert man mit HCl, verdunstet die Lösung, löst den Rückstand in Wasser, giebt etwas verdünnte Kalilauge hinzu und schüttelt mit Aether, um Amiuophellandren zu entfernen. Durch viel festes KOH wird

nun Diaminophellandren gefällt, das man abhebt, in eine CO_2 -Atmosphäre bringt und nach einigen Tagen über H_2SO_4 stellt, wodurch das beigemengte NH_3 entfernt wird. Das gebildete Carbonat löst man in HCl und destillirt die Lösung mit KOH . — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei $209-214^\circ$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Ligroin. Reagirt stark alkalisch. Absorbirt an der Luft CO_2 . — $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Warzen. Wenig löslich in Wasser.

9. **Sylvestren**. V. Im schwedischen (ATTERBERG, B. 10, 1202) und im russischen Terpentinöl (WALLACH, A. 230, 245; vgl. TILDEN, J. 1878, 389). — D. Man kocht 1 Thl. Sylvestrendihydrochlorid mit 1 Thl. geschmolzenem Natriumacetat und 2 Thln. Eisessig (WALLACH, A. 239, 27). — Flüssig. Siedep.: $176-177^\circ$; spec. Gew. = 0,8510 bei 16° ; Brechungsexponent bei $18^\circ n_D = 1,47468$ (WALLACH, A. 245, 198). Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei $p = 14,316\%$, $t = 10^\circ$ ist $[\alpha]_D = +66,32^\circ$ (WALLACH, A. 252, 149). Spec. Gew. = 0,8612 bei 16° (A.). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +19,5^\circ$ (A.). Die Lösung in Essigsäureanhydrid färbt sich, auf Zusatz eines Tropfens Vitriolöl (oder rauchender Salpetersäure), intensiv blau. (Fremde Terpene beeinträchtigen diese Reaktion.) Wird durch Erhitzen auf 250° polymerisirt. Beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure tritt starke Verharzung ein.

Sylvestrendihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$. B. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Sylvestren (ATTERBERG, B. 10, 1206). — D. Man sättigt ein Gemisch aus gleichen Volumen schwedischem Terpentinöl (Siedep.: $174-178^\circ$) und Aether mit Salzsäuregas, destillirt nach 1—2 Tagen den Aether ab und lässt den Rückstand, auf flachen Tellern, in der Kälte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgeseigt, in dem gleichen Gewicht mälig erwärmten Alkohols gelöst und in die Kälte gestellt. Das ausgeschiedene Dihydrochlorid krystallisirt man fraktionirt aus Aether (WALLACH, A. 239, 25; vgl. A. 230, 242). — Lange, dünne, monokline (HINTZE, A. 239, 31) Tafeln (aus Ligroin oder Aether). Schmelzp.: $72-73^\circ$. Leicht löslich in Alkohol. In Aether und Ligroin viel weniger löslich als Dipentindihydrochlorid. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei $p = 14,2\%$, $t = 8^\circ$ ist $[\alpha]_D = +18,9^\circ$ (WALLACH, A. 252, 149). Zersetzt sich beinahe völlig beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Bildung von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}O$. Beim Erhitzen mit Anilin wird Sylvestren zurückgebildet.

Tetrabromid $C_{10}H_{16} \cdot Br_4$. B. Beim Eintropfen von Brom in eine abgekühlte, eisessigsäure Lösung von reinem Sylvestren (WALLACH, A. 239, 30). Man giebt Wasser bis zur Trübung hinzu, lässt in der Kälte stehen und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus heissem Essigäther und Aether um. — Monokline Tafeln (HINTZE, A. 239, 32). Schmelzp.: $135-136^\circ$. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei $p = 4,338\%$, $t = 9,5^\circ$ ist $[\alpha]_D = +73,74^\circ$ (W., A. 252, 150).

Dihydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$. B. Aus Sylvestren, HBr und Eisessig (WALLACH, A. 239, 29). — Monokline Tafeln (HINTZE, A. 239, 32). Schmelzp.: 72° . Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei $p = 4,359\%$, $t = 9,5^\circ$ ist $[\alpha]_D = +17,89^\circ$ (W., A. 252, 150).

Dihydrojodid $C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$. B. Aus Sylvestren, HJ und Eisessig (WALLACH, A. 239, 29). Man wäscht die gebildete Verbindung mit wenig kaltem Alkohol und krystallisirt sie aus warmem Ligroin um. — Plättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: $66-67^\circ$.

Sylvestrennitrosylechlorid $C_{10}H_{16} \cdot NOCl$. B. Aus 4 cem Sylvestren, 6 cem Isoamylnitrit und 4—5 cem rauchender HCl , in der Kälte (WALLACH, A. 245, 272). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: $106-107^\circ$. Stark rechtsdrehend, Unegmein löslich in $CHCl_3$.

Sylvestrennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}N_2O = C_{10}H_{16}(NO) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Sylvestrennitrosylechlorid und Benzylamin (WALLACH, A. 252, 135). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). Schmelzp.: $71-72^\circ$. Für die Lösung in $CHCl_3$, bei $p = 1,908\%$, $t = 6,5^\circ$ ist $[\alpha]_D = +185,6^\circ$. — $C_{17}H_{24}N_2O \cdot HCl$. Krystalle. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei $p = 1,571\%$, $t = 7,5^\circ$ $[\alpha]_D = +79,2^\circ$.

10. **Terpinen**, $\Delta^1,5$ - und $\Delta^3,5$ -**Terpadien**. V. Im Cardanomenöl (WEBER, A. 238, 98; WALLACH, A. 239, 33). — B. Bei einstündigem Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 , 7 Vol. H_2O) (WALLACH, A. 230, 260; s. Terpylen S. 533). Ebenso aus Dihydrocarveol $C_{10}H_{18}O$ (WALLACH, A. 275, 113). Beim Behandeln von Terpentinöl (Pinen) mit alkoholischer Schwefelsäure (WALLACH, A. 227, 283; 230, 262). Beim Behandeln von Dipentin, Cineol und Phellandren mit Schwefelsäure (WALLACH, A. 239, 35). — D. Man trägt 70 cem Vitriolöl (in Portionen zu 5 cem), unter starkem Umschütteln, in 2 l Terpentinöl ein, (wobei allzu große Erhitzung zu vermeiden ist), lässt 1—2 Tage stehen, neutralisirt dann mit Soda und destillirt mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird fraktionirt und der bei $170-190^\circ$ siedende Antheil zur Darstellung des Nitrites benutzt

(WALLACH). Es enthält dann noch Cymol (TILDEN, WILLIAMSON, *Soc.* 63, 295). — Flüssig. Siedep.: 179—182°; spec. Gew. = 0,855. Verharzt sehr schnell beim Aufbewahren. Gibt mit Brom ein flüssiges Bromid. Mit HCl, HBr, HJ entstehen flüssige Verbindungen. Verharzt beim Behandeln mit Vitriolöl oder mit alkoholischer Salzsäure, geht aber nicht in eine isomere Modifikation über. Wird von einem Gemisch aus 6 Thln. Na₂Cr₂O₇, 5 Thln. H₂SO₄, 30 Thln. Wasser schon in der Kälte, unter Abscheidung brauner Flocken, völlig zerstört (Unterschied von Pinen u. s. w.) (BAEYER, *B.* 27, 815).

Terpinennitrosit C₁₀H₁₆.N₂O₃ = C₁₀H₁₆(NO).NO₂ (?). *D.* Man trägt allmählich (innerhalb 2 Stunden) eine konzentrierte, wässrige Lösung von 125 g NaNO₂ in ein Gemisch aus 250 g (rohem) Terpinen, 110 g Eisessig und 440 g Wasser ein, lässt 2 Tage stehen, filtriert dann ab, wäscht das Ausgeschiedene mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol, presst ab, löst in Eisessig, fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus heissem Alkohol um (WALLACH, *A.* 239, 36). — Um Terpinen nachzuweisen, löst man das bei 180° siedende Oel (2—3 g) in dem gleichen Volumen Ligroin, giebt eine Auflösung von (2—3 g) NaNO₂ und dann allmählich Säure hinzu. Man erwärmt hierauf kurze Zeit und lässt dann 2 Tage lang in der Kälte stehen. — Monokline (HINTZE, *A.* 241, 315) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Essigäther. Unzersetzt löslich in kalten, konzentrierten Säuren. Inaktiv. Zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit konzentrierter Kalilauge. Gibt, mit Phenol und Schwefelsäure, nicht die Nitrosreaktion. Bei der Reduktion durch salzsäurehaltiges Zinnchlorür entstehen NH₃ und eine Base. Verbindet sich mit NH₃ und Basen, unter Abscheidung von HNO₂.

Benzoat C₁₇H₂₀N₂O₄ = C₁₀H₁₆(NO₂).NO.C₇H₅O. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 30 g Terpinennitrosit mit 300 ccm wasserfreiem Aether und 20 g Benzoylchlorid (WALLACH, *A.* 245, 274). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°.

Terpinennitrolamin C₁₀H₁₈N₂O = NO.C₁₀H₁₆.NH₂ = OH.N:C₁₀H₁₆.NH₂. *B.* Beim Vermischen einer heißen Auflösung von 5 g Terpinennitrosit in 20 ccm Alkohol mit 20 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,91) (WALLACH, *A.* 241, 321). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 116—118°. Löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser und in Natron. — C₁₀H₁₈N₂O.HCl. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

Terpinennitrolmethylamin C₁₁H₂₀N₂O = OH.N:C₁₀H₁₆.NH(CH₃). *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Methylamin (in konzentrierter Lösung) in eine warme Lösung von 1 Thl. Terpinennitrosit in 4 Thln. Alkohol (WALLACH, *A.* 241, 317). Man kocht auf, fällt durch NH₃ und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. — Monokline (KRANTZ, *J.* 1888, 682) Prismen. Schmelzp.: 141°. — C₁₁H₂₀N₂O.HCl.

Terpinennitroldimethylamin C₁₂H₂₂N₂O = OH.N:C₁₀H₁₆.N(CH₃)₂. *B.* Aus Terpinennitrosit und Dimethylamin (WALLACH, *A.* 241, 319). — Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in CHCl₃.

Terpinennitroläthylamin C₁₂H₂₂N₂O = OH.N:C₁₀H₁₆.NH.C₂H₅. *B.* Aus Terpinennitrosit und Äthylamin (WALLACH, *A.* 241, 317). — Monokline Krystalle (KRANTZ, *J.* 1888, 683). Schmelzp.: 130—131°. Etwas löslich in heissem Wasser, leichter in warmer, verdünnter Natronlauge, leicht in Aether, CHCl₃ und in kochendem Alkohol. Liefert ein Nitrosoderivat, das aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisiert und bei 132—133° schmilzt. — C₁₂H₂₂N₂O.HCl. Wird aus der ätherischen Lösung der Base, durch Salzsäuregas, als Krystallpulver gefällt. Sehr löslich in Wasser und Alkohol.

Terpinennitroldiäthylamin C₁₄H₂₆N₂O = OH.N:C₁₀H₁₆.N(C₂H₅)₂. Schmelzp.: 117 bis 118° (WALLACH, *A.* 241, 319).

Terpinennitroloisoamylamin C₁₅H₂₈N₂O = OH.N:C₁₀H₁₆.NH.C₅H₁₁. *B.* Aus C₁₀H₁₆(NO).ONO und Isoamylamin (WALLACH, *A.* 241, 320). — Monokline Krystalle (KRANTZ, *J.* 1888, 683). Schmelzp.: 118—119°. — C₁₅H₂₈N₂O.HCl. Krystallinisch.

Terpinennitrolbenzylamin C₁₇H₂₄N₂O = C₁₀H₁₆(NO).NH.CH₂.C₆H₅. *B.* Beim Erwärmen von Terpinennitrosit mit 5,5 g Benzylamin und 10 g Alkohol (WALLACH, *A.* 252, 134). — Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Ziemlich schwer löslich in Aether.

11. *1,3,5-Terpadien, Terpitlen* CH₃.CH<math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_2:\text{CH} \\ \text{CH}:\text{CH} \end{array}>C.CH(\text{CH}_3)_2. *B.* 1,4-Methylisopropylcyclohexandiol wird durch HBr in das Bromid CH₃.C₆H₈Br₂.C₃H₇ übergeführt und dieses mit Chinolin destilliert (BAEYER, *B.* 26, 233). — Siedep.: 174° (kor.).

12. *Terpinolen* CH₃.C<math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{array}>C:C(\text{CH}_3)_2. *B.* Beim Kochen von Terpinhydrat, Terpinol oder besonders von Cineol, mit verdünnter H₂SO₄ (1 Vol. H₂SO₄, 2 Vol. H₂O)

(WALLACH, A. 230, 262; 239, 23). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen (WALLACH). Beim Destillieren von *A*(⁶)-Terpenol(1)-Acetat mit Chinolin (BAEYER, B. 27, 447). Reines Terpinolen erhält man durch Eintragen von Zinkstaub in eine stark abgekühlte eisessigsäure Lösung von Terpinolentetrabromid (BAEYER). — *D*. Man erwärmt gelinde 1 Thl. Terpineol mit 1 Thl. wasserfreier Amscisensäure (WALLACH, A. 291, 361). — Flüssig. Siedep.: 183—185° (kor.); 75° bei 14 mm (B.). Liefert mit Brom zunächst ein Dibromid, das sich mit HBr zu 1,4,8-Tribromterpan verbindet.

Tetrabromid C₁₀H₁₆Br₄. Monokline (HINTZE, A. 230, 263) Tafeln (aus Aether) (WALLACH). Zersetzt sich beim Aufbewahren. Schmilzt, unter geringer Zersetzung, bei 116°. Die Lösungen sind inaktiv. Liefert mit HCl und HBr Dipentinderivate. Wird durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure größtentheils verharzt.

13. Isoterebenten. Das Isoterebenten verhält sich ganz wie Dipenten. BERTHELOT und RIBAN nehmen jedoch zwei Modifikationen an, die sich durch ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht unterscheiden. Entsteht, neben Polyterpenen, bei 2 stündigem Erhitzen von Terpinöl auf 300° (BERTHELOT, A. ch. [3] 39, 16). Je nachdem ein rechts- oder linksdrehendes Terpinöl benutzt wird, zeigt das erhaltene Isoterebenten einige Unterschiede (RIBAN, A. ch. [5] 6, 216).

α- oder Rechtsterebenten. Flüssig. Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 0,8432 bei 22°. Linksdrehend. Riecht nach alten Citronenschalen. Liefert, beim Stehen mit Alkohol und Salpetersäure, Terpinhydrat. Giebt mit HCl ein krystallisiertes, linksdrehendes Hydrochlorid C₁₀H₁₆.HCl und ein krystallisiertes Dihydrochlorid (BERTHELOT).

β- oder Linkisoterebenten. Flüssig. Siedep.: 175° (kor.); spec. Gew. bei t° = 0,8586—0,000 7692.t—0,000 000 2375.t². Linksdrehend; [α]_D = −10,87°. Oxydirt sich rasch an der Luft und verharzt. Giebt, mit Alkohol und Salpetersäure, eine kleine Menge Terpinhydrat. Giebt mit Salzsäuregas eine flüssige Verbindung C₁₀H₁₆.HCl und beim Behandeln, in ätherischer Lösung, eine feste Verbindung C₁₀H₁₆.2HCl (RIBAN). Liefert mit Brom eine syropförmige Verbindung C₁₀H₁₆.Br₂, die beim Erhitzen in HBr und Cymol zerfällt.

14. Isoterpen. a. d-Isoterpen. *B*. Beim Erhitzen von Rechts-Terpinolenol mit (2 Mol.) Essigsäureanhydrid auf 120—140° (FLAWITZKY, B. 20, 1961). — Flüssig. Siedep.: 178,3° (kor.) bei 771,7 mm; spec. Gew. = 0,8627 bei 0°; 0,8480 bei 20°. [α]_D = +57,6°. Mol-Brechungsvermögen = 73,28. Liefert mit HCl das Hydrochlorid C₁₀H₁₆.2HCl (Schmelzpunkt: 49°). Identisch mit dem Rechts-Terpen im Citronenöle (?).

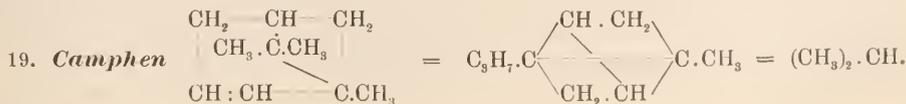
b. l-Isoterpen. *B*. Entsteht, neben Terpenacetat, beim Erhitzen von linksdrehendem Terpinhydrat mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° (FLAWITZKY, B. 12, 2356). — Flüssig. Siedep.: 179,3 (kor.); spec. Gew. = 0,8639 bei 0°; 0,8486 bei 20°. Linksdrehend; [α]_D = −61°. Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung eines Dihydrochlorides C₁₀H₁₆.2HCl. Gleicht dem Terpen aus Elemiharz.

15. Terpen aus Rainfarrenöl C₁₀H₁₈O und P₂O₅. Siedep.: 160—165° (BRUYLANTS, B. 14, 452).

16. Terpinylen, Terpilen. *B*. Beim Behandeln von festem Terpendihydrochlorid mit Natrium entsteht, nach MONTGOLFIER (A. ch. [5] 19, 155), ein Gemenge von Terpilen C₁₀H₁₆, Terpinhydrat C₁₀H₂₀ und wenig polymeren Terpenen. Das Terpilen wurde nicht rein erhalten. Es siedete bei 175°, roch citronenölartig, wurde von kaltem Vitriolöl nicht angegriffen und gab mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz krystallisierte und sich in Wasser und Alkohol löste. Die gleichzeitig gebildeten Polyterpene gaben, beim Schütteln mit Vitriolöl, ein Gemenge, aus dem sich ein bei 325° siedendes Terpen (C₁₆H₂₄)_x isolieren liefs. Es besafs ein spec. Gew. = 0,9222 bei 19,5° und löste sich in 5—6 Vol. absoluten Alkohols. Es wurde von rauchender Schwefelsäure angegriffen.

17. Thujen, Tanacetan. *B*. Beim Erhitzen von *α*-Thujonaminhydrochlorid C₁₀H₁₇.NH₂.HCl (WALLACH, A. 272, 111; SEMMLER, B. 25, 3345). — Oel. Siedep.: 172—175°; 60—63° bei 14 mm; spec. Gew. = 0,840 bei 20°. n_D = 1,4761. Die Lösung in Eisessig wird durch einen Tropfen Vitriolöl intensiv roth gefärbt.

18. Isothujen. *B*. Beim Erhitzen von salzsaurem *γ*-Thujonamin (WALLACH, A. 286, 99). — Siedep.: 170—172°; spec. Gew. = 0,836 bei 20°. n_D = 1,471 45.



$$C \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH} : \text{CH} \diagup \end{array} \cdot C \cdot \text{CH}_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
 Die Camphene sind fest; sie schmelzen gegen 50° und sieden bei etwa 100°. Je nach dem angewandten salzsauren Terpentinöl unterscheiden sich die daraus abgetrennten Camphene durch ihr verschiedenes Drehungsvermögen. In chemischer Hinsicht stehen sich aber die verschiedenen Camphene sehr nahe (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 353). V. Im Citronellaöl, Ingweröl, Kessoöl (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 49, 17). In kleiner Menge im Spiköl (BOUCHARDAT, *Bl.* [3] 11, 147), Baldrianöl (OLIVIERO, *Bl.* [3] 11, 150). — B. Bei wiederholtem Schütteln von Terpentinöl mit kleinen Mengen (1/100 Vol.) Vitriolöl (TILDEN, ARMSTRONG, *B.* 12, 1753). Beim Erhitzen von salzsaurem Terpentinöl mit Seife oder Natriumbenzoat auf 200—220° (BERTHELOT, *J.* 1858, 441). Man erhitzt 1 Thl. Pinenhydrochlorid mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und 2 Thln. Eisessig 3—4 Stunden lang auf 200°, destillirt das Produkt mit Wasser und fängt die ersten Antheile getrennt auf (WALLACH, *A.* 239, 6). Beim Erhitzen von Bornylamin oder Formylbornylamin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 200° (WALLACH, *A.* 269, 349).

a. Linkscamphen, Terecamphen. B. Aus salzsaurem Terpentinöl (aus linksdrehendem Terpentinöl dargestellt) und alkoholischem Kali bei 180° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 357). — D. Man erhitzt 17,3 g C₁₀H₁₆.HCl mit 14 Thln. krystallisirtem Natriumacetat, 5 g NaOH und 40 ccm Alkohol (von 96 %) 7 Stunden lang auf 190° (BRÜHL, *B.* 25, 147). Man reinigt durch Destillation über Natrium, wiederholtes Lösen in wässrigem Alkohol und Ausfrieren der Lösung. — Man löst 25 g KOH in 65 g heißem Phenol, entfernt alles Wasser durch Erhitzen auf 170°, fügt dann sofort 35 g Pinenhydrochlorid hinzu und erhitzt 20 Minuten lang auf 165° (REYCHLER, *Bl.* [3] 15, 371). — D.: MARSH, *Soc.* 57, 961; 59, 648. — Federförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 51—52°. Siedep.: 158,5 bis 159,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,842 24 bei 54°/4°; Molekularrefraktion = 43,40 (BRÜHL). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei t° = 0,8881 — 0,000 839. t°. Brechungsexponent des flüssigen Camphens bei 48° n_c = 1,4555 (WALLACH, *A.* 245, 210). Mol.-Verbrennungswärme = 1466,9 Cal. (BERTHELOT, VIELLE, *A. ch.* [6] 10, 454; STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 412). Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung (wenn e = Gewicht des Alkohols in 100 Gewichtstheilen Lösung) [α]_D = 53,80° — 0,030 81.e. Bereitet man das Camphen durch Erhitzen von C₁₀H₁₆.HCl mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat auf 150°, so ist das Drehungsvermögen = 80,37°; es vermindert sich, je länger man erhitzt (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 47, 489). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und inaktivem Campher C₁₀H₁₆O (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1756). Bei der Oxydation durch Salpetersäure entstehen: Camphersäure C₁₀H₁₆O₄, Terephtalsäure, wenig Bernsteinsäure und Camphersäure (MARSH, GARDNER, *Soc.* 69, 84). Bei der Oxydation durch KMnO₄ entstehen: Camphenglykol C₁₀H₁₈O₂, Camphencamphersäure C₁₀H₁₆O₄, Camphenylsäure C₁₀H₁₆O₃ und ein Keton C₉H₁₄O. Mit Brom (+ Aetheralkohol) entstehen Bromcamphen und Camphenbromid C₁₀H₁₆Br₂. Verbindet sich mit Eisessig, bei 100° zu aktivem Camphenolacetat. Beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure (von 50 %) entsteht Isoborneolacetat. Giebt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 280°, C₆H₁₂ und C₁₀H₂₂ (?) (BERTHELOT, *J.* 1869, 333). Wird von Schwefelsäure sehr langsam angegriffen. Beim Zusammenreiben von Camphen mit PCl₅ entsteht ein Chlorid C₁₀H₁₅PCl₄, das, im Vakuum destillirt, das Chlorid C₁₀H₁₄PCl₃ liefert. Wasser zerlegt das Chlorid C₁₀H₁₅PCl₄ in zwei Camphenphosphonsäuren C₁₀H₁₇PO₃ und das Chlorid C₁₀H₁₄PCl₃ in chlorcamphenphosphonige Säure C₁₀H₁₆ClPO₂. Beim Erwärmen von Camphen mit viel PCl₅ entsteht ein Chlorid C₁₀H₁₄PCl₄, das, mit Wasser, Chlorecamphenphosphonsäure liefert. Verbindet sich mit 1 Mol. Salzsäure zu einem sehr unbeständigen Hydrochlorid.

b. Rechtscamphen (Austracamphen) wird aus der Salzsäureverbindung von amerikanischem Terpentinöl ebenso dargestellt wie Linkscamphen (BERTHELOT, *J.* 1862, 457). — Gleicht völlig dem Terecamphen; ist nur rechtsdrehend. [α]_D = +22°.

Salzsaures Camphen C₁₀H₁₆.HCl. D. Man leitet HCl in eine Lösung von 100 Thln. Camphen in 14 Thln. absoluten Alkohol (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 363). Ein Dihydrochlorid entsteht hierbei nicht. Beim Einleiten von 12 g Salzsäuregas in die Lösung von 10 g Isoborneol in 15 g. absol. Alkohol (REYCHLER, *Bl.* [3] 15, 373) (?). — Krystalle. Kann im Luftstrome oder im Salzsäurestrome sublimirt werden. Schmilzt, beim Erhitzen in einer Salzsäureatmosphäre und unter kleinem Druck, bei 147°. Schmelzp.: 149—151° (REYCHLER, *Bl.* [3] 15, 373). Außerst löslich in Ligroin. Rechtsdrehend; in alkoholischer, 10 1/2-procentiger Lösung ist [α]_D = +30,25°. Wird von kaltem Wasser langsam zersetzt; zerfällt beim Erhitzen mit 50 Thln. Wasser, im Rohr, auf 100° völlig in HCl und Camphen. Wird von alkoholischem Kali rasch in HCl und Camphen gespalten.

Camphenhydrochlorid C₁₀H₁₇Cl. B. Aus Isoborneol und PCl₅ (JÜNGER, KLAGES,

B. 29, 546). — Schmelzp.: 157°. Zerfällt, beim Kochen mit Chinolin, in HCl und Camphen. Liefert, beim Kochen mit Essigsäure, Isobornylacetat. Mit Brom entsteht Bromcamphen.

Camphenbromid $C_{10}H_{16}Br_2$. *B.* Entsteht, neben Bromcamphen $C_{10}H_{15}Br$, aus Camphen und Brom (+ Ligroin), bei -10° (REYCHLER, *B.* 29, 900). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

Bromcamphen $C_{10}H_{15}Br$. *B.* Man trägt etwas mehr als 1 Mol. Brom in die Lösung von 1 Mol. Bornylchlorid, Bornylbromid oder Camphenhydrochlorid in $CHCl_3$ ein, verjagt, nach 24 Stunden, das $CHCl_3$ und destillirt den Rückstand mit 5 Thln. Chinolin (JÜNGER, KLAGES, *B.* 29, 545; vgl. WALLACH, *A.* 230, 236). Beim Destilliren des aus Camphen und Brom (+ $CHCl_3$) erhaltenen Produktes mit Chinolin (J., KL.). — Oel. Siedep.: 226–227°; 120–125° bei 35 mm; spec. Gew. = 1,265 bei 15°; $n_D = 1,52605$.

Dibromcamphen $C_{10}H_{14}Br_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Tetrabromhydrocamphen $C_{10}H_{14}Br_4$ mit Silber entstehen α - und β -Dibromcamphen, die krystallisiren (DE LA ROYÈRE, *J.* 1887, 756). α - $C_{10}H_{14}Br_2$ verbindet sich mit Brom wieder zu α - $C_{10}H_{14}Br_4$ und ebenso β - $C_{10}H_{14}Br_2$ mit Brom zu β - $C_{10}H_{14}Br_4$.

Tribromcamphen $C_{10}H_{13}Br_3$. *B.* Bei 12-stündigem Kochen von Tetrabromhydrocamphen mit alkoholischem Kali (oder $AgNO_3$) (DE LA ROYÈRE, *J.* 1887, 755). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72–73°.

c. Inaktives α -Camphen. *D.* Man erhitzt 1 Thl. festes, salzsaures Terpentinöl mit 2 Thln. wasserfreiem Natrium- oder Kaliumacetat 80 Stunden lang auf 170° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 371). — Gleich völlig dem Linkscamphen. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 157° (kor.). Verbindet sich leicht mit konzentrirter Ameisensäure zu dem Formiat CHO_2 , $C_{10}H_{17}$ (S. 473). Die Lösung von 10 Thln. Camphen in 1 Thl. Vitriolöl liefert, nach eintägigem Stehen, beim Versetzen mit Wasser (und darauf folgendes Destilliren): Borneoläther ($C_{10}H_{17}O$), wenig Borneol und polymeres Camphen (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bz.* [3] 11, 902).

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}HCl$. Aehnelt dem salzsauren Linkscamphen. Schmelzp.: 145° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 372). Gibt, an kaltes Wasser und Alkohol, einen Theil seiner Salzsäure ab. Regenerirt mit alkoholischem Kali oder mit Wasser bei 100° leicht α -Camphen.

d. Inaktives β -Camphen. *D.* Man erhitzt 1 Thl. salzsaures Terpentinöl mit 5 Thln. trockenem Natriumacetat 30 Stunden lang auf 180°. Das Produkt wird fraktionirt, die etwa bei 160° siedenden Antheile in ein Kältegemisch gebracht und das ausgeschiedene Camphen abgepresst, destillirt und aus Alkohol unkrystallisirt (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 374). — Verhält sich ganz wie das α -Camphen und ist wahrscheinlich mit diesem identisch. Bildet eine bei 147° schmelzende Salzsäureverbindung, welche mit kaltem Wasser β -Camphen regenerirt, aber beim Erhitzen mit Wasser auf 100° flüssiges Terpen liefert.

e. Borneocamphen, Camphercamphen. *B.* Beim Erhitzen von Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge auf 180° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 353), oder mit Wasser und MgO auf 90–95° (KACHLER, *A.* 197, 96). Beim Erwärmen von Bornylchlorid mit Anilin (WALLACH, *A.* 230, 233). Entsteht, neben einem flüssigen, sich nicht mit HCl verbindenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ (?), beim Erwärmen einer Lösung von Camphorchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (S. 488), in absolutem Aether, mit Natrium (KACHLER, *A.* 197, 127; KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 341; MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 104). Aus Borneol und $KHSO_4$ bei 200°; entsteht auch aus Borneol und P_2O_5 oder Vitriolöl, doch wird in diesem Falle das Camphen gleich weiter verändert (WALLACH, *A.* 230, 239). — Krystallmasse. Schmelzp.: 53,5–54° (BRÜHL, *B.* 25, 148); Siedep.: 160–161° (K., S.). Spec. Gew. = 0,838 08 bei 58,6°/4°; Molekularefraktion = 43,69 (BRÜHL, *B.* 25, 165). Molek. Verbrennungswärme = 1470,3 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 412). Inaktiv; ist im geschmolzenen Zustande rechtsdrehend. Wird das Camphen aus seiner Salzsäureverbindung abgeschieden (wodurch man es vollkommen rein erhält), so dreht es nur ganz schwach nach rechts (K., S.). Wandelt sich, durch Erhitzen für sich auf 250–270° oder mit $ZnCl_2$ auf 200° oder mit P_2O_5 oder Vitriolöl, in isomere Modifikationen um. Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Camphen in Aetheralkohol entsteht flüssiges Monobromcamphen (WALLACH). Gibt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Campher, Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$, CO_2 , Essigsäure und wenig Camphersäure (K., S.). Liefert, bei mehrtägigem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure, etwas Borneol. Verbindet sich mit HCl zu Bornylchlorid.

Chlorcamphensulfonsäure $C_{10}H_{15}ClSO_3$. *B.* Die Chloride zweier Chlorcamphensulfonsäuren finden sich unter den Einwirkungsprodukten von PCl_5 auf camphersulfon-

saures Natrium (KIPPING, POPE, *Proceed. chem. soc.* No. 150, 57). Man trennt die beiden Chloride durch fraktionirte Krystallisation. Das α -Chlorid ist weniger löslich.

a. α -Säure. Glänzende, längliche Tafeln (aus Aether). Schäumt bei 264—265° (LAPWORTH, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* No. 168, 152). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in CHCl₃ und Aether.

Chlorid C₁₀H₁₄Cl₂SO₂ = C₁₀H₁₄Cl.SO₂Cl. α -Modifikation. Triklone Prismen oder Tafeln (aus Ligroin, oder aus kaltem Holzgeist). Schmelzpt.: 83—84° (L., K.). Beim Erhitzen auf 160° entsteht Dichlorcamphen.

β -Modifikation. Trimetrische Täfelchen (aus heißem Holzgeist). Schmelzpt.: 87 bis 88° (L., K.). Entsteht auch bei raschem Abkühlen der geschmolzenen α -Modifikation. Geht. in der Kälte, allmählich in die α -Modifikation über.

Amid C₁₀H₁₆ClNSO₂ = C₁₀H₁₄Cl.SO₂.NH₂. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 161—162° (K., P.).

Anilid C₁₆H₂₀ClNSO₂ = C₁₀H₁₄Cl.SO₂.NH(C₆H₅). Flache Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 232—234° (L., K.).

b. β -Säure. Blättchen (aus Aether). Schmelzpt.: 73—74° (LAPWORTH, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* No. 168, 153). Leicht löslich in Wasser.

Chlorid C₁₀H₁₄Cl₂SO₂ = C₁₀H₁₄Cl.SO₂Cl. Lange, tetragonale Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzpt.: 83—84° (L., K.).

Amid C₁₀H₁₆ClNSO₂ = C₁₀H₁₄Cl.SO₂.NH₂. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 156—157° (K., P.).

Anilid C₁₆H₂₀ClNSO₂ = C₁₀H₁₄ClSO₂.NH(C₆H₅). Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 101—103° (L., K.).

Dichlorcamphen C₁₀H₁₄Cl₂. B. Bei kurzem Erhitzen von α -Chlorcamphensulfonsäurechlorid auf 160° (KIPPING, POPE). — Farnkrautähnliche Gebilde (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 72—73°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Aethylcamphen C₁₂H₂₀ = C₁₀H₁₅.C₂H₅. B. Beim Behandeln eines Gemenges von Campherchlorid C₁₀H₁₆Cl₂ und Aethyljodid mit Natrium (SPITZER, A. 197, 133). — Flüssig. Siedep.: 197,9—199,9° (kor.) bei 742,1 mm; spec. Gew. = 0,8709 bei 20°. Riecht nach Terpentinöl. Aktiv.

Isobutylcamphen C₁₄H₂₄ = C₁₀H₁₅.CH₂.CH(CH₃)₂. D. Aus Campherchlorid, Isobutylchlorid und Natrium (SPITZER). — Flüssig. Siedep.: 228—229° bei 750,4 mm; spec. Gew. = 0,8644 bei 20°. Riecht nach Terpentinöl. Linksdrehend.

20. *Terpen* C₁₀H₁₆. B. Durch Erhitzen vom Brom- α -Dekanaphten mit alkoholischem Kali auf 120° oder von Chlor- α -Dekanaphten mit Chinolin (SUBKOW, *Ж.* 25, 384). — Siedep.: 163—164,5°; spec. Gew. = 0,8287 bei 0°.

21. *Terpen* C₁₀H₁₆. B. Beim Erhitzen von β -Dekanaphten mit entwässertem Kupfertriol auf 250—280° (RUDEWITSCH, *Ж.* 25, 388). — Siedep.: 173—176°.

22. *Terpen* C₁₀H₁₆. B. Entsteht, neben dem Mono- und Diacetat des Menthenglykols, beim Erhitzen von Menthenglykol mit Essigsäureanhydrid (WAGNER, TOLOTSCHKO, B. 27, 1640). — Siedep.: 179—180°.

Die nachfolgenden Terpene dürften sich wahrscheinlich als identisch mit einer der obigen Modifikationen des Terpentinöls erweisen.

Beim Behandeln von *Aminooxyalkohol* mit P₂O₅ entsteht eine kleine Menge eines bei 155—165° siedenden Terpens (RADZISZEWSKI, SCHRAMM, B. 17, 839). 2NH₂.C₆H₁₀.OH = C₁₀H₁₆ + 2NH₃ + 2H₂O.

23. *Camphiten*. B. Beim Destilliren von salzsaurem Terpentinöl über Kalk (OPPERMANN, P. 22, 199). — Flüssig. Siedep.: 145° (BLANCHET, SELL, A. 6, 277); 156° (DUMAS, A. 9, 60); 135° (SOUBEIRAN, CAPITAINE, A. 34, 314). Spec. Gew. = 0,87 bei 15° (B., S.). Inaktiv. Bildet mit HCl krystallisirtes Terpenhydrochlorid C₁₀H₁₆.HCl. Verbindet sich direkt mit Chlor (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 333). Gibt mit Brom eine feste und mit HJ eine flüssige Verbindung (DEVILLE, A. 37, 195). Liefert, beim Kochen mit Alkohol und Salpetersäure, Terpin (GERHARDT, *Grh.* 3, 625).

24. *Chinoterpen* (C₁₀H₁₆)_x s. Bd. II, S. 1861.

25. *Citroneloterpen* C₁₀H₁₆. B. Beim Erhitzen des Einwirkungsproduktes von PCl₅ auf Citronellal C₁₀H₁₆O (S. 475) (WRIGHT, J. 1875, 852). — Siedep.: 168—173°.

In der *Harzessenz* (Destillationsprodukt des Colophoniums) finden sich zwei Terpene C₁₀H₁₆ (RENARD, A. *ch.* [6] 1, 240).

a. α -Terpen (Pinen?). Siedep.: 154—157°. Wurde nicht rein erhalten.

b. β -Terpen (Limonen?). Siedep.: 170—173°. Linksdrehend. Absorbirt schneller Sauerstoff als gewöhnliches Terpentinöl. Liefert mit Salpetersäure Nitrotoluylsäure. Verbindet sich theilweise mit HCl. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Brom entstehen Krystalle des bei 120° schmelzenden Bromids C₁₀H₁₆Br₄. Wirkt freies Brom auf das Terpen ein, im Dunkeln während 24 Stunden, so entsteht eine kleine Menge des krystallisirten Bromids C₁₀H₁₅Br₃ (Schmelzp.: 233°). Mit überschüssigem Brom und an der Sonne erhält man ein sehr dickes, orangefarbenes Oel C₁₀H₁₂Br₄. Mit dem gleichen Volumen Vitriolöl erzeugt das β -Terpen Cymolsulfonsäure; beim Schütteln mit $\frac{1}{20}$ Mol. Vitriolöl erhält man das Diterpen C₂₀H₃₂ (Siedep.: 305—310°), Cymol und Hydrocymol C₁₀H₂₀.

26. *Likaren* s. Linaloöl.

27. *Divalerylen* s. S. 539.



2. **Sesquiterpene** C₁₅H₂₄ = $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{.CH.CH}_3 \\ \text{CH:CH.C.CH : CH} \\ \text{CH}_3\text{.C.H.CH}_2\text{.C.H.CH}_2\text{.C.H.CH}_3 \end{array}$. Dieselben sieden gegen

250—260°. Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 49, 617.

Sesquiterpene finden sich im Calmusöl (s. d.), im Oele von *Dryobalanops camphora*, Ingweröl, Hanföl, Latschenöl, Cedernöl, Cubebenöl, Knoblauchöl, Lorbeeröl, Pimentöl, Salveiöl, Santelöl.

1. **Cadinen, Sesquiterpen.** V. Im Cubebenöl (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 323; OGLIALORO, *G.* 5, 468; vgl. SCHMIDT, *Z.* 1870, 189). Im Patchouliöl, im Sadebaumöl, Galbanumöl, Kadeöl (Oleum cadinum, durch trockene Destillation des Holzes von *Juniperus*-arten bereitet) (WALLACH, *A.* 238, 80). Im Weihrauchöle, Wachholderbeeröle, *Asa-foedita*-Oele, Campheröle, Paracotoöle (WALLACH, *A.* 271, 303). Im Ylang-Ylang-Oele (REYCHLER, *Bl.* [3] 11, 576). — D. Die bei 260—280° siedenden Antheile des Kadeöles werden in dem doppelten Volumen Aether gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Man lässt die ätherische Lösung an der Luft verdunsten, saugt das abgeschiedene Hydrochlorid ab, wäscht es mit kaltem Alkohol und krystallisirt es aus Essigäther um. Man zerlegt es durch Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Anilin. Das überschüssige Anilin wird durch HCl entfernt und der Kohlenwasserstoff mit Wasserdämpfen überdestillirt (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: 274—275° (i. D.) (W.); spec. Gew. = 0,9289 bei 0° (OGLIALORO); 0,918 bei 20°; Brechungsexponent n_D = 1,50647; für die Lösung in CHCl₃, bei p = 13,05%, t = 9,5° ist $[\alpha]_D$ = —98,56° (WALLACH, *A.* 252, 150). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether. Verharzt leicht. Versetzt man die Lösung in viel Eisessig nach und nach mit wenig Vitriolöl, so färbt sich die Lösung grün und dann indigoblau. Das frisch destillirte Cadinen zeigt diese Reaction nur schwach; das etwas verharzte aber sehr gut. Liefert mit HCl das Hydrochlorid C₁₅H₂₄.2HCl.

Dihydrochlorid C₁₅H₂₄.2HCl. B. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Cadinen (OGLIALORO, *G.* 5, 469). Beim Schütteln von Cadinen mit dem mehrfachen Volumen Eisessig und etwas rauchender Salzsäure (WALLACH, *A.* 238, 85). — Lange Nadeln (aus Aether). Rhombisch-hemiëdrische Prismen (HINTZE, *A.* 238, 83). Schmelzp.: 117—118°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether. Sehr leicht löslich in heissem Essigäther, viel weniger in kaltem. Für die Lösung in CHCl₃, bei p = 7,212%, t = 9,5° ist $[\alpha]_D$ = —36,82° (W., *A.* 252, 150). Zerfällt, bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen mit (1 Thl.) wasserfreiem Natriumacetat und (4 Thln.) Eisessig, völlig in HCl und Cadinen.

Dihydrobromid C₁₅H₂₄.2HBr. D. Man schüttelt Cadinen mit Eisessig und etwas rauchender Bromwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* 238, 25). — Nadeln. Erweicht bei 120° und schmilzt bei 124—125°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigäther. Für die Lösung in CHCl₃, bei p = 7,227%, t = 9,5° ist $[\alpha]_D$ = —36,13° (W., *A.* 252, 151).

Dihydrojodid C₁₅H₂₄.2HJ. D. Man schüttelt anhaltend Cadinen mit dem mehrfachen Volumen Eisessig und etwas rauchender Jodwasserstoffsäure (WALLACH). — Nadeln. Schmilzt bei 105—106° unter Zersetzung. Für die Lösung in CHCl₃, bei p = 5,568%, t = 9,5°, ist $[\alpha]_D$ = —48,0° (W., *A.* 252, 151).

2. **Caryophyllen.** V. Im Nelkenöle (CHURCH, *J.* 1875, 853; WALLACH, *A.* 271, 298; vgl. ETTLINO, *A.* 9, 68; BRÜNING, *A.* 104, 205; WILLIAMS, *A.* 107, 242). Im Copaivaöle (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: 258—260°; spec. Gew. = 0,9085 bei 15°. n_D = 1,500 94. Liefert, mit verd. H₂SO₄, Caryophyllenhydrat C₁₅H₂₆O (s. S. 513).

Nitrosylechlorid C₁₅H₂₄.NOCl. Schwer lösliches Pulver. Zersetzt sich bei 161—163° (WALLACH, *A.* 271, 295).

Caryophyllennitrosat C₁₆H₂₄N₂O₄. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches von Eisessig und konc. HNO₃ in ein auf -15° abgekühltes Gemisch von 10 cem Nelkenöl, 9 cem Isoamylnitrit und 16 cem Eisessig (WALLACH, TUTTLE, *A.* 279, 391). Sobald die Mischung dunkelgrün wird, setzt man wenig absol. Alkohol zu und lässt 2 Stunden stehen. — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 148–149°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Mit Piperidin entsteht das Nitrolamin C₂₀H₃₄N₂O.

Piperidocaryophyllennitrolamin C₂₀H₃₄N₂O = C₁₅H₂₄(NO).N.C₅H₁₀. *B.* Aus Caryophyllennitrosat und Piperidin (WALLACH, TUTTLE). Schmelzpt.: 141–145°.

3. **Cedren**. *B.* Beim Behandeln von Cederncampher C₁₅H₂₆O mit P₂O₅ (WALTER, *A.* 39, 249). — Flüssig. Siedep.: 237°; Dampfdichte = 7,6 (W., *A.* 48, 37).

Dasselbe (?) Cedren findet sich, neben Cederncampher C₁₅H₂₆O, im Cedernöle (durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit Wasser bereitet). — Das Cedren siedet bei 261–262° (kor.); spec. Gew. = 0,9359 bei 15°; linksdrehend (CHAPMAN, BURGESS, *Proceed. chem. soc.* No. 168, S. 140).

4. **Cloven**. *B.* Bei $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen von Caryophyllenhydrat mit P₂O₅ (WALLACH, *A.* 271, 294). — Flüssig. Siedep.: 261–263°; spec. Gew. = 0,930 bei 18°. $n_D = 1,50066$ bei 18°. Liefert, mit verd. H₂SO₄, kein Hydrat.

5. **Conimen** s. Elemiharz.

6. **Cubeben**. *B.* Bei längerem Stehen von Cubebencampher C₁₅H₂₆O über H₂SO₄ oder beim Erhitzen desselben für sich auf 200–205° (SCHMIDT, *B.* 10, 189). — Siedep.: 250–260°(?). Liefert mit HJ bei 280°: C₅H₁₂, C₁₀H₂₂, C₁₅H₃₂ und andere Oele (BERTHELOT, *J.* 1869, 333).

7. **Hanföl**. *D.* Durch Destillation der Blätter des Hanfes (*Cannabis sativa*) mit Wasser (VALENTE, *G.* 11, 196). Findet sich auch in *C. gigantea*. — Siedep.: 120–121° bei 9 mm. $[\alpha]_D = -10,81^{\circ}$. Liefert mit HCl eine krystallisirte Verbindung.

Das ätherische Oel aus *C. indica* enthält ein Stearopten und Sesquiterpen C₁₅H₂₄ (Siedep.: 256°; spec. Gew. = 0,897 bei 15,3°) (VIGNOLO, *G.* 25 [2] 111).

8. **Heveen**. *B.* Siehe Dipentin (S. 526). — Siedet bei 255–265° (BOUCHARDAT). Es absorbiert Salzsäuregas, entsprechend der Formel C₁₅H₂₄.HCl, doch krystallisirt diese Verbindung nicht und ist sehr zersetzbar.

9. **Humulen**. *V.* Im (ätherischen) Hopfenöle (CHAPMAN, *Soc.* 67, 55, 780). — Flüssig. Siedep.: 168–173° bei 60 mm.

Nitrosat C₁₅H₂₄N₂O₃. *D.* Man tröpfelt (1 Vol.) Eisessig in ein kalt gehaltenes Gemisch aus (1 Vol.) Humulen, (1 Vol.) Ligroin und konc. wässrige Natriumnitritlösung (CH., *Soc.* 67, 782). Beim Stehen der grün gewordenen Oelschicht scheidet sich das α -Derivat ab. Aus der Mutterlauge davon krystallisirt das β -Derivat.

a. α -Derivat. Blaue Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 120–121°. Wandelt sich, beim Umkrystallisiren, schneller beim Kochen mit Alkohol, in das β -Derivat um. Unlöslich in Ligroin; leicht löslich in heissem Alkohol, CHCl₃ und Aether.

b. β -Derivat. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, bei 166–168°, unter Zersetzung.

Nitrosat C₁₅H₂₄N₂O₄. *D.* Beim Eintropfen von Salpetersäure (vermischt mit dem gleichen Vol. Eisessig) in ein auf -15° abgekühltes Gemisch aus 5 Vol. Humulen, 5 Vol. Isoamylnitrit und 8 Vol. Eisessig (CHAPMAN, *Soc.* 67, 781). Man fällt durch Alkohol. — Nadelchen (aus Benzol). Schmilzt, bei 162–163°, unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Das Nitrosylchloridderivat schmilzt bei 164–165°.

Humulennitrolbenzylamin C₂₂H₃₂N₂O = C₁₅H₂₄(NO).NH.CH₂.C₆H₅. *B.* Beim Kochen von Humulennitrosylchlorid mit Benzylamin (CHAPMAN, *Soc.* 67, 781). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 136°. — C₂₂H₃₂NO.HCl. Schmilzt, bei 187–189°, unter Zersetzung.

10. **Icacin** s. Elemiharz.

11. **Leden**. *B.* Bei schwachem Erwärmen von Ledumcampher mit H₂SO₄ (von 50%) (HEJLT, *B.* 28, 3088). — Oel. Siedep.: 255°.

12. **Patchoulin**. *B.* Beim Behandeln von Patchoulicampher C₁₅H₂₆O mit HCl (in alkoholischer Lösung), mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid (MONTGOLFIER, *Bl.* 28, 415). Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 180° von Patchoulialkohol mit Kaliumbisulfat (WALLACH, TUTTLE, *A.* 279, 394). — Flüssig. Siedep.: 254–256°. Spec. Gew. = 0,939

bei 23°. $n_D = 1,50094$. $[\alpha]_D = -42,1^\circ$. Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr leicht in Aether und Benzol. Verbindet sich nicht mit HCl ; unlöslich in H_2SO_4 .

13. Sesquiterpen aus *Santelöl* (s. d.).

14. *Valerylen* (C_5H_8)_x. Das Valerylen C_5H_8 wandelt, sich durch Schütteln mit Vitriolöl oder durch Erhitzen, im Rohr auf 250–260°, in polymere Modifikationen um.

Umwandlungsprodukte des Valerylens durch Hitze (BOUCHARDAT, *Bl.* 33, 24).

a. *Divalerylen* $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,848 bei 0°; 0,836 bei 15°; 0,802 bei 60°. Riecht nach Citronenöl. Wird von Vitriolöl oder BF_3 polymerisiert. Gibt mit Brom das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$, welches, beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Kali in HBr , Cymol und wenig Mesitylen zerfällt (BOUCHARDAT, *J.* 1880, 448).

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}HCl$. *B.* Entsteht, neben dem Dihydrochlorid, beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Divalerylen. — Flüssig. Siedep.: 115–120° bei 20 mm.

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$. Bei der Destillation des mit HCl gesättigten Divalerylens im luftverdünnten Raume geht bei 125–140° (bei 20 mm) ein flüssiges Dihydrochlorid über, das bei –14° nicht erstarrt. Der Rückstand von der Destillation erstarrt beim Eintragen einer Spur von Citronenöldihydrochlorid und bildet dann bei 25° schmelzende Krystalle $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$. Dieses feste Divalerylendihydrochlorid ist isomorph und vielleicht identisch mit der analogen Citronenölverbindung.

Divalerylenmono- und Dihydrochlorid geben, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, dasselbe Terpeneol.

b. *Trivalerylen* $C_{15}H_{24}$. Siedep.: 240–250°.

c. Zähflüssige, unterhalb 300° siedende Produkte und ein dem Tetraterpenten ähnliches Harz.

Umwandlungsprodukte des Valerylens durch Vitriolöl (REBOUL, *A.* 143, 373). a. *Trivalerylen* $C_{15}H_{24}$. Gelbliches Öl. Siedep.: 265–275°; spec. Gew. = 0,862 bei 15°. Riecht nach Terpentinöl.

b. Feste, oberhalb 350° siedende Polyvalerylene.

15. *Sesquiterpen*. *B.* Beim Erhitzen von Guajol $C_{15}H_{26}O$ mit $ZnCl_2$ auf 180° (WALLACH, TUTTLE, *A.* 279, 397). — Öl. Siedep.: 124–128°. Spec. Gew. = 0,910 bei 20°. $n_D = 1,50114$. Ist, frisch bereitet, blau; die Färbung verschwindet beim Kochen mit Natrium.

Tetrahydrosesquiterpen $C_{15}H_{28}$. *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 180–200° von 5 g Codinendihydrochlorid $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ mit 10 cem HJ (spec. Gew. = 1,96) (WALLACH, *A.* 271, 296). — Flüssig. Siedep.: 257–261°; spec. Gew. = 0,872 bei 18°; $n_D = 1,47439$.

3. Diterpene $C_{20}H_{32}$. Siedepunkt oberhalb 300°.

Diterpene finden sich im Copaivalbalsam.

1. *Camphotereben*. *B.* Bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von NH_3 auf Camphersäurechlorid mit P_2O_5 (BALLO, *A.* 197, 326). — Gelbliches Öl. Siedep.: 260 bis 280°. Dampfdichte = 9,6 (ber. = 9,4). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. *Colophen*. *B.* Beim Behandeln von Terpentinöl mit Vitriolöl (DEVILLE, *A.* 37, 192), von Terpentinöl oder Terpin mit P_2O_5 (DEVILLE, *A.* 71, 350). Bei der Destillation von Colophonium (DEVILLE, *A.* 37, 193). — Hellgelbes, klebriges Öl. Siedep.: 318–320° (kor.) (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 40). Dampfdichte bei 288° und 120 mm = 8,3 (ber. = 9,4) (RIBAN). Verschluckt Salzsäuregas unter Erwärmen, giebt aber an Kreide wieder alle Salzsäure ab.

Destilliert man das Rohprodukt der Einwirkung von Vitriolöl auf Terpentinöl mit Wasserdämpfen, so geht Rohtereben (Terpilen, Camphen, Cymol) über. Zurück bleibt Rohcolophen, das bei der Destillation ebenfalls Camphen, Terpilen, Cymol und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ ausgiebt (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1755).

3. *Copaivabalsamöl*. Siedep.: 252–256°; spec. Gew. = 0,8978 bei 24° (LEVY, ENGLÄNDER, *A.* 242, 191; vgl. BLANCHET, *A.* 7, 157; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 321; STRAUSS, *A.* 148, 151). Löslich in 3 Thln. absoluten Alkohols (Str.). Linksdrehend. Dampfdichte = 9,50 (Str.). Liefert mit Chromsäuregemisch: Essigsäure und α -Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$. Identisch mit dem Kohlenwasserstoff aus Santalol und P_2O_5 (?).

Hydrochlorid $C_{20}H_{32} \cdot 4HCl$. Kurze, rektanguläre Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54° (BLANCHET); 77° (SOUBEIRAN, CAPITAINE). Verliert sehr leicht Salzsäure.

Das Oel aus Maracaibobalsam ist ein Terpen C₂₀H₃₂. Siedep.: 250—260°; spec. Gew. = 0,892 bei 17°. Färbt sich, beim Sättigen mit Salzsäuregas, dunkelviolettblau, giebt aber kein krystallisiertes Hydrochlorid. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Terephtalsäure (BRIX, *M.* 2, 507).

Copaivaoelhydrat 3C₂₀H₃₂ + H₂O. *B.* Beim Destillieren von wasserhaltigem Copaivaoel über Natrium geht anfangs farbloses Diterpen C₂₀H₃₂, dann das blaue Hydrat über. Durch P₂O₅ entwässertes Copaivaoel liefert, unter diesen Verhältnissen, kein Hydrat (BRIX, *M.* 2, 511). — Dunkelblaues, in dünneren Schichten blauvioletttes Oel. Siedep.: 252—260°. Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und fetten Oelen. Liefert, beim Destillieren über P₂O₅, Diterpen C₂₀H₃₂ (Siedep.: 250—260°). Wird von Chromsäuregemisch schwerer oxydiert als das Diterpen und liefert etwas Terephtalsäure.

Aus einem brasilianischen Copaivabalsam isolierte POSSELT (*A.* 69, 69) ein ätherisches Oel (C₁₀H₁₆)_x, das bei 252° siedete und ein spec. Gew. = 0,91 hatte. Es löste sich schwer in absolutem Alkohol, absorbierte lebhaft HCl, gab aber keine krystallisierte Verbindung.

4. Terpen aus *Dammara australis* s. *Kauricopal*.

5. **Diterpilen.** *B.* Bei längerem Stehen von 2 Thn. „Citren“ (aus Citronenöl) mit 1 Thl. Ameisensäure oder bei 18stündigem Erhitzen dieses Gemisches auf 100° (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 174). Linksdrehendes Diterpilen entsteht bei mehrwöchentlichem Stehen oder bei 12stündigem Erhitzen auf 100° von rechtsdrehendem Terpentingöl mit krystallisierter Ameisensäure (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 191). — Zähflüssig. Siedep.: 210—212° bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9404 bei 0°. Inaktiv. Absorbirt, in ätherischer Lösung, 1 Mol. HCl, unter Bildung der teiligen Verbindung C₂₀H₃₂.HCl. Verharzt an der Luft.

Identisch mit Colophen (?).

6. **Dicinen.** *B.* Siehe Cinen (HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1973). — Gelbliches Oel. Siedep.: 328—333°. Dampfdichte = 9,15 (ber. = 9,4).

7. **Metaterebenten** C₂₀H₃₂ (?). *B.* Entsteht, neben Isoterebenten, beim Erhitzen von Terpentingöl auf 300° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 39, 19). — Gelb, zähflüssig. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Spec. Gew. = 0,913 bei 20°. Linksdrehend. Oxydiert sich sehr rasch an der Luft und geht dann in ein Harz über. Absorbirt Salzsäuregas.

Das aus rechtsdrehendem Terpentingöl auf die gleiche Weise dargestellte Meta-Australen siedet nach BERTHELOT bei 360° und hat ein spec. Gew. = 0,91.

8. **Paracajeputen.** *B.* Entsteht, neben Pinen und Limonen, beim Behandeln von Cajeputöl mit P₂O₅ (SCHMIDT, *J.* 1860, 481). — Citrongelbe, klebrige Masse. Siedep.: 310—316°. Fluorescirt blau. Unlöslich in Alkohol und Terpentingöl, löslich in Aether.

4. Triterpene C₃₀H₄₈.

1. **d-α-Amyrilen.** a. α-Amyrilen. *B.* Aus α-Amyrin C₃₀H₅₀O und PCl₅ (VESTERBERG, *B.* 20, 1244). — Trimetrische Prismen (aus Aether) (BÄCKSTRÖM, *B.* 20, 1244). Schmelzp.: 134—135°. Rechtsdrehend; für die Lösung von 4 g in 100 ccm Benzol ist [α]_D = 109,48°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, leicht in Ligroin und Benzol (*V.*, *B.* 24, 3834). Geht, beim Stehen mit P₂O₅ (und Benzol), in l-α-Amyrilen über. Bei der Oxydation mit CrO₃ + Eisessig entsteht α-Amyron C₃₀H₄₈O.

b. l-α-Amyrilen. *B.* Beim Stehen einer Lösung von d-α-Amyrilen in Benzol mit P₂O₅ (VESTERBERG, *B.* 24, 3835). — Trimetrische (BÄCKSTRÖM, *B.* 24, 3835) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 193—194°. Für eine Lösung von 0,1829 g in 21 ccm Benzol ist [α]_D = -104,9°. Schwer löslich in Aether, leichter in heissem Ligroin. 1 Thl. löst sich bei 5° in 59 Thln. Benzol (MAUZILIUS, *B.* 24, 3835).

2. **β-Amyrilen.** *B.* Aus β-Amyrin und PCl₅ (VESTERBERG). — Lange, schmale trimetrische (BÄCKSTRÖM, *B.* 20, 1245) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 175—178°. Rechtsdrehend; für die Lösung von 1,515 g in 100 ccm Benzol ist [α]_D = 112,19°. Fast unlöslich in Alkohol und Eisessig; in Aether viel schwerer löslich als d-α-Amyrilen.

3. Beim Behandeln des Galbanumöls (MÖSSMER, *A.* 119, 263) oder des blauen Römisch-Kamillenöls (KACHLER, *B.* 4, 39) mit Kalium entsteht ein bei 255° siedender **Kohlenwasserstoff** C₃₀H₄₈ (Dampfdichte = 14,8; ber. = 14,1).

5. **Tetraterpen** C₄₀H₆₄. *B.* Entsteht, neben Colophen, beim Schütteln von (linksdrehendem) Terpentingöl mit SbCl₃, unter Vermeidung einer Erwärmung oberhalb 50°

(RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 42). Man bringt die Masse in überschüssigen, absoluten Alkohol und behandelt das Ungelöste mit Aether, wodurch das Tetraterebenten in Lösung geht. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand 1 Stunde lang im Vakuum auf 240° erhitzt, um die letzten Spuren Colophen zu vertreiben. — Durchsichtige, amorphe Masse, von muschelartigem Bruche. Schmilzt oberhalb 100°; verflüchtigt sich nicht bei 350°. Spec. Gew. = 0,977. Fast unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in Aether, CS₂, Benzol, Ligroin, Terpentinöl. Die Lösung in Aetheralkohol ist linksdrehend. Zerfällt bei der Destillation in Colophen (Siedep.: 318—320°) und β-Isoterebenten (Siedep.: 176°). Oxydirt sich rasch an der Luft.

Hydrochlorid C₄₀H₆₄.HCl. *D.* Durch Ueberleiten von HCl über gepulvertes Tetraterebenten (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 47).

Dihydrochlorid C₄₀H₆₄.2HCl. *D.* Durch Einleiten von HCl in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Tetraterebenten (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 46). — Fest, amorph.

Dihydrobromid C₄₀H₆₄.2HBr. Amorph (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 47).

6. Aetherische Oele wesentlich aus Terpenen C₁₀H₁₆ oder Polyterpenen (C₁₀H₁₆)_x bestehend. 1. Das Oel der Früchte von *Abies Reginae Amaliae* (Arcadien) siedet bei 156—192° und entspricht der Formel C₁₀H₁₆. Es verharzt leicht an der Luft und giebt mit HCl eine flüssige Verbindung C₁₀H₁₆.HCl (BUCHNER, THIEL, *J.* 1864, 536).

2. Oel der Wurzel von *Angelica Archangelica*. Hält: 1. ein bei 158° siedendes Terpen, vom spec. Gew. = 0,8609 bei 16,5°, das 1 HCl absorbiert. — 2. als Hauptprodukt ein bei 171—175° siedendes Terpen (Phellandren?), vom spec. Gew. = 0,8504 bei 16,5°, das mit HCl eine bei 127° schmelzende Verbindung C₁₀H₁₆.HCl liefert. — 3. ein bei 250° siedendes Terpen (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1741).

Nach NAUDIN (*Bl.* 39, 407) besteht das Oel zu ³/₄ aus β-Terebangelen C₁₀H₁₆, Siedep.: 166° (i. D.); spec. Gew. = 0,870 bei 0°. Rechtsdrehend. Liefert mit HCl ein flüssiges Hydrochlorid C₁₀H₁₆.HCl. Das Terebangelen lässt sich nur im Vakuum unzersetzt destillieren. Beim wiederholten Destillieren an der Luft, namentlich über Natrium, polymerisirt es sich. Durch Stehen am Lichte verdickt es sich.

Das Oel der Samen von *Angelica Archangelica* besteht wesentlich aus α-Terebangelen C₁₀H₁₆, Siedep.: 175°; spec. Gew. = 0,833 bei 0°; [α]_D = +25,16° (NAUDIN, *J.* 1881, 1025). Wird von Chlor oder Brom in Cymol übergeführt.

Das Oel der Früchte von *Angelica Archangelica L.* besteht wesentlich aus Phellandren(?) und hält daneben, wahrscheinlich im freien Zustande, Methyläthyllessigsäure (R. MÜLLER, *B.* 14, 2476) und kleine Mengen eines Esters der Oxyptentadekylsäure C₁₅H₃₀O₂ (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 1811). Nach NAUDIN (*Bl.* 37, 108) siedet 70% des Angelikaöls bei 174—184°, 25% bei 184—330°. Ueber 330° geht ein blaues Oel über.

3. Anisöl. Das russische Anisöl besteht wesentlich aus Anethol (s. Bd. II, S. 850) und enthält daneben kleine Mengen Fenchon, Esdragol (s. Bd. II, S. 850), Anissäure, Anisaldehyd, Anisketon C₁₀H₁₀O₂ (?) (Siedep.: 263°) und Sesquiterpen C₁₅H₂₄ (BOUCHARDAT, TARDY, *Bl.* [3] 15, 612).

Sternanisöl (aus den Früchten von *Illicium anisatum*) hält, außer Anethol, kleine Mengen Hydrochinonmonoäthyläther, Safrol, Terpen u. A. (OSWALD, *Privatmitth.*).

4. Apfelsineuschalenöl. Besteht aus Limonen (vgl. VÖLCKEL, *A.* 39, 120). Enthält wenig Geranial (SEMMLER, *B.* 24, 202).

5. Oel aus dem Kraute von *Athamanta oroselinum* C₁₀H₁₆. Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,843 (SCHNEIDERMANN, WINKLER, *A.* 51, 336).

C₁₀H₁₆.HCl. Bleibt bei -15° flüssig. Siedep.: 190°.

6. Bergamottöl. Wird durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von *Citrus Bergamia Risso* bereitet. Hält Limonen, Dipentin, Linalool C₁₀H₁₈O und Linaloolacetat (OHME, *A.* 31, 317; vgl. DEVILLE, *A.* 71, 358).

7. Bernsteinöl. *B.* Bei der trockenen Destillation des Bernsteins (ELSKER, *J. pr.* [2] 26, 79). Das durch Alkalien von beigemengten Säuren befreite Oel (MARSSON, *J.* 1850, 494) besteht aus einem Gemenge von Terpenen, das von 130—400° siedet (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresb.* 24, 619). — Der bei 160—170° siedende Antheil entspricht der Formel C₁₀H₁₆, verbindet sich aber nicht mit HCl (DOEPPING, *A.* 54, 241). Durch Schütteln des Oeles mit Vitriolöl geht es in bei 190—200° und 210—220° siedende Polyterpene über (DOEPPING).

8. Calmusöl. Das ätherische Oel aus der Wurzel von *Acorus calamus* besteht wesentlich aus einem bei 255—258° und wenig eines bei 158—159° siedenden Terpens (KURBATOW, *A.* 173, 4).

a. Terpen C₁₀H₁₆. Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = 0,8793 bei 0°. Bildet mit HCl eine krystallisirte, bei 63° schmelzende Verbindung.

b. Terpen C₁₅H₂₄(?). Flüssig. Siedep.: 255—258°; spec. Gew. = 0,942 bei 0°; 0,9323 bei 14°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit HCl.

9. Campheröl. Das flüchtige Oel von *Cinnamomum camphora* besteht aus einer Auflösung von Campher in Cinen (LALLEMAND, A. 114, 196; WALLACH, A. 227, 296).

Das flüchtige Oel von *Dryobalanops camphora* (Sumatra) hält eine kleine Menge eines bei 180—190° siedenden Terpens C₁₀H₁₆, das rechtsdrehend ist und ein spec. Gew. = 0,86 bei 15° hat. Es giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung. Daneben ist im Oele ein Sesquiterpen C₁₅H₂₄ enthalten, vom Siedep.: 260°; spec. Gew. = 0,90—0,921 bei 20°. Dasselbe liefert mit HCl die Verbindung C₁₅H₂₄·2HCl, welche aus Aetheralkohol in vierseitigen Prismen krystallisirt; Schmelzp.: 125°. Mit alkoholischem Kali wird daraus wieder dasselbe Sesquiterpen regenerirt.

10. Cicuten V. Im ätherischen Oele aus der Wurzel von *Cicuta virosa* (ANKUM, Z. 1869, 248). — Siedep.: 166°. Rechtsdrehend. Liefert Terpinhydrat. Verbindet sich mit HCl zu einer flüssigen Verbindung, die im Kältegemisch erstarrt. Mit Chlor entsteht ein dickflüssiges Produkt C₁₀H₁₂Cl₄.

11. Citronenöl. Wird durch Auspressen der Schalen von *Citrus Limonum Risso* bereitet (in Sicilien) (BLANCHET, SELL, A. 6, 281; BERTHELOT, A. 88, 346; SOUBEIRAN, CAPITAINE, A. 34, 317; REGNAULT, J. 1863, 70; A. 52, 171; J. 1860, 40; DEVILLE, A. 71, 348) Hält Pinen und Limonen (WALLACH, A. 227, 290), 3% Sesquiterpen C₁₅H₂₄ (Siedep.: 240—242°) (OLIVERI, G. 21, 322), etwas Cynol (BOUCHARDAT, LAFONT, Bl. 44, 460), Polyterpene u. a. Körper (TILDEN, J. 1879, 943) und außerdem Geranial und Citronellal (DÜBNER, B. 27, 354, 2026).

Bleibt Citronenöl längere Zeit mit Luft stehen, so scheidet es sauerstoffhaltige Krystalle ab, die bei 46° (MULDER, A. 31, 69), über 100° (BERTHELOT, A. 88, 346) schmelzen und sublimirbar sind. Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heissem Weingeist und verbinden sich nicht mit HCl.

Das Oel aus den Fruchtschalen von *Citrus bigaradia sinensis* und *Citr. big. myrtifolia* hält ein bei 178° siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,852 bei 10°. Stark rechtsdrehend. Liefert Terpinhydrat. Giebt mit concentrirter Salzsäure eine krystallisirte Verbindung C₁₀H₁₆·2HCl (LUCA, J. 1857, 481).

Oel aus den Blättern von *Citrus Limonum* C₁₀H₁₆. Siedep.: 166—168°; spec. Gew. = 0,8549 bei 19,5° (GLADSTONE, J. 1872, 813).

Oel aus der Rinde der Früchte von *Citrus Lumia* (Calabrien, Sicilien) C₁₀H₁₆. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,853 bei 18°. Rechtsdrehend. Wenig löslich in Alkohol. Bildet Terpinkrystalle. Giebt mit Salzsäure die krystallisirte Verbindung C₁₀H₁₆·2HCl.

Oel von *Citrus Limetta* s. Limettöl.

12. Dostenöl. D. Durch Destillation des blühenden Krautes von *Origanum vulgare* L. mit Wasser. — Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,8673 (KANE, A. 32, 285).

Im Oele aus *Origanum hirtum* fand JAHNS (J. 1879, 942) mehrere Terpene und Carvakrol.

13. Elemiöl. D. Durch Destillation von Elemiharz mit Wasser. Hält d-Phellandren und Dipentin (WALLACH, A. 252, 102; vgl. STENHOUSE, A. 35, 305; DEVILLE, A. 71, 352).

14. Oel von *Erechthites hieracifolia Rafin.* Hält ein bei 175° siedendes Terpen C₁₀H₁₆; spec. Gew. = 0,8385 bei 18,5° (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 15, 2854). Absorbirt 1 Mol. HCl, ohne eine krystallisirte Verbindung zu liefern.

Der bei 240—310° siedende Antheil entspricht, nach dem Destilliren über Natrium, der Formel C₁₀H₁₆.

15. Erigeronöl. Stammt von *Erigeron canadense* ab. Besteht wesentlich aus Hesperiden (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 15, 2854; WALLACH, A. 227, 292).

16. Galbanumöl. C₁₀H₁₆. D. Durch Destillation des Galbanumharzes mit Wasser (MÖSSMER, A. 119, 257). — Flüssig. Siedep.: 160—161°; spec. Gew. = 0,8842 bei 9°. Rechtsdrehend. Giebt kein Terpinhydrat. Liefert mit Salzsäuregas eine krystallisirte Verbindung. Ausserdem enthält Galbanumöl noch Cadinen (S. 537).

17. Terpen des Harzes von *Gardenia lucida* (STENHOUSE, GROVES, J. 200, 315). Siedep.: 158°. — Im ätherischen Oele des Harzes ist daneben noch ein bei 255° siedender Antheil enthalten.

18. Gomartöl C₁₀H₁₆. D. Durch Destillation des Gomartharzes (von *Bursera gummifera* L. — Antillen) mit Wasser (DEVILLE, A. 71, 354). — Riecht wie Terpentinöl. — C₁₀H₁₆·2HCl. Seideglänzende Nadeln.

19. **Gurjunbalsamöl.** *D.* Durch Destillation des Gurjunbalsams mit Wasser (WERNER, *J.* 1862, 461). — Siedep.: 255°; spec. Gew. = 0,9044 bei 15°.

20. **Ingweröl.** *D.* Durch Destillation des Ingwers mit Wasser. — Hält ein bei 246° siedendes Terpen (C₁₅H₂₄?), spec. Gew. = 0,893, neben wenig eines sauerstoffhaltigen Körpers (PAPOUSEK, *A.* 84, 352). — C₁₀H₁₆.HCl (?). Flüssig; wird durch Einleiten von HCl in rohes Ingweröl erhalten.

21. **Latschenöl.** *D.* Durch Destillation der jungen Zweige (sammt den Nadeln) der Krummföhre (Latsche, *Pinus Pumilio Haenke*) (bayerische Alpen) mit Wasser. — Hält Links-Borneolacetat, Links-Pinen, Links-Phellandren und Sesquiterpen (ATTERBERG, *B.* 14, 2531; BERTRAM, WALBAUM, *B.* 26 [2] 685; BUCHNER, *J.* 1860, 478).

In einem Oele, das Jahre lang gestanden hatte, beobachtete DRAGENDORFF (*J.* 1879, 946) die Bildung eines krystallisirten Harzes C₂₀H₃₀O₃.

Das Fichtennadelöl besteht aus Pinen und Dipentin (WALLACH, *A.* 227, 287). Bestandtheile der Fichtennadelöle aus *Abies pectinata*, *Picea vulgaris*, *Pinus sylvestris*: BERTRAM, WALBAUM, *B.* 26 [2] 684.

22. **Limettöl.** *D.* Durch Auspressen der Fruchtschalen von *Citrus Limetta* (Westindien). Hält Rechts-Limonen, Links-Linalol und Links-Linalolacetat (GILDEMEISTER, *Privatmitth.*; vgl. PLESSE, WRIGHT, *J.* 1877, 957).

Das rohe Limettöl giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Ameisensäure, Essigsäure und Limettsäure (VOHL, *J.* 1853, 516).

23. **Lorbeeröl aus Guiana.** Wird durch Einschnitte aus einer *Ocotea*-Art bereitet. Es besteht aus zwei isomeren Terpenen. Mit Alkohol und Salpetersäure liefert es Terpinhydrat (Schmelzp.: 150°) (STENHOUSE, *A.* 44, 309; 50, 155).

24. **Majoranöl** wird durch Destillation des Krautes von *Origanum majorana L.* bereitet. Hält: a. ein Terpen C₁₀H₁₆. Siedep.: 178° (i. D.); spec. Gew. = 0,8463 bei 18,5° Absorbirt (1 Mol.) Salzsäuregas, ohne eine feste Verbindung abzuscheiden (BEILSTEIN, WIGAND, *B.* 15, 2855). — b. Der, nach wiederholtem Destilliren über Natrium, bei 200–220° siedende Antheil entspricht der Formel C₁₅H₂₆O (B., W.). — Längere Zeit mit Luft in Berührung, scheidet es Krystalle C₁₄H₃₀O₅ (?) ab, die sich in Alkohol, Aether, kochendem Wasser, Alkalien und Säuren lösen und beim Erhitzen sublimiren (MULDER, *A.* 31, 69).

25. **Muskatblüthenöl (Maesöl)**, aus den Blüthen von *Myristica officinalis L.* bereitet (SCHACHT, *J.* 1862, 461). Hält Pinen (WALLACH, *A.* 227, 288; 252, 105; SEMMLER, *B.* 23, 1805) und Myristicin C₁₂H₁₄O₃.

Das Muskatnussöl (Ol. *Myristicae aethereum*) hält wesentlich ein bei 163–164° (kor.) siedendes Terpen C₁₀H₁₆ und daneben etwas Cymol (?) (WRIGHT, *B.* 6, 147). Linksdrehend (CLOËZ, *A.* 131, 211); spec. Gew. = 0,8611 bei 15° (SEMMLER, *B.* 23, 1804). Es liefert kein Terpinhydrat. Mit HCl giebt es eine flüssige, bei 194° siedende Verbindung C₁₀H₁₆.HCl, die inaktiv ist; spec. Gew. = 0,9827 bei 15° (C.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, etwas Toluylsäure und Terephtalsäure und eine Säure C₂₀H₂₆O₁₆.2H₂O (W.).

Muskatnussöl enthält außerdem (2 %) eines bei 300° nicht flüchtigen Harzes C₄₀H₅₆O₅, zwei Oele (C₁₀H₁₆O₂)_n (Siedep.: 260–280° und 280–290°) und eine mit Campher isomere Verbindung (WRIGHT).

26. **Myrtöl**, aus den Blättern, Blüten und frischen Früchten von *Myrtus communis* bereitet (GLADSTONE, *J.* 1863, 548), ist ein Gemisch aus Camphen und Pinen (?) (BRÜHL, *B.* 21, 163).

27. **Oliven.** *D.* Durch Destillation des Weihrauches mit Wasser (KURBATOW, *A.* 173, 2). — Hält Links-Pinen und etwas Dipentin (WALLACH, *A.* 258, 181). Der über 175° siedende, unbedeutende Antheil des Weihrauches ist sauerstoffhaltig.

28. **Pappelöl.** *D.* Durch Destillation der Pappelknospen mit Wasser (PICCARD, *B.* 6, 890). — Das Aroma der Pappelknospen rührt vom Pappelöl her. Siedep.: 260–261°; spec. Gew. = 0,9002.

29. **Petersilienöl.** *D.* Durch Destillation der Petersiliensamen mit Wasser. — Hält Pinen (?) (GERICHTEN, *B.* 9, 259; vgl. LOEWIG, WEIDMANN, *P.* 46, 53; SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75 und Apiol (s. Bd. II, S. 1034).

30. (Mitcham-) **Pfefferminzöl** (aus *Mentha piperita*). Hält, außer Menthol, Links-Limonen, Rechts-Menthon C₁₀H₁₈O, wenig Pinen und Menthen C₁₀H₁₈ (ANDRES, ANDREW, *J.* 23, 37).

31. **Pfefferöl.** *D.* Durch Destillation des schwarzen Pfeffers mit Wasser (DUMAS, *A.* 15, 159; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 327). Hält Phellandren und Cadinen (?).

Aus den Pomeranzenblüthen wird das Neroliöl (Oleum Naphae) bereitet. Das aus frischen, unreifen Pomeranzen gewonnene Oel heißt Petit-grain-Oel. Das Neroliöl enthält Limonen, Nerolol C₁₀H₁₈O, Nerololacetat und Geraniol (THIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2711; vgl. GLADSTONE, *J.* 1863, 549).

32. Pomeranzenschalenöl (Oleum Aurantii corticis) wird theils durch Auspressen, theils durch Destillation aus den frischen Pomeranzenschalen (*Citrus aurantium* var. *amara* L.) gewonnen. Das durch Auspressen gewonnene Oel heißt Portugalöl. — Hält Limonen und Geraniol.

33. Das Quendelöl (aus dem Kraut von *Thymus Serpyllum*) besteht fast ganz aus einem Terpen (GLADSTONE). — Bestandtheile des Oeles: BURI, *J.* 1878, 981.

34. Rosenholzöl (von *Convolvulus scoparius*) besteht zu $\frac{4}{5}$ aus einem bei 249° siedenden Terpen, das nach Rosen und Santelholz riecht (GLADSTONE).

35. Sadebaumöl (Oleum Sabinae). Wird aus den jungen, frischen Zweigen von *Juniperus Sabina* L. bereitet (DUMAS, *A.* 15, 159). — Hält Pinen und Cadinen (?). Liefert mit Chromsäuregemisch: Essigsäure, Terephtalsäure und Terebinsäure, aber keine Terpenylsäure (LEVY, *B.* 18, 3207).

36. Safranöl. *V.* Durch Destillation des Safrans mit Wasser bereitet (KAYSER, *B.* 17, 2230). — *B.* Beim Erwärmen von Pikrocrocain mit Säuren oder Alkalien (KAYSER, *B.* 17, 2233). — Riecht stark nach Safran. Oxydirt sich rasch an der Luft.

37. Templinöl (Tannenzapfenöl). *D.* Wird (in der Schweiz) durch Destillation der zerkleinerten, im August und September gesammelten Zapfen der Weißtanne (*Pinus picea* L.) bereitet (FLÜCKIGER, *J.* 1855, 642). — Bestandtheile wie im Latschenöle (?) (s. d.).

38. Tolen. *D.* Durch Destillation des Tolubalsams mit Wasser. — Siedep.: 170° (DEVILLE, *A.* 44, 304; SCHARLING, *A.* 97, 73); 154—160°; spec. Gew. = 0,858 bei 10° (KOPP, *A.* 64, 372). Absorbirt sehr leicht Sauerstoff aus der Luft und verharzt.

39. Wachholderöl (Oleum Ligni Juniperi). *D.* Durch Destillation des Holzes, der Zweige und Blätter von *Juniperus communis* L. (BLANCHET, *A.* 7, 165; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 325). Hält Pinen (WALLACH, *A.* 227, 288) und Cadinen (?). Verhalten des Wachholderöls gegen alkoholisches Kali: BARTH, *Z.* 1867, 509.

40. Xanthoxylen C₁₀H₁₆. *V.* Im ätherischen Oele aus den Samen des japanischen Pfeffers (der Frucht von *Xanthoxylum piperitum* De Cand. (STENHOUSE, *A.* 104, 237). — Siedep.: 162°. Das Oel hält aufer anderen Geraniol (?).

B. Aetherische Oele.

Als „ätherische Oele“ bezeichnet man, zum Unterschiede von den „fetten Oelen“, jene flüchtigen Flüssigkeiten, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen aus verschiedenen Pflanzentheilen gewonnen werden. Die fetten Oele verflüchtigen sich nicht mit Wasserdämpfen und hinterlassen auf Papier einen bleibenden Fettfleck. Die ätherischen Oele erzeugen ebenfalls auf Papier Fettflecke, die aber nach einiger Zeit verschwinden, vorausgesetzt, dass nicht das ätherische Oel, infolge von Oxydation an der Luft, nicht flüchtige Bestandtheile beigemischt enthält. Die ätherischen Oele finden sich am häufigsten in den Blüthen und Früchten der Pflanzen, seltener in Stengeln und Blättern und am seltensten in den Wurzeln. Reich an ätherischem Oel sind die Labiaten, Umbelliferen und Cruciferen; letztere enthalten meist schwefelhaltige Oele. Je heißer das Klima, und je sonniger der Standort ist, um so mehr ätherisches Oel enthalten die Pflanzen. Die ätherischen Oele haben einen hohen Siedepunkt (nicht unter 155—160°), verflüchtigen sich aber dennoch leicht mit Wasserdämpfen. Sie sind alle durch einen besonderen Geruch ausgezeichnet und finden deshalb in der Parfümerie eine ausgedehnte Verwendung. Zur Gewinnung der Oele unterwirft man die Pflanzen der Destillation mit Wasser (bei hochsiedenden Oelen unter Zusatz von Kochsalz) und fängt das Destillat in sog. florentiner Flaschen auf, d. h. Flaschen mit einem vom Boden aufsteigenden Ableitungsrohre. Während sich in der Flasche das specifisch leichte Oel ansammelt, fließt aus dem Seitenrohre das Wasser ab. Bei einigen ölrreichen Pflanzen (Aurantien) gewinnt man das ätherische Oel durch Pressen (Bergamottöl, Citronenöl u. s. w.). Sind die Pflanzen sehr arm an Riechstoffen, so werden sie mit Fetten oder mit Paraffin ausgezogen. Die Riechstoffe gehen dann in das Paraffin über und können demselben, durch Ausschütteln mit Alkohol, entzogen werden. Die Zusammensetzung der ätherischen Oele ist eine sehr wechselnde. Am häufigsten kommen in denselben Terpene C₁₀H₁₆ vor; manche Oele bestehen fast nur aus Terpenen. Völlig terpenfreie Oele sind sehr selten (Rosenöl). Die

neben den Terpenen in den Oelen vorkommenden Körper gehören den verschiedensten Körperklassen an: Phenole sind im Thymianöl, Kümmelöl und Nelkenöl enthalten, ein Keton im Rautenöl, ein Aldehyd im Zimmtöl, eine Säure im Baldrianöl, zusammengesetzte Aether im Römischkamillenöl u. s. w. Die terpenhaltigen Oele absorbiren meist sehr leicht Sauerstoff an der Luft und verharzen. Ein Zusatz von Alkohol macht die Oele haltbarer; man begegnet daher häufig einem Alkoholgehalt in den käuflichen, ätherischen Oelen. Manche Oele scheiden in der Kälte feste Stoffe — Stearoptene — aus, die flüssigen Antheile heißen dann Elaeoptene.

Specificches Gewicht verschiedener Oele: SCHIMMEL, *Fr.* 26, 756.

Jodzahl der ätherischen Oele: BARENTHIN, *Fr.* 26, 755.

Bestimmung der „Carbonylzahl“ (des —CO—) in ätherischen Oelen (durch Titiren mit Phenylhydrazin): BENEDIKT, STACHE, *M.* 14, 270.

1. Das Oel aus **Asa foedita** enthält zwei Terpene und einen Körper ($C_{10}H_{16}O$)_x, aus welchem Natrium ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (flüssig, Siedep.: 123° bei 9 mm) abscheidet (SEMMLER, *B.* 23, 3531), und zwei ölige Körper $C_8H_{14}S_2$ und $C_{11}H_{20}S_2$.

Das Oel $C_7H_{14}S_2$ siedet nicht ganz unzersetzt bei 210—212°; siedet unzersetzt bei 83 bis 84° bei 9 mm; spec. Gew. = 0,9721 bei 15°; bei $l=1$ dm ist $\alpha = -12,5^\circ$ (SEMMLER, *B.* 24, 78). Wird von HgO nicht verändert. Durch Zinkstaub entsteht das Monosulfid $C_7H_{14}S$. — $C_7H_{14}S_2 \cdot 2HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol).

Oel $C_{11}H_{20}S_2$. Siedep.: 120—130° bei 9 mm spec. Gew. = 1,0120 bei 15° (SEMMLER, *B.* 24, 80). Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht das Monosulfid $C_{11}H_{20}S$.

2. Das ätherische Oel der Wurzeln von **Asarum europaeum** L. enthält Pinen, Asaron, Eugenolmethyläther und hochsiedende Körper (PETERSEN, *B.* 21, 1057). Das Oel aus **As. canadense** L. enthält Pinen, Eugenolmethyläther und Essigsäure, aber kein Asaron (P.).

3. **Baldrianöl** (*Oleum valerianae*). *D.* Durch Destillation der klein geschnittenen Wurzel von *Valeriana officinalis* L. mit Wasser. — Bestandtheile (BRUYLANTS, *B.* 11, 452; BERTRAM, GILDEMEISTER, *B.* 23 [2] 699): 1-Pinen, Dipentin, 1-Borneol, Kessylacetat $C_2H_5O_2 \cdot C_{11}H_{20}O$ (Siedep.: 300°), die Ameisen-, Essig- und Isovaleriansäureester des Borneols (Siedep.: 225—260°), Borneoläther ($C_{10}H_{17}O$) (Siedep.: 285—290°) u. A.

Die Wurzel des wilden Baldrians ist reicher an Oel, als jene des kultivirten (OLIVIERO, *Bl.* [3] 13, 917). Das Oel der wilden Wurzel enthält außerdem ein Sesquiterpen, ein linksdrehendes Camphen und einen (an Säuren gebundenen) Alkohol $C_{15}H_{26}O$, der (im Vakuum) bei 190—195° siedet und (mit HCl) ein Chlorid $C_{15}H_{26}Cl$ liefert (OLIVIERO).

4. **Basilicumcampher** $C_{10}H_{16} \cdot 3H_2O$. *D.* Durch Destillation des Basilicumkrautes (*Ocimum basilicum* L.) mit Wasser (BONASTRE, *Berz. Jahresber.* 12, 237; DUMAS, PELIGOT, *A.* 14, 75). — Vierseitige Pyramiden. Löslich in 6 Thln. Aether; löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Essigsäure.

5. **Bayöl** (*Ol. Myrciae*). Enthält: Eugenol, Myrcen $C_{10}H_{16}$, Chavicol $C_9H_{10}O$, Citral, Methyl Eugenol, Methylchavicol und Phellandren (SCHIMMEL, *Fr.* 34, 481).

6. **Betelöl**. *V.* In den Blättern von *Piper betle* (L.) (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 39, 349). Hält Betelphenolmethyläther $CH_3O \cdot C_6H_3(C_3H_5) \cdot OH$ und Cadinen (?).

Nach EYKMAN (*B.* 22, 2737) enthält das aus frischen Betelblättern dargestellte Oel: Chavicol $p-C_8H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, Terpene und ein Sesquiterpen (Siedep.: 260°).

7. **Buchuöl**. *V.* In den Buchublättern (von *Barosma betulina*) (FLÜCKIGER, *J.* 1880, 1081). — Hält ein Oel $C_{10}H_{18}O$ (Siedep.: 205—210°; optisch-aktiv) und Diosphenol $C_{14}H_{22}O_8$ (?). Dieses bildet monokline Krystalle; Schmelzp.: 83°; Siedep.: 233°. Färbt Eisenchlorid grün. Leicht löslich in Alkalien.

Die Blätter von **Diosma** (*Barosma*) *crenata* halten offenbar dieselben Bestandtheile wie *Barosma betulina*. SPICA (*G.* 15, 195) isolirte aus jenen Diosmelaeopten $C_{10}H_{18}O$ (flüssig, Siedep.: 204—206°) und Diostearopten (Diosphenol) $C_{10}H_{18}O_2$ (Nadeln; Schmelzp.: 82°). Siedet unter Zersetzung bei 220°. Riecht campherartig. Leicht löslich in Alkalien. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Behandeln von Diosphenol mit Natrium entsteht flüssiges Thymol $C_{10}H_{14}O$ (?) (SPICA, *Privatmitth.*).

8. Das **Cajeputöl** wird durch Destillation der Blätter, Zweige und Aeste von *Melaleuca Leucadendron* *Roeb.* (Molukken) bereitet. Wird in der Medicin benutzt (*Oleum cajeputi*) und besteht zu $\frac{2}{3}$ aus Cineol (BLANCHET, *A.* 7, 161; WALLACH, *A.* 225, 315; SCHMIDL,

J. 1860, 480). Enthält Butyr- und Valerianaldehyd, wenig Links-Terpen, viel Cineol, etwas Benzaldehyd und inaktives Terpeneol (VOIRY, *Bl.* 50, 108).

9. Campheröl. Das bei der Bereitung von Campher als Nebenprodukt gewonnene Oel enthält (etwa 23%) Campher, 2 Terpene und (etwa 50%) Camphorogenol (YOSHIDA, *Soc.* 47, 782). Das eine Terpen ist zu etwa 7% im Campheröle enthalten und ist Pinen. Das zweite Terpen (Siedep.: 172–173°) verhält sich wie Citren.

Camphorogenol C₁₀H₁₈O₂. Campherig riechendes Oel. Bleibt bei –32° flüssig. Siedep.: 212–213°; spec. Gew. = 0,9794 bei 20°. Rechtsdrehend; [α]_D = 29,6°. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol, Aether, CS₂. Polymerisirt sich etwas, bei anhaltendem Kochen, indem gleichzeitig kleine Mengen Campher gebildet werden. Durch Erwärmen mit verdünnter HNO₃ oder mit Chromsäure werden große Mengen Campher gebildet. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 210° entsteht Campher, aber kein Acetat. Beim Auflösen von Natrium in einer Lösung von Camphorogenol in absolutem Alkohol entsteht Borneol. Mit P₂O₅ entstehen Campher und Cymol.

10. Canangaöl (aus Java). Gleicht dem Ylang-Ylangöl. Besteht zu ⁴/₅ aus C₁₅H₂₄. Hält Benzoate u. s. w. eines Alkohols C₁₀H₁₈O (REYCHLER, *Bl.* [3] 11, 1045).

11. Cardamomöl. V. In den Früchten von *Elettaria major Smith* (Ceylon) (WEBER, *A.* 238, 98). — Bestandtheile: Ameisensäure, Essigsäure, ein Terpen C₁₀H₁₆ (liefert, in ätherischer Lösung, mit Salzsäuregas das bei 25° schmelzende Chlorid C₁₀H₁₆Cl₂, siehe Verbindung C₁₀H₁₈O s. u.), Terpinen C₁₀H₁₆ (Siedep.: 179–182°), den Körper C₁₀H₁₈O (s. u.) und eine kleine Menge einer krystallisirten, nicht flüchtigen Verbindung, die bei 60–61° schmilzt.

Verbindung C₁₀H₁₈O (identisch mit Terpeneol (?)). Flüssig. Siedep.: 205–220°. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung scheidet sich die Verbindung C₁₀H₁₈Cl₂ in Krystallen ab, die bei 52° schmelzen. Mit HJ entsteht das Jodid C₁₀H₁₈J₂ (Schmelzpt.: 76°). Liefert mit Phenylcarbonimid nur Carbanilid. Unterscheidet sich vom Terpeneol dadurch, dass es mit verdünnter H₂SO₄ kein Terpinhydrat und mit Brom kein Dipentintetrabromid liefert.

12. Cascarillöl. D. Durch Destillation der Rinde von *Croton Eluteria Schw.* mit Wasser. — Hält ein bei 172° siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,862 und daneben einen höher siedenden, sauerstoffhaltigen Körper (VÖLCKEL, *A.* 35, 307). Eigenschaften des Terpens in Cascarillöl: GLADSTONE, *J.* 1863, 547.

13. Das Oel aus dem Samen von *Cicuta virosa* hat genau die gleiche Zusammensetzung wie das Römischkümmelöl (TRAPP, *J.* 1858, 444).

14. Citronellaöl (von *Andropogon nardus L.*, Indien, Ceylon) hält Citronellal, ein Terpen C₁₀H₁₆ und einen bei 222° siedenden Alkohol C₁₀H₂₀O (?) (DODGE, *Am.* 11, 467).

15. Cubebenöl. D. Durch Destillation der Cubeben (Früchte von *Piper Cubeba*). — Bestandtheile (OGIALORO, *B.* 8, 1357): Dipentin (?) und Cadinen (?).

Nach SCHMIDT (*Z.* 1870, 189) soll das Oel frischer Cubeben aus zwei Sesquiterpenen vom Siedepunkt 220 und 250° bestehen. Im Oele aus alten Cubeben ist außerdem noch Cubebencampher C₁₅H₂₆O enthalten.

16. Curcumaöl. Durch Erschöpfen der Curcumawurzel mit CS₂ oder Ligroin wird ein Oel ausgezogen, das sich, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, zersetzt. Bei der Destillation im Vakuum geht Turmerol über, und es bleibt eine zähe Masse zurück (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 368; JACKSON, WARREN, *Am.* 18, 111).

Turmerol C₁₃H₁₈O (?). Hellgelbes, schwach aromatisch riechendes Oel. Siedet, unter Zersetzung bei 285–290°; siedet unzersetzt 158–163° bei 11–12 mm. Spec. Gew. = 0,9561 bei 24°/4°. [α]_D = 24,58°. Verbindet sich nicht mit NaHSO₃. Liefert mit KMnO₄, außer CO₂, Essigsäure und Terephtalsäure, Turmerinsäure C₁₁H₁₄O₂ und Apoturmerinsäure C₁₀H₁₂O₄ (?) (J., M., *Am.* 6, 81).

Isobutyläther C₁₇H₂₆O = C₁₃H₁₇O.C₄H₉ (?). D. Aus dem Natriumsalz C₁₃H₂₇O.Na und Isobutyljodid (J., M.). — Flüssig. Destillirt im Vakuum.

Turmerylechlorid C₁₃H₁₇Cl (?). B. Aus Turmerol und PCl₅ oder durch Erhitzen von Turmerol mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 150° (JACKSON, MENKE). — Bräunliches, angenehm riechendes Oel. Zersetzt sich bei der Destillation, selbst im Dampfstrom. Geht sehr leicht doppelte Umsetzungen ein.

- 17. Dillöl.** *D.* Durch Destillation der Früchte von *Anethum graveoleus L.* mit Wasser. — Hält Hesperiden (WALLACH, *A.* 227, 292; vgl. GLADSTONE, *J.* 1863, 545; 1872, 813), Carvol (NIETZKI, *J.* 1874, 919) und ein flüssiges Apiol $\text{CH}_2\text{:O}_2\text{-C}_6\text{H(OCH}_3)_2\text{-C}_8\text{H}_5$.
- 18. Esdragonöl.** *D.* Aus den Blättern von *Artemisia Dracunculus.* — Hält Esdragol $\text{C}_8\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (GRIMAU, *Bl.* [3] 11, 34; vgl. LAURENT, *A.* 44, 313; GERHARDT, *A.* 44, 318; 52, 401).
- 19. Eucalyptusöl.** *D.* Durch Destillation der frischen Blätter von *Eucalyptus globulus Lab.* — Hält Cineol (JAHNS, *B.* 17, 2943; vgl. CLÖZ, *A.* 154, 372), Rechts-Pinen (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 283), Butyr- und Valerianaldehyd (VOIRY, *Bl.* 40, 106), wenig Hexanal, Aethylalkohol und Isoamylalkohol (BOUCHARDAT, OLIVIERO, *Bl.* [3] 9, 429).
Aus australischem Eucalyptusöl (v. *E. amygdalina*) (PFAFF und OPPENHEIM *B.* 7, 626); enthält Cineol und Links-Phellandren (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 278).
Das Oel der Blätter von *Eucalyptus resinifera* besteht hauptsächlich aus einem Terpen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$; das Oel aus *E. oleosa* ist dem Cajeputöl ähnlich (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).
- 20. Fenchelöl.** *D.* Durch Destillation der Früchte von *Anethum Foeniculum L.* mit Wasser. — Hält Pinen, Dipentin, Fenchon, Phellandren und Anethol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (CAHOURS, *A.* 41, 75).
- 21. Fraxinusöl.** *D.* Man destillirt die jungen, frischen Blätter von *Fraxinus excelsior* mit Wasser (GINTL, REINITZER, *M.* 3, 760). 50 kg Blätter liefern 50 mg Oel. — Hält unter 160° siedende Bestandtheile und ein konstant bei 175° siedendes Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (?).
- 22. Gaultheriaöl (Wintergrünöl).** *D.* Durch Destillation des Krautes von *Gaultheria procumbens L.* (New-Jersey). — Besteht aus Gaultherilen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Siedep.: 160°) und Salicylsäuremethylester (CAHOURS, *A.* 52, 331). Verhalten des Oeles: PROCTER, *A.* 48, 66.
- 23. Türkisches Geraniumöl (Palmarosaöl)** von *Andropogon Schönanthus L.* Spec. Gew. = 0,387 bei 16° . Hält Geraniol, d- und l-Citronellol.
- 24. Heracleumöl.** Das Oel aus den Früchten von *Heracleum giganteum* besteht aus Essigsäureektylester, Buttersäurehexylester (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 193) und Buttersäureäthylester (GÜTHZEIT, *A.* 177, 344).
Das Oel der Früchte von *Heracleum Spondylium* enthält den Essig- und Capronsäureester des Aethylalkohols (ZINCKE, *A.* 152, 1), Buttersäureäthylester, wenig Hexylacetat und wenig Oktylester der Caprinsäure und Laurinsäure (MÖSLINGER, *A.* 185, 48).
- 25. Hopfenöl.** Bestandtheile: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (?) (Siedep.: $166\text{--}171^\circ$); $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (Siedep.: 145 bis 150° bei 60 mm) und Humulen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (CHAPMAN, *Soc.* 67, 55).
- 26.** Das Oel der Blätter und Früchte von *Illicium religiosum Sieb.* enthält: Eugenol, Safrol und ein Terpen (Shikimol) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, das gegen 160° siedet (EYKMAN, *R.* 4, 36, 45).
- 27. Römischkamillenöl** s. Bd. I, S. 512.
- 28. Knoblauchöl.** *D.* Durch Destillation der zerstoßenen Knoblauchzwiebeln mit Wasser. — Hält Allylrhodanid (WERTHEIM, *A.* 51, 289) und daneben ein Sesquiterpen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, das bei $253,9^\circ$ siedet (WRIGHT, BECKETT, *J.* 1876, 398). Dasselbe liefert mit Brom einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$.
- 29. Kümmelöl (Oleum carvi).** *D.* Aus den Früchten von *Carum Carvi L.* — Hält Limonen (VÖLCKEL, *A.* 80, 246; WALLACH, *A.* 227, 291) und Carvol (Carvon).
Römischkümmelöl. *D.* Aus dem Samen von *Cuminum Cyminum L.* — Hält Cymol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ und Cuminaldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 70).
- 30. Kuro-moji-Oel.** *D.* Aus den Blättern von *Lindera fericia Bl.* (Japan) (KWASNICK, *B.* 24, 81). — Hält Rechts-Limonen, Dipentin, ein bei 218° siedendes Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ und Carvol.
- 31. Lavendelöl.** *D.* Aus den Blüten von *Lavandula vera De C.* (Südfrankreich). — Hält Limonen, Lavendol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Lavendolacetat und wenig eines Sesquiterpens $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (Siedep.: 130° bei 15 mm) (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1186; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 593).

32. Oel aus den Blättern und jungen Zweigspitzen (vor der Blüthe gesammelt) von **Ledum palustre** L. Hält ein Terpen C₁₀H₁₆ (Siedep.: 160°), ein bei 240—242° siedendes Oel C₁₀H₁₆O (FRÖHDE, J. 1861, 692) und den Campher C₁₅H₂₆O.

33. Lorbeeröl. D. Aus den Früchten von *Laurus nobilis* L. und ebenso dasjenige aus den Blättern des Lorbeers besteht aus Cineol und wenig Pinen (WALLACH, A. 252, 95; BRÜHL, B. 25, 546), Laurinsäure (BLAS, A. 134, 1; vgl. GLADSTONE, J. 1863, 547) u. A.

Das Oel aus den Blättern des kalifornischen Lorbeers (*Oreodaphne californica*, *Laurus californica*) hält Terpeneol (Siedep.: 167—168°; wird von Natrium schwer angegriffen) und ein bei 215—216° siedendes Oel Umbellol C₈H₁₂O (riecht stark aromatisch; wird von Natrium heftig angegriffen) (STILLMAN, B. 13, 629).

34. Oel aus der **Massoyrinde**. Hält Pinen, Dipenten, Limonen (WALLACH, A. 258, 341). Hält (6%) Limonen (?), Safrol und Eugenol (80%) (Woy, B. 23 [2] 203).

35. Meisterwurzelöl. D. Aus der Wurzel von *Imperatoria ostruthium*. — Siedet von 170—220°. Besteht aus Terpenen und Terpenhydraten (HIRZEL, A. 72, 313).

36. Menthaöl. Das Oel aus *M. viridis* hält ein „Stearopten“ und ein bei 160° siedendes Terpen (KANE, A. 32, 286). Es enthält ein Terpen und einen mit Carvol isomeren Körper vom Siedep.: 225° und dem spec. Gew. = 0,9515 (GLADSTONE, J. 1863, 548).

37. Monardaöl. D. Aus *Monarda punctata*. — Hält Thymol C₁₀H₁₄O und ein bei 176° siedendes Terpen (ARPE, A. 58, 41).

38. Myrrhenöl. D. Durch Destillation von Myrrhenharz mit Wasser. — Siedet bei 266° und liefert ein sauerstoffhaltiges, leicht verharzendes Oel (GLADSTONE, J. 1863, 548). Der bei 262—263° siedende Hauptantheil des Oeles entspricht der Formel C₁₀H₁₄O (KÖHLER, B. 23 [2] 494; vgl. FLÜCKIGER, B. 9, 471).

39. Das Oel aus den Blättern und grünen Zweigen von **Myrtus communis** hält Rechts-Pinen (?) und Cineol (BARTOLOTTI, G. 21, 277; JAHNS, J. 1889, 2128; vgl. GLADSTONE, J. 1863, 548).

40. Nelkenöl. D. Durch Destillation der Gewürznelken (die noch geschlossenen, getrockneten Blütenknospen von *Caryophyllus aromaticus* L.) mit Wasser. — Hält Eugenol und Caryophyllen.

41. Niauliöl. D. Aus den frischen Blättern von *Melaleuca viridiflora* (Neu-Caledonien). — Hält inaktives Cineol, Terpilenol C₁₀H₁₈O und daneben wenig Isovaleriansäure und Isovaleriansäureester, Benzaldehyd, ein rechtsdrehendes Pinen und ein linksdrehendes Citren (BERTRAND, Bl. [3] 9, 433).

42. Das ätherische Oel aus den Blättern von **Onodaphne californica** besteht aus Umbellol C₈H₁₂O und einem bei 167—168° siedenden Oele C₂₀H₃₄O (STILLMANN, B. 13, 630). Dieses Oel riecht aromatisch und wird von Natrium schwer angegriffen. Dampfdichte gef. = 4,7; ber. = 10,0.

43. Das ätherische Oel der **Paracotorinde** hält Terpene, Cadinen, Eugenolmethyläther (WALLACH, A. 271, 302), α -Paracotol C₁₅H₂₄ (?) (s. Bd. II, S. 777) (JOBST, HESSE, A. 199, 75).

44. Das Oel der Früchte von **Pastinaca sativa** hält Oktylbutyrat (RENESE, A. 166, 80).

45. Pfefferkrautöl (von *Satureja hortensis*). Hält 20% Cymol, 30% Carvakrol, 50% Terpen und 0,1% eines Phenols, das nahezu denselben Siedepunkt besitzt, wie Carvakrol, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Dieses Phenol wird der Lösung in 10procentige Natroulauge durch Aether nicht entzogen (Trennung von Carvakrol) und liefert ein bei 60° schmelzendes Phosphat. — Das Terpen C₁₀H₁₆ siedet bei 178—180°; spec. Gew. = 0,855 bei 15° (JAHNS, B. 15, 816; vgl. HALLER, Bl. 37, 411).

46. Das ätherische Oel aus den Blättern von **Pilocarpus officinalis** besteht aus Pilocarpen C₁₀H₁₆ und einem bei 250—251° siedenden Oele, das nach einigen Tagen zu einer festen, durchsichtigen Masse erstarrt (HARDY, Bl. 24, 498).

Das **Pilocarpen** ist flüssig; Siedep.: 178°; spec. Gew. = 0,852 bei 18°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +1,21^\circ$. Giebt mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung C₁₀H₁₆·2HCl,

die bei 49,5° schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit Terpenöldihydrochlorid. Eine Verbindung $C_{10}H_{16}\cdot HCl$ entsteht nicht.

47. Pimentöl. *D.* Aus den unreifen Früchten von *Myrtus Pimenta L.* — Hält dieselben Bestandtheile wie Nelkenöl, nämlich ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 255°; spec. Gew. = 0,98) und Eugenol (OESER, *A.* 131, 277).

48. Ptychotisöl. *D.* Aus den Samen von *Ptychotis ajowan* (Ostindien). — Hält Thymol und ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das bei 172° siedet; spec. Gew. = 0,854 bei 12°. Giebt mit HCl keine krystallisirte Verbindung.

49. Quendelöl. Hält Cymol und Thymol (FERVE, *J.* 1881, 1028).

50. Rautenöl. *D.* Aus dem frischen Kraute oder den Früchten von *Ruta graveolens L.* — Besteht wesentlich aus Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$ und hält daneben etwas des Ketons $C_{12}H_{24}O$ und eine kleine Menge Terpen $C_{10}H_{16}$ (WILLIAMS, *A.* 107, 374; HALLWACHS, *A.* 113, 108).

51. Rosenöl. *D.* Wird in Bulgarien aus den Blättern einiger Rosenarten, namentlich *R. Damascena*, gewonnen. Gewinnung des Rosenöls in Kaschmir und Indien: SCHLAGINTWEIT, *J.* 1875, 854. — Enthält zwei Stearoptene $C_{16}H_{34}$, die bei 22° und 40–41° schmelzen, Geraniol (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 49, 187), Citronellol $C_{10}H_{20}O$ u. s. w. (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 923), geruchloses Roseol $C_{10}H_{18}\cdot OH$ (MARKOWNIKOW, REFORMATZKY, *Ж.* 24, 663; BLANCHET, *A.* 7, 154; FLÜCKIGER, *Z.* 1870, 126).

52. Rosmarinöl (*Oleum Anthos*). *D.* Aus dem frischen, blühenden Kraute von *Rosmarinus officinalis L.* — Hält 80% Camphen und Pinen (?), 6–8% gewöhnlichen Campher (LALLEMAND, *A.* 114, 197), 4–5% Rechts- und Links-Borneol (BRUYLANTS, *J.* 1879, 944; HALLER, *A. ch.* [6] 27, 413), Rechts- und Links-Campher, Cineol (WEBER, *A.* 238, 95; BRÜHL, *B.* 21, 163; vgl. KANE, *A.* 32, 284).

53. Salveiöl. *D.* Aus den Blättern von *Salvia officinalis L.* — Hält Tanaceton und gewöhnlichen Campher (MUIR, *Soc.* 37, 678), Pinen (WALLACH, *A.* 227, 289) und Cineol (WALLACH, *A.* 252, 104; MUIR, SQUIRA, *J.* 1877, 957; 1878, 980). Das Oel aus englischen Blättern hält daneben ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 260°).

Das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ bildet eine dickliche, dunkel smaragdgrüne Flüssigkeit. Siedep.: 260°; spec. Gew. = 0,9150 bei 15°.

54. Santelöl. *D.* Durch Destillation von gelbem Santelholz (*Santalum album L.*; Bombay) mit Wasser. Ausbeute: 1,25–2,8% vom Holz. — Besteht aus Santalol und viel mehr Santalal (CHAPOTEAUT, *Bl.* 37, 303).

1. *Santalol* $C_{15}H_{26}O$. Flüssig. Siedep.: 310°. Wird von P_2O_5 in Wasser und das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 260°) zerlegt, das sich ganz wie das ätherische Oel des Copaivabalsams verhält.

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_2H_3O_2\cdot C_{15}H_{25}$. *B.* Entsteht neben einer bei 280–285° siedenden, flüssigen Verbindung $C_{80}H_{46}O$ ($= 2C_{15}H_{24}O - H_2O$), beim Erhitzen von 2 Thln. rohem Santelöl mit 1 Thl. Eisessig auf 150° (Ch.). — Flüssig. Siedep.: 298°. Riecht fruchtartig.

2. *Santalal* $C_{15}H_{24}O$. Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 301–306° (kor.); spec. Gew. = 0,9793 bei 15°; $[\alpha]_D = -14^{\circ}42'$ (CHAPMAN, BURGESS, *Proceed. chem. soc.* No. 168, S. 140). Wird von P_2O_5 in H_2O und den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ zerlegt (H.). Der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ siedet bei 140–145° bei 25 mm; spec. Gew. = 0,9359 bei 15° (Ch., B.).

Erhitzt man rohes Santelöl auf 310°, so liefert es die drei Verbindungen $C_{20}H_{30}O$, $C_{40}H_{62}O_3$ (dickflüssig, Siedep.: 340°) und $C_{40}H_{60}O_2$ (honigartig; siedet oberhalb 300°). Die Verbindung $C_{20}H_{30}O$ ist flüssig. Siedep.: 240°; wird von P_2O_5 in H_2O und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 175–180°) zerlegt. — Beim Erhitzen von Santelöl mit HCl auf 125° wird ein bei 275° siedendes Chlorid u. a. Körper erhalten.

Aus *Santalum Praesii* lässt sich ein Stearopten $C_{15}H_{24}O_2 = C_{15}H_{22}\cdot OH$ darstellen (BERKENHEIM, *Ж.* 24, 688). Dasselbe bildet Prismen, die bei 101–103° schmelzen. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht eine Säure $C_7H_{14}O_2\cdot PCl_3$, erzeugt ein Chlorid $C_{15}H_{23}\cdot OCl$ (Blättchen; Schmelzpt.: 119–120,5°).

Das Acetat $C_2H_3O_2\cdot C_{15}H_{23}O$ bildet große Tafeln, die bei 68,5–69,5° schmelzen.

55. Sassafrasöl. *D.* Durch Destillation mit Wasser der Rinde oder des Holzes der Wurzel von *Laurus Sassafras L.* (Nordamerika). — Hält 10% Safren $C_{10}H_{16}$ und 90%

Safrol (s. Bd. II, S. 974) (GRIMAU, RUOTTE, A. 152, 88) und wenig Eugenol (POMERANZ, M. 11, 102). — Das Safren siedet bei 155–157°; spec. Gew. = 0,8345 bei 0°; rechtsdrehend.

56. Oel der Nadeln von *Sequoia gigantea* (LUNGE, STEINKAULER, B. 14, 2205). Enthält wesentlich ein Terpen C₁₀H₁₆, daneben Sequojen C₁₃H₁₀, ein Oel C₁₈H₂₀O₈ und sehr wenig eines Oeles vom Siedep.: 280–290°.

Das Terpen C₁₀H₁₆ siedet bei 155°; spec. Gew. = 0,8522 bei 15°. [α]_D = +23,8°. Riecht terpeninartig. Giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung.

Oel C₁₈H₂₀O₈. Siedep.: 227–230°; spec. Gew. = 1,0450. Schwach rechtsdrehend. Riecht stark aromatisch, pfefferminzölartig. Entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff.

57. Oel aus *Skimmia japonica* Thunb. Hält: 1. Skimmen C₁₀H₁₆. Siedep.: 170 bis 175°; spec. Gew. = 0,8633 bei 20°. Rechtsdrehend. — 2. Ein Oel C₁₀H₁₆O (?). Siedep.: 225–235° (EYKMAN, R. 3, 205).

58. Spiköl (Oleum Spicae). Wird aus den Blüten von *Lavandula spica Chair.* bereitet und ist eine geringere Sorte Lavendelöl. — Hält Pinen ((SAUER, GRÜNLING, A. 208, 75), Cineol (VOIRY, BOUCHARDAT, B. 21 [2] 236) und gewöhnlichen Campher (LALLEMAND, A. 114, 197).

59. Thujaöl. D. Aus den Blättern und Zweigspitzen von *Thuja occidentalis L.* Enthält Pinen, Links-Fenchon C₁₀H₁₆O und Thujon C₁₀H₁₆O (WALLACH, A. 272, 101).

60. Thymianöl. D. Aus dem frischen, blühenden Kraute des Gartenthymians (*Thymus vulgaris L.*). — Hält Thymen, Thymol und etwas Cymol (LALLEMAND, A. 102, 119).

Das Oel von *Thymus Serpyllum* hält Thymol, Carvakrol und ein Phenol, das durch Eisenchlorid violett gefärbt wird (JAHNS, J. 1880, 1081).

61. Wurmsamenöl (Oleum Cynae). Wird durch Destillation der Wurmsamen (die unaufgeschlossenen Blütenköpfchen von Artemisiaarten) mit Wasser bereitet. — Hält wesentlich Cineol, neben kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen und einem höher siedenden, sauerstoffhaltigen Körper.

62. Ylang-Ylang-Oel. V. In *Anona odoratissima* (Philippinen). — Enthält Linalol, an Benzoesäure (GAL, J. 1873, 866) und Essigsäure gebunden (REYCHLER, Bl. [3] 11, 576). Außerdem Cadinen, eine Verbindung C₁₀H₁₆O (R.) und Geraniol (R., Bl. [3] 11, 1051).

63. Zimmtöl. Das Oel aus der Rinde von *Cinnamomum Cassia* besteht wesentlich aus Zimmtaldehyd. — Zimmtblätteröl, aus den Blättern von *Cinn. ceylanicum* bereitet, hält wesentlich Eugenol, daneben Zimmtaldehyd und wenig Terpen (WEBER, Arch. d. Pharm. 230, 728). — Zimmtwurzelöl (aus der Wurzel von *Cinn. ceylan.*) hält wesentlich Eugenol und daneben Terpen, wenig Benzaldehyd und Safrol (W.).

C. Kautschuk und Guttapercha.

(WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs.)

I. Kautschuk findet sich wohl in allen Milchsafte führenden Pflanzen (Euphorbiaceen u. a.), in den europäischen Arten aber in einer so geringen Menge, dass sich seine Gewinnung nicht lohnt. In größerer Menge findet sich Kautschuk in den tropischen und subtropischen Euphorbiaceen, Apocynen, Asclepiadeen, Sapoteen, Lobeliaceen und Artocarpeen. — In Brasilien gewinnt man den Kautschuk aus *Siphonia elastica*. Der Stamm dieser Bäume wird angeschnitten, der ausfließende Milchsafte gesammelt und auf thönerne, kugelförmige Formen gestrichen, die man am Feuer trocknet. Ist die aufgetragene Schicht fest geworden, so wird neuerdings Milchsafte aufgetragen, wieder getrocknet u. s. f., bis eine genügend dicke Schicht entsteht. Dann zerschlägt man das Thongefäß oder schneidet die Kautschukschicht ab. — In San Salvador lässt man den mit Wasser verdünnten Milchsafte 24 Stunden an der Luft stehen, zieht dann das Wasser ab, bringt die Kautschukmasse durch Zusatz von etwas Alaun zum Erhärten, presst und trocknet sie. — In Indien gewinnt man den Kautschuk aus *Ficus elastica*; der Kautschuk aus *F. religiosa* und *F. indica* ist geringer. Alte Bäume (von *F. elastica*) geben mehr Milchsafte als junge; der Saft liefert etwa 30 % Kautschuk. Der indische Kautschuk wird in flachen Behältern getrocknet und kommt daher in Platten in den Handel. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Gerinnen des Milchsafte verhindert, und kann auf diese Weise der Milchsafte

konservirt werden. Die beste Sorte Kautschuk heißt Parakautschuk und wird in Brasilien von August bis Februar gewonnen; Kautschuk zweiter Qualität wird von den Ulébäumen geliefert (Artocarpeen, vom Golf von Mexiko bis Guayaquil wachsend); Guatemalakautschuk ist die geringste Sorte (*J.* 1873, 1101). Zusammensetzung des Milchsafte von *Ficus elastica*: ADRIANI, *J.* 1850, 520.

Der Kautschuk ist im natürlichen Zustande weils. Die gelbe bis braune Farbe des rohen Kautschuks rührt vom Trocknen her, weil dieses bisweilen über freiem Feuer geschieht. Der rohe Kautschuk hält etwas Albumin, Fett, ätherisches Oel und Farbstoffe. Alle diese Beimengungen lassen sich durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether größtentheils entfernen. Das dann ungelöst Bleibende wird durch Lösen in Chloroform und Fällen der Lösung mit Alkohol völlig gereinigt. Der so erhaltene farblose Kautschuk entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ (ADRIANI, *J.* 1850, 521; 1860, 496). Der Hauptbestandtheil löst sich leicht in $CHCl_3$ und entspricht der Formel $(C_{10}H_{16})_x$ (GLADSTONE, HILBERT, *Soc.* 53, 679). Durch Erwärmen verliert dieser Bestandtheil seine Löslichkeit in $CHCl_3$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Körpers $(C_{10}H_{16})_x$ in $CHCl_3$ entsteht ein Körper $C_{10}H_{14}Cl_2$. Mit Brom entsteht, unter diesen Umständen, ein Körper $C_{10}H_{16}Br_4$ und dann der Körper $C_{10}H_{16}Br_6$ (GLADSTONE, HILBERT). — Reiner Kautschuk löst sich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 , Terpentinöl (ADRIANI), am besten aber in einem Gemisch aus 6—8 Thln. absolutem Alkohol und 100 Thln. CS_2 (PAYEN, *J.* 1852, 640). Kautschuk löst sich sehr leicht in geschmolzenem Naphtalin (KLETZINSKY, *Z.* 1866, 127). — Kautschuk absorbiert an der Luft Sauerstoff und wird dadurch spröde. Je dünner eine Kautschukschicht ist, um so mehr absorbiert sie Sauerstoff. ADRIANI (*J.* 1860, 496) fand in sprödem Kautschuk: C = 78,3; H = 10,3; O = 11,4; SPILLER (*J.* 1865, 575) in einer sechs Jahre alten Kautschukschicht: C = 64,0; H = 8,5; O = 27,5. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt besonders rasch am Lichte, bei abwechselnder Einwirkung von Luft und Wasser (MÜLLER, *J.* 1865, 576). Kautschukröhren und Stöpsel werden deshalb am besten unter Wasser in undurchsichtigen Thongefäßen aufbewahrt. Ganz zu verwerfen ist die Aufbewahrung in hölzernen Kisten (HEMPEL, *B.* 15, 914). Hart gewordene Kautschukgegenstände bringt man auf einige Zeit in Schwefelkohlenstoffdampf und dann in Glasbüchsen, in welchen sich ein Gefäß mit Petroleum befindet (HEMPEL). Wird eine dünne Kautschukplatte (erhalten durch Uebergießen von Papier mit einer Lösung von Kautschuk in Benzol) unter einem Negativ belichtet und dann auf einen lithographischen Stein übertragen, so erhält dieser die Fähigkeit, an der belichteten Stelle Druckerwärze anzunehmen (SIMPSON, *J.* 1871, 1126). Belichteter Kautschuk ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in Benzol und Terpentinöl. — Kautschuk ist in dünnen Schichten porös. Er enthält kleine Höhlungen, deren Lumen im vulkanisirten Kautschuk verringert ist (PAYEN, *J.* 1871, 45). Durch einen Überzug von in Theer gelöstem, Asphalt wird Kautschuk ganz undurchdringlich (ARONSTEIN, SIRKS, *J.* 1866, 52; vgl. GRAHAM, *J.* 1866, 45). — Kautschuk absorbiert sehr rasch Aethylen und Benzol. Leuchtgas durch Kautschukröhren geleitet, verliert stark an Leuchtkraft (ZULKOWSKY, *B.* 5, 759). — Bei der trockenen Destillation des Kautschuks werden Isopren C_5H_8 , Cinen (Kautschin) $C_{10}H_{16}$ und Heveen $C_{12}H_{24}$ erhalten. — Beim Erhitzen von Kautschuk oder Guttapercha mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 180° entstehen zähe Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (?), die oberhalb 350° unzerstet sieden (BERTHELOT, *B.* 11, 33).

Allgemeines Verhalten des Kautschuks; PAYEN, *J.* 1852, 637. Bestandtheile des Kautschuks: TERRY, *B.* [3] 5, 360.

Im Gabonkautschuk, der von großen Lianen stammt, finden sich Inositdimethyläther $C_8H_{10}O_4(CH_3)_2$. Der Bornéokautschuk (von *Urecola elastica* ?) hält Inositmono- und dimethyläther; im Kautschuk von Madagaskar ist Pinit enthalten.

2. Guttapercha findet sich im Pflanzenreiche seltener als Kautschuk. Man hat sie bis jetzt nur im Milchsafte der Sapotene aufgefunden, besonders in *Isonandra gutta* (Indien, Sundainseln). Der frische Guttaperchasaft scheidet seine festen Bestandtheile nicht, wie die Kautschukmilch, an der Oberfläche ab, sondern erstarrt zu einer porösen, schwammigen Masse. Gewinnung der Guttapercha auf Malacca: COTTERELL, *J.* 1874, 1196.

Die rohe Guttapercha besteht aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und sauerstoffhaltigen Körpern. Durch Behandeln mit Alkohol und Aether, dann durch Lösen in Terpentinöl, $CHCl_3$, CS_2 , oder Benzol und Fällen mit Alkohol kann reine Guttapercha erhalten werden. Derselbe entspricht dann der Formel $C_{10}H_{16}$ (ADRIANI, *J.* 1860, 496; HOFMANN, *A.* 115, 97; vgl. SOUBEIRAN, *J.* 1847/48, 744). Die reine Guttapercha ist weils, unlöslich in Alkohol und Aether, aber löslich in kaltem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und in heißem Terpentinöl und Benzol (PAYEN, *J.* 1852, 645). Die reine Gutta kann auch durch Auskochen der, vorher mit Wasser und Salzsäure gereinigten, Guttapercha mit Aether erhalten werden (BAUMHAUER, *J.* 1859, 518). Sie ist weils, sintert bei 100°

zusammen und fängt bei 150° an zu schmelzen. Sie ist in kaltem Aether unlöslich, wird aber nach längerer Einwirkung der Luft darin löslich. Von ozonisirtem Sauerstoff und salzsaurem Gase wird sie heftig angegriffen. An der Luft und an der Sonne unterliegt Guttapercha denselben Veränderungen wie Kautschuk, nur oxydirt sie sich noch rascher als dieser (ADRIANI, *J.* 1860, 496). In der Guttapercha, welche in Ostindien zu Telegraphenleitungen benutzt worden und völlig unbrauchbar geworden war, fand HOFMANN (*A.* 115, 297) zwei in Alkohol lösliche Harze (mit 22,2 und 27,9 % Sauerstoff). Der Rest war in Aether löslich und entsprach der Formel C₁₀H₁₆. Die spröde gewordene Guttapercha ist nur theilweise in CS₂ löslich (PAYEN, *J.* 1859, 519). Unter Wasser hält sich die Guttapercha unverändert; bei Abschluss des Lichtes sogar ziemlich lange an der Luft. Im Sonnenlicht erfolgt aber rasch Oxydation. Der oxydirte Theil der Guttapercha ist unlöslich in Benzol (MILLER, *J.* 1865, 576). Bei der trockenen Destillation liefert Guttapercha dieselben Produkte wie Kautschuk.

Durch Auskochen von Guttapercha mit absolutem Alkohol isolirte PAYEN (*J.* 1852, 643) zwei Substanzen: Alban und Fluavil, von denen kalter, absoluter Alkohol nur Fluavil aufnimmt. Das Alban ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst sich aber leicht in Aether, CS₂, CHCl₃, Benzol und scheidet sich aus der Lösung in CHCl₃ oder Aether krystallinisch ab. Es beginnt bei 160° zu schmelzen. — Das Fluavil ist amorph, harzig; löst sich in kaltem Alkohol, Aether, CS₂ u. s. w. Es wird bei 50° teigartig und ist bei 100—110° flüssig. In ostindischer Guttapercha fand (OUDEMANS *J.* 1859, 517) reichlich Alban, in der Guttapercha aus Surinam aber nur sehr wenig. O. giebt dem Alban die Formel C₁₀H₁₆O und bei 130° C₂₀H₃₀O; es schmilzt bei 140°. 1000 Thle. Alkohol lösen in der Kälte 5,1 und beim Kochen 54 Thle. Alban. Das Fluavil schmilzt nach O. bei 42° und entspricht der Formel C₂₀H₃₂O. Nach BAUMHAUER ist die Guttapercha ein Gemenge von Gutta (C₁₀H₁₆)_x und von Oxyden C₁₀H₁₆O_x.

3. Balata. Wird aus dem Milchsafte von Sapoti Mülleri *Blek.* (dem Bully-tree Guianas) gewonnen. Der eingetrocknete Milchsafte dieses Baumes ist sauerstoffhaltig (C = 81,3 %; H = 10,2 %; O = 8,5 %), die daraus dargestellte reine Balata entspricht aber der Formel C₁₀H₁₆ (SPERLICH, *J.* 1869, 789). Die Verwendung der Balata ist jener der Guttapercha ähnlich.

D. Harze und Balsame.

(WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches.)

Die Harze gehören zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen. Sie finden sich fast in allen Abtheilungen des Pflanzenreiches, und zwar in den Zellen, entweder als Antheil der Zellwand oder im Zellinhalte. Es sind Produkte der regressiven Stoffmetamorphose. Die Harze entstehen meist in der Rinde der Pflanzen, und sie ergießen sich dann entweder über deren Oberfläche, oder sie sammeln sich im Innern des betreffenden Pflanzentheils an. Oft finden sich die Harze mit ätherischen Oelen in den Pflanzen, und sehr viele ätherische Oele verharzen an der Luft, indem sie Sauerstoff aufnehmen und in feste Körper übergehen. In den Pflanzen findet dieser Process nicht statt, dort gehen, umgekehrt, die Oele durch Reduktion aus den Harzen hervor (WIESNER, *J.* 1865, 627). — Harze können auch künstlich dargestellt werden. So wandeln sich Aldehyde, mit KOH oder P₂O₅ in Berührung, in Harze um. Terpentin-, Wachholder-, Lavendelöl und auch Campher liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, Harze (BARTH, *Z.* 1867, 508). Aus dem Terpentin- und Lavendelöl entsteht das Harz C₂₀H₃₀O₃, aus Campher und Wachholderöl das Harz C₂₀H₃₀O₂.

Die Harze sind fest, amorph und meist von glasartigem Bruche. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber in Alkohol; die alkoholische Lösung reagirt oft sauer. Die Harze lösen sich zum Theil in Alkalien unter Bildung von Alkalisalzen, die sich wie Seifen verhalten (Harzseifen). Die Lösungen der Harzseifen werden durch Metallsalze gefällt. Die Harze sind nicht unzersetzt flüchtig. Sie werden durch Reiben elektrisch. Durch Schmelzen mit Kali sind aus den Harzen eine Reihe organischer Verbindungen isolirt worden (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 265; 133, 61; 139, 77). Nur diejenigen Harze, welche offenbar mit den Terpenen in näherer Verbindung stehen, wie Dammar, Sandarak, Mastix, Weihrauch, wiederstehen der Wirkung des schmelzenden Kalis.

Die Gemenge von Harz und ätherischem Oel heißen Balsame. Als Gummiharze bezeichnet man die Gemenge von Harzen und Gummi (Bassorin, Arabinsäure). Sie enthalten ebenfalls zuweilen ätherische Oele.

Die Harze finden eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Firnissen (Politur), Siegellack, Harzseifen (zum Leimen des Papiers); man verwendet sie in der Medicin,

Parfümerie u. s. w. — Untersuchung der Harze: ROSE, *A.* 13, 174; JOHNSTON, *A.* 44, 828. — Gesetze der Bildung der Harze: HELDT, *A.* 63, 48.

Gang der qualitativen Analyse von Harzen: HIRSCHSOHN, *Fr.* 17, 256. SCHMIDT und ERBAN (*M.* 7, 665) haben die Löslichkeit verschiedener Harze erforscht und darauf einen systematischen Gang zur Ausmittlung der wichtigsten Harze ausgearbeitet. Durch Bestimmung: 1. der Menge Kali (in Milligramme ausgedrückt), die 1 g Harz in alkoholischer Lösung zur Sättigung gebraucht, 2. der Menge Kali (in mg), die 1 g Harz, beim Kochen mit überschüssiger, alkoholischer Kalilösung bindet, und 3. der Menge Jod, welche ein Harz aufzunehmen vermag, lassen sich die Harze nicht nur erkennen, sondern auch quantitativ bestimmen (SCHMIDT, ERBAN).

Prüfung der Harze durch Bestimmung der „Säurezahl“ (Verseifung durch KOH): KREMEL, *Fr.* 26, 262. — Verhalten der Harze und Balsame gegen HJ: BAMBERGER, *M.* 11, 84. Löslichkeit von Harzen und Balsamen in Lösungsmitteln: DIETERICH, *Fr.* 32, 630.

1. Ammoniakgummi. Ist der eingetrocknete, freiwillig ausfließende Milchsaft von *Dorema Ammoniacum Don.* (Persien). Officinell. — Hält sauerstoffhaltige Harze (JOHNSTON), Gummi, 55–66 % in Aether und Ligroin lösliche Harze, 3 % Asche u. s. w. (HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 859). Hält Ammosesinotannol $C_{18}H_{30}O_8$, gebunden an Salicylsäure, Buttersäure und Isovaleriansäure (TSCHIRCH, *B.* 29 [2] 37). Liefert, beim Schmelzen mit Kalk, Resorcin und Protocatechusäure. Mit Salpetersäure entsteht Styphninsäure. Beim Erhitzen mit 10 Thln. Zinkstaub entsteht als Hauptprodukt der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$ (Siedep.: 235°) und daneben m- und p-Xylol, m-Aethyltoluol und o-Aethylphenolmethyläther $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (CIAMICIAN, *B.* 12, 1658). — Bestandtheile des afrikanischen Ammoniakgummi: Harz = 67,8 %; Gummi = 9,0 %; Bassorin und Unlösliches = 18,9 %; Wasser und ätherisches Oel = 4,3 % (MOSS, *J.* 1873, 867).

2. Animeharz. Stammt von *Hymenaea Courbaril L.* (?) (Südamerika). Kommt meist von Westindien. Bestandtheile: LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 314.

3. Arbol-a-brea-Harz. Stammt von *Canarium album* (?) (Philippinen). — Hält 7½ % eines flüchtigen Oeles, Amyrin (identisch mit dem Produkt aus Elemiharz) und drei krystallisirte Körper: Brein, Bryoidin und Breidin (BAUP, *J.* 1851, 528).

4. Asa foetida (Stinkasant, Teufelsdreck). Ist der aus Einschnitten in die Wurzel von *Ferula Asa foetida L.* (*Scorodosma foetidum Bunge*) austretende und an der Luft erhärtende Milchsaft (Steppen zwischen dem Aralsee und dem persischen Meerbusen). Officinell. — Bestandtheile: Gummi, Harz und ätherisches Oel (HLASIWETZ, *A.* 71, 23). Alkohol löst nur das Harz sammt dem Oele. — Zusammensetzung des Harzes: JOHNSTON. Das Harz hält Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$. Es liefert bei der trockenen Destillation Umbelliferon, neben gefärbten Oelen, und, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin und Protocatechusäure.

Der heftige Geruch des rohen Harzes rührt von dem flüchtigen Oele her, das schwefelhaltig ist, bei 135–140° unter Zersetzung siedet, sich nicht unbedeutend in Wasser und leicht in Alkohol und Aether löst. Es scheint ein Gemenge von $C_{12}H_{22}S$ und $C_{12}H_{22}S_2$ zu sein (HLASIWETZ). Die alkoholische Lösung des rohen Oeles giebt mit $PtCl_4$ gelbe bis braune Niederschläge, mit $HgCl_2$ weiße Niederschläge, welche sich theilweise aus Alkohol krystallinisch erhalten lassen. Salpetersäure wirkt auf das rohe Oel heftig oxydirend ein und erzeugt Essig-, Propion- und Oxalsäure.

5. Bdellium. Stammt von *Balsamodendron africanum Arn.* — Zusammensetzung: JOHNSTON.

6. Benzoëharz. Fließt freiwillig und aus Einschnitten in die Rinde von *Styrax Benzoë* (Hinterindien) aus. Man unterscheidet im Handel siamesische Mandelbenzoë (die ausgesuchten Mandeln als „Benzoë in lacrimis“) und Penang- oder Sumatrabenzoë. Die Siambenzoë enthält nur Benzoësäure, die Sumatrabenzoë Zimmtsäure, neben Benzoësäure (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 113; 119, 136). ASCHOFF (*J.* 1861, 400) fand in Sumatrabenzoë nur Zimmtsäure. Diese Säure ist auch in der Singaporebenzoë enthalten (WIESNER, *J.* 1872, 1060). Sumatrabenzoë enthält Vanillin (1 %), Zimmtsäurephenylpropylester $C_{18}H_{18}O_2$ (1 %) und (2–3 %) Styracin (LÜDY, *B.* 26 [2] 679; vgl. THEOARTEN, *J.* 1874, 922). Die Hauptmenge besteht aus Zimmtsäure, gebunden an Resinotannol und wenig Benzoësinol. Siambenzoë enthält die Benzoësäureester des Benzoësinols und Siarresinotannols (LÜDY, *B.* 26 [2] 680).

Siaresinotannol C₁₂H₁₄O₈. — K.C₁₂H₁₃O₃ + H₂O. Amorph. — Das Acetat C₁₂H₁₈O₃. C₂H₅O ist fast unlöslich in Alkohol (L.).

o-Resinotannol C₁₈H₂₀O₄. Hellbraunes Pulver (LÜDY). Beim Schmelzen mit Kali entstehen: Buttersäure, Phenol und Protokatechusäure. — K.C₁₈H₁₉O₄ + H₂O. — Der Aethyläther C₁₈H₁₉O₄.C₂H₆ ist amorph.

b-Benzoresinol C₁₆H₂₆O₂. Krystalle. Schmelzp.: 274° (LÜDY). — K.C₁₆H₂₅O₂. Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch Kalilauge gefällt (Trennung von Resinotannol). — Der Methyläther C₁₆H₂₅O₂.CH₃ schmilzt bei 174°. — Der Aethyläther C₁₆H₂₅O₂.C₂H₅ bei 157–158°; — der Isobutyläther C₁₆H₂₅O₂.C₄H₉ bei 210° (L.).

Aus dem Benzoëharz lassen sich drei Harze isoliren (VAN DER VLIET, A. 34, 177).

Durch Behandeln des Benzoëharzes mit Kalk, alkoholischem Kali, sowie durch Fällen einer alkalischen Lösung mit Bleizucker, hat JOHNSTON verschiedene Harze dargestellt. Beim Schmelzen von Benzoëharz mit Kali entstehen Benzoësäure, Protokatechusäure, p-Oxybenzoësäure und Brenzkatechin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub werden Toluol, wenig o-Xylol, Naphthalin und Methylnaphthalin erhalten (CIAMICIAN, B. 11, 274).

7. Canadabalsam. Stammt von *Abies balsamea* Marsh. (*Pinus balsamea* L.) (Nordamerika). Hält bis zu 24% eines linksdrehenden Terpens C₁₀H₁₆, das bei 167° siedet und mit HCl eine krystallisirte Verbindung liefert. Das Harz ist zu 1/5 in kochendem Alkohol löslich (FLÜCKIGER, N. Handwörterb. d. Chem. 2, 384).

8. Copaivabalsam. Fließt durch Einschnitte in die Stämme von Copaiifera-Arten (Südamerika) aus; der Parabalsam ist der geschätzteste; von geringerem Werthe ist der Maracaibobalsam. Officinell. Hält ein ätherisches Oel (s. Copaiivaöl S. 539), Copaiivasäure C₂₀H₃₀O₂ und Harze. Der Gehalt an flüchtigem Oel schwankt zwischen 31–80% (PROCTER, J. 1851, 528). — Löslichkeit des Balsams in Alkohol und Verhalten: FLÜCKIGER, J. 1867, 728. Copaiivabalsam löst sich völlig in Ligroin (Unterschied und Trennung von Ricinusöl) (WAYNE, J. 1874, 1039). — Verhalten des Balsams gegen Kalk und Magnesia: ROUSSIN, J. 1865, 573. Die amorphen Harze des Copaiivabalsams sind bis jetzt nicht untersucht.

Aus einem älteren Balsam hatte sich beim Stehen eine krystallinische Säure C₂₀H₂₈O₃ (Oxycopaiivasäure) abgeschieden, die sich nicht in Wasser löste, aber leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether (FEHLING, A. 40, 110). Von konc. Salpetersäure wurde sie in eine zerfliessliche Säure und in ein Harz übergeführt. Aus der ammoniakalischen Lösung der Oxycopaiivasäure fielen, auf Zusatz von Blei- oder Silberlösung, Niederschläge Pb(C₂₀H₂₇O₃)₂ und Ag₂C₂₀H₂₇O₃ aus.

Im Maracaibobalsam, der in der Umgebung von Maracaibo (Venezuela) gewonnen wird, fand STRAUSS (A. 148, 148) ein Oel C₂₀H₃₂ und Metacopaiivasäure C₂₂H₃₄O₄. — BRIX (M. 2, 507) fand im Maracaibobalsam: ein Terpen C₂₀H₃₂, drei amorphe Harze von schwach sauren Eigenschaften und eine höchst geringe Menge einer krystallisirten Säure (Metacopaiivasäure?).

9. Copal. Man unterscheidet folgende Sorten Copal: 1. Ostafrikanischer. Findet sich in den jüngeren Erdschichten an der Ostküste Afrikas und wird dort ausgegraben. Da er über Ostindien nach Europa gebracht wird, so heisst er auch ostindischer Copal. Er stammt von Trachilobiumarten her(?). — 2. Westafrikanischer. Die Westküsten Afrikas sind noch reicher an Copal als die Ostküsten. Abstammung unbekannt. — 3. Kauricopal. Fließt aus den Zweigen und Stämmen von Dammara australis Don. aus (Neuseeland). — 4. Südamerikanischer. Stammt durchweg noch von lebenden Bäumen ab, meist von *Hymenaea Courbaril*. — Analysen von Bombaycopal: FILHOL, A. 44, 323; SCHIBLER, A. 113, 339.

Aus afrikanischem Copal isolirte UNVERDORPEN (*Berz. Jahresh.* 11, 265) 5 Harze, indem er Copal nacheinander der Behandlung unterwarf mit 1. Alkohol von 67%, der α- und β-Harz aufnimmt. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Kupferacetat beide Harze gefällt, allein nur das Kupfersalz des α-Harzes ist in Aether löslich. 2. Mit absolutem Alkohol. Dieser löst noch α- und β- und nebenbei γ-Harz. Durch viel überschüssige, concentrirte Kalilauge werden aus dieser Lösung nur β- und γ-Harz gefällt. Der Niederschlag wird durch H₂SO₄ zerlegt und aus den freien Harzen, durch absoluten Alkohol, das β-Harz ausgezogen. 3. Was sich in absolutem Alkohol nicht löst, wird mit 1/2 Thl. KOH und Alkohol von 76% gekocht. Hierdurch wird noch γ-Harz ausgezogen. 4. Der nach der Behandlung mit alkoholischem Kali bleibende Rest giebt an Alkohol von 25% das Kaliumsalz des δ-Harzes ab und hinterlässt ε-Harz. — FILHOL fand UNVERDORPEN's Resultate bestätigt und erhielt für α-Harz die Formel C₄₀H₆₂O₅. Es löst sich

in absolutem Alkohol und in Alkohol von 72%, sowie in Aether. — Das β -Harz (C = 77,0%; H = 10,0%) ist weich, schmilzt unter 100° und löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Terpentinöl. — Das γ -Harz $C_{40}H_{82}O_8$ ist pulverig und löst sich in absolutem Alkohol und Aether. — Das δ -Harz schmilzt erst in höherer Temperatur unter Zersetzung. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — Das ε -Harz $C_{10}H_{16}O_2$ ist indifferent, hart und unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bei der Destillation von Copal geht ein Oel über, das zur Hälfte aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ besteht, welches bei 160—165° siedet; spec. Gew. = 0,965 bei 10°. Es verhält sich ganz wie das Terpen im Bernsteinöl. Die höher siedenden Antheile des Copalöles sind sauerstoffhaltig; das rohe Oel hält außerdem eine in Wasser lösliche Säure (SCHLEIER, A. 113, 338). Die Copale, besonders die harten, afrikanischen Sorten, finden eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Lacken. Der frische Copal ist schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w., bleibt derselbe aber als feines Pulver $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ Jahr an der Luft liegen, oder schmilzt man ihn einige Zeit, so wird er bedeutend löslicher. Während des Liegens an der Luft absorbiert der Copal Sauerstoff. Nach VIOLETTE (J. 1866, 626) wird der Copal in Aether, Benzol, Terpentinöl und fetten Oelen auch dann löslich, wenn er im verschlossenen Gefäß auf 350—400° erhitzt wird.

Der Kauriecopal (in England zur Firnisbereitung benutzt) hält Gummi und Harze, die sich zum Theil in Alkohol, zum Theil in Aether lösen. Wird von Chlor, Brom und konc. Salpetersäure heftig angegriffen (MUR, J. 1874, 923). — Nach THOMSON (A. 47, 351) entspricht der Kauriecopal der Formel $C_{40}H_{82}O_8$. Durch Alkohol wird ihm Dammarsäure $C_{10}H_{16}O_7$ entzogen, die nach längerem Stehen krystallinisch-körnig wird. Ungelöst bleibt Damaran $C_{40}H_{82}O_8$, das sich nicht in wässrigem Alkohol, aber in absolutem Alkohol und Terpentinöl löst. Beim Destilliren des Kauriecopals geht ein Oel $C_{10}H_{16}$ über; ein solches entsteht auch bei der Destillation mit Kalk (TH.). Bei der trocknen Destillation liefert Kauriecopal Pinen und Dipentin (WALLACH, A. 271, 309; vgl. RENNIE, Soc. 39, 240).

10. Dammarharz. Fließt freiwillig oder durch Einschnitte aus einer Conifere, *Dammara orientalis* Lamb. aus (Amboina). Wird zur Lackbereitung benutzt.

Durch successives Behandeln mit schwachem Alkohol (wobei 36% Dammarylsäurehydrat gelöst wurden), absolutem Alkohol (wodurch 43% Dammarsäure gelöst wurden) und mit Aether (welcher 13% Dammaryl aufnahm) trennte DULK (J. 1847/48, 740) die Bestandtheile des Dammarharzes.

Dammarylsäurehydrat $C_{45}H_{74}O_4$ ist ein weiches Pulver. Schmelzp.: 50°. Röthet schwach Lackmus. — Dammarylsäure $C_{45}H_{72}O_3$ schmilzt bei 60° und röthet Lackmus stärker. — Das Dammaryl $C_{45}H_{72}$ (= $x C_{10}H_{16}$) ist amorph und schmilzt bei 190°.

Dammarharz hält 60% eines Körpers $C_{76}H_{114}O_8$ (Schmelzp.: 62°; löslich in Alkohol), 1% einer Säure $C_{18}H_{33}O_3$ (?) u. s. w. (GRAF, B. 22 [2] 345).

Nach FRANCHIMONT (N. Handwörterb. d. Chem. 2. 919) kann aus Dammarharz durch alkoholisches Kali ein amorphes Salz $K_2 \cdot C_{36}H_{58}O_5$ ausgezogen werden: aus dem Filtrat davon fällt HCl ein in Wasser lösliches Pulver $C_{36}H_{52}O_7$. Durch Eisessig wird aus dem Harz eine krystallisirte Verbindung ausgezogen. — Mit $KMnO_4$ entstehen aus Dammarharz Aldehyd, Essigsäure, Propion- und Buttersäure, eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche zweibasische Säure $C_{20}H_{30}O_6$ u. a. Säuren. Mit Chlor entstehen die Körper $C_{20}H_{31}ClO_2$ und $C_{36}H_{61}ClO_4$; mit Brom erhält man $C_{20}H_{28}Br_4O_4$, mit Salpetersäure eine Nitrosäure $C_{10}H_{15}(NO_2)O$ und mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure ($C_{36}H_{68}$) $_2SO_8$.

11. Harz aus Doona zeylanica Thw. (Ceylon). Enthält 65% α -Harz $C_{24}H_{30}O_2$, das dem Harze durch (4 Thle.) Alkohol (von 90%) entzogen werden kann. Aether löst dann (15%) β -Harz $C_{21}H_{28}O$, und es hinterbleibt γ -Harz $C_{31}H_{40}O$ (VALENTA, M. 12, 102).

12. Drachenblut. Wird durch Erhitzen der Früchte von *Daemonorops Draco* (Indien) dargestellt. Die brüeiige Harzmasse wird in Stangenform gebracht und mit verschiedenen Monocotylenblättern umhüllt. Anwendung zur Darstellung von Firnissen und rother Lacke. — Zusammensetzung des in Alkohol und Aether löslichen Antheiles des Drachenblutes: JOHNSTON. Liefert, bei der trocknen Destillation, Toluol, Styrol C_8H_8 (GLENARD, BOUDAULT, A. 48, 343; BLVTH, HOFMANN, A. 53, 326). Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Nitrobenzoesäure (BLUMENAU, A. 67, 127). Beim Schmelzen mit Kali werden Benzoesäure, p-Oxybenzoesäure, Phloroglucin u. a. Körper gebildet (HLASIWETZ, BARTH, A. 134, 283). Bei der Destillation von Stangendrachenblut mit Zinkstaub entstehen: Toluol, Aethylbenzol, Styrol ($\frac{2}{3}$ vom Gewichte des Harzes) und die Verbindungen

C₁₁H₁₆O, C₁₃H₂₀O und C₁₆H₂₀O₃, von denen nur die letztere in Kali löslich ist (Börsch, M. 1, 609).

Verbindung C₁₁H₁₆O. Sehr angenehm riechendes, leicht flüssiges Oel. Siedep.: 214—215° (Börsch). Dampfdichte = 5,5 (ber. = 5,6).

Verbindung C₁₃H₂₀O. Gelbliches Oel. Siedep.: 256—260° (Börsch). Dampfdichte = 6,96 (ber. = 6,79). Wird von alkoholischem Kali bei 200° nicht angegriffen. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phtalsäure.

Verbindung C₁₆H₂₀O₃. Entsteht nur in sehr kleiner Menge. Flüssig. Siedep.: 236—240° (Börsch).

Bestandtheile des Drachenblutes aus anderen Pflanzen: LOJANDER, *Beiträge zur Kenntniss des Drachenblutes*. STRASSBURG 1887.

13. Elemiharz. Es kommen unter diesem Namen Harze von verschiedener Abstammung im Handel vor; das meiste kommt von Manila. Officinell ist das Elemi von Jucatan und Mexiko. Es soll von *Myrris Plumieri D. C.* abstammen. Das Elemi von Rio stammt von *Icica Icicariba D. C.*; das Elemi von Guiana von *Icica viridiflora Lam.*, das Gomartharz (Martinique, Guadeloupe) von *Bursera gummifera L.* Die an ätherischem Oel reichen Elemiharze sind weich. — ROSE (A. 13, 192; 32, 297; 40, 307) isolirte aus dem Elemiharz einen krystallisirten und einen amorphen Körper (vgl. HESS, A. 29, 136). JOHNSTON (A. 44, 338) trennte das Elemiharz in zwei krystallisirte Bestandtheile, von denen der eine in kaltem Alkohol leicht, der andere darin schwer löslich war. BAUP (J. 1851, 528) erhielt aus Elemiharz krystallisirtes **Amyrin** und krystallisirtes **Elemiin**. Letzteres bildet dünne, sechsseitige Prismen, schmilzt bei 200°, löst sich in 20 Thln. 88procentigen Alkohols in der Kälte, leichter in stärkerem Alkohol; löst sich in Aether. Unlöslich in Wasser. Bei der trocknen Destillation von Elemiharz entstehen Phellandren und Dipentin (WALLACH, A. 271, 310).

Amyrin C₃₀H₅₀O. D. Man befreit das Elemiharz, durch Einleiten von Wasserdampf, vom ätherischen Oele und digerirt den Rückstand wiederholt 1 Tag lang mit seinem halben Gewichte an Alkohol (von 90%), wobei jedesmal scharf abgepresst wird. Dann krystallisirt man den Rückstand aus kochendem, absol. Alkohol um. Das erhaltene rohe Amyrin kocht man mit Essigsäureanhydrid und lässt das gebildete Acetylderivat aus kalter, mäßig concentrirter Ligroönlösung krystallisiren. Hierbei werden Blätter (α -Acetat) und Prismen (β -Acetat) erhalten, die man durch Auslesen und Schlämmen trennt, durch Umkrystallisiren aus Ligroöln (in welchem die Prismen weniger löslich sind) reinigt und durch alkoholisches Kali verseift (VESTERBERG, B. 20, 1243; 23, 3187; vgl. BURL, J. 1876, 911; HESSE, A. 192, 180).

a. α -Amyrin. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 181—181,5° (V.). 1 Thl. löst sich bei 19—19,5° in 21,36 Thln. Alkohol (von 98,3%). Für die Lösung von 3,839 g in 100 cem Benzol ist bei 16,7° $[\alpha]_D = +91,6^\circ$. Liefert mit PCl₅ α -Amyrilen C₃₀H₄₈. Wird von CrO₃ (+ Eisessig) zu α -Amyron C₃₀H₄₈O oxydirt. Giebt mit Vitriolöl und CHCl₃ dieselbe Farbenreaktion wie Cholesterin.

Acetat C₃₂H₅₂O₂ = C₂H₃O₂·C₃₀H₄₈. Blätter. Schmelzp.: 221° (VESTERBERG). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Aceton, leichter in Ligroöln, CS₂ und Benzol, am leichtesten in CHCl₃. Für die Lösung von 4,074 g in 100 cem Benzol ist $[\alpha]_D = 77^\circ$ bei 17,6°. Chromsäure erzeugt α -Oxy- α -Amyrinacetat. Liefert mit Brom (und CS₂) ein bei 258—261° schmelzendes Monobromderivat.

Benzoat C₃₇H₅₄O₂ = C₆H₅O₂·C₃₀H₄₈. Lange, glatte Prismen. Schmelzp.: 192° (V.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

b. β -Amyrin. V. Im Elemiharz (s. o.). An Palmitinsäure gebunden im Wachse der Cocablätter (HESSE, A. 271, 216). — Gleich dem α -Amyrin. Schmelzp.: 193—194° (VESTERBERG, B. 20, 1245; 23, 3187). 1 Thl. löst sich bei 19—19,5° in 36,44 Thln. Alkohol (von 98,3%). Leicht löslich in Aether, Benzol und CHCl₃. Für die Lösung von 1,9055 g in 100 cem Benzol ist bei 19,1° $[\alpha]_D = 99,8^\circ$. Wird von CrO₃ (+ Eisessig) zu β -Amyron C₃₀H₄₈O oxydirt. Die Derivate sind weniger löslich als jene des α -Amyrins.

Acetat C₃₂H₅₂O₂ = C₂H₃O₂·C₃₀H₄₈. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 236° (V.). Für die Lösung von 4,151 g in 100 cem Benzol ist bei 16,7° $[\alpha]_D = 78,6^\circ$.

Palmitat C₄₆H₈₀O₂ = C₁₆H₃₁O₂·C₃₀H₄₈. V. In den Cocablättern (HESSE). — Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Aether, CHCl₃ und Ligroöln. Bei p = 2, t = 15° ist für die Lösung in Benzol $[\alpha]_D = +54,5^\circ$.

Benzoat C₃₇H₅₄O₂ = C₆H₅O₂·C₃₀H₄₈. Dünne quadratische Blättchen (aus Ligroöln). Schmelzp.: 230° (V.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Aether und Ligroöln.

Bromamyrin $C_{30}H_{49}BrO$. Eine Lösung von α - oder β -Amyrinacetat in CS_2 bleibt mit (etwas über 1 Mol.) Brom einige Tage stehen, dann verdunstet man an der Luft und kocht den Rückstand mit KOH, gelöst in absol. Alkohol (VESTERBERG, B. 23, 3189).

a. α -Derivat. B. Aus α -Amyrinacetat. — Nadeln. Schmelzp.: 177—178° (V.). Schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Für die Lösung von 2,59 g in 100 ccm Benzol ist bei 16,3° $[\alpha]_D = +72,8^\circ$. — Das Acetat schmilzt gegen 268° und ist in Ligroin unlöslich.

b. β -Derivat. Scheidet sich, aus warmen Lösungen, gallertartig aus. Schmelzp.: 182—186° (V.). Sehr leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, schwerer in heissem Alkohol und Ligroin.

Acetat $C_{32}H_{51}BrO_2 = C_2H_5O_2 \cdot C_{30}H_{49}Br$. Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 238° (V.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Benzol und in heissem Ligroin (Unterschied von α -Bromamyrinacetat), sehr schwer in Alkohol.

Amyron $C_{30}H_{48}O$. a. α -Amyron $C_{30}H_{48}O + H_2O$. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen von (5 g) α -Amyrin, gelöst in (15 ccm) Eisessig mit (1,8 g) CrO_3 (VESTERBERG, B. 24, 3837). — Große Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—130°. Leicht löslich in Aether, ziemlich schwer in kaltem Eisessig und Benzol und in Ligroin, noch schwerer in Alkohol.

Oxim $C_{30}H_{49}NO = C_{30}H_{48} : N.OH$. Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 233—234° (VESTERBERG). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in warmem Benzol, unlöslich in Ligroin.

b. β -Amyron. B. Aus β -Amyrin, wie α -Amyron (VESTERBERG, B. 24, 3837). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 178—180°. Leicht löslich in Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Ligroin und noch schwerer in Alkohol.

Oxim $C_{30}H_{49}NO = C_{30}H_{48} : N.OH$. Blättchen (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 262—263° (VESTERBERG). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und Ligroin, ziemlich leicht in warmem Benzol.

Oxy- α -Amyrin $C_{30}H_{48}O_2 + 2H_2O$. B. Beim Kochen des Acetats (s. u.) mit alkoholischem Kali (VESTERBERG, B. 24, 3838). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 207—208°. Für eine Lösung von 1,653 g wasserfreier Substanz in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D^{15} = +108,6^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Acetat $C_2H_5O_2 \cdot C_{30}H_{47}O$. B. Beim Kochen von (20 g) α -Amyrinacetat mit (250 ccm) Eisessig und (8—9 g) CrO_3 (VESTERBERG, B. 24, 3839). — Trimetrische (BÄCKSTRÖM, B. 24, 3839) Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 278°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroin, leicht löslich in warmem Benzol.

FLÜCKIGER (J. 1875, 860) zog aus Elemiharz, durch Alkohol von 22%, Bryoidin $C_{20}H_{38}O_3$ aus, zurück blieb Amyrin. — Bryoidin krystallisiert in glänzenden Prismen: Schmelzp.: 135—136°. Sublimiert leicht. Löslich in Alkohol, CS_2 , $CHCl_3$, Aether, Essigsäure und Glycerin, ziemlich schwer in Wasser. Durch trocknes Salzsäuregas wird es roth, blau und zuletzt grün.

Der in kaltem Alkohol schwer lösliche Antheil des Elemiharzes giebt, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Toluol, m- und p-Aethyltoluol und Aethylnaphtalin (CIAMCIAN, B. 11, 1344).

Im Harze von *Icica heptaphylla Aubl.* (Britisch-Guinea) auch Hyawagummi oder Conimaharz genannt (dient als Weihrauch und zur Darstellung von Räucherkerzen), fanden STENHOUSE und GROVES (A. 180, 253) flüchtiges Conimen $C_{16}H_{24}$ und Icacin $C_{16}H_{24}$.

Conimen $C_{16}H_{24}$ ist flüssig. Siedep.: 264°. Riecht angenehm aromatisch. Wird durch Vitriolöl polymerisirt.

Icacin $C_{16}H_{24}O$ (oder $C_{17}H_{26}O$ — HESSE, A. 192, 181) kann dem Harze durch starken Alkohol entzogen werden. Es wird aus Ligroin umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Wasser und in wässriger Kalilauge; mäßig löslich in kochendem Alkohol und Ligroin, leicht in Aether, CS_2 und in heissem Benzol.

14. Eucalyptusharz. D. Durch Ausziehen der Blätter von *Eucalyptus globulus* mit Alkohol (HARTZER, B. 9, 314). — Wird aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt durch Bleizucker (Trennung des Harzes von Tannin u. s. w.). Giebt mit Vitriolöl eine carminrothe Lösung.

15. Euphorbium. Ist der eingetrocknete Milchsaft von *Euphorbia resinifera Berg.* (Westafrika). Officinell. Hält 30% Harz, 22% Euphorbon, 18% Gummi, 12% äpfelsaure Salze und 10% anorganische Stoffe (FLÜCKIGER, J. 1868, 809).

Das nicht krystallinisch zu erhaltene Harz C₁₃H₂₂O₂(?) scheint der Träger der „Schärfe“ des Euphorbiums zu sein (identisch mit BUCHHEIM's Euphorbinsäureanhydrid? *J.* 1872, 801). Der in kaltem Alkohol lösliche Antheil des Euphorbiums entspricht der Formel C₄₀H₆₂O₆ (JOHNSTON).

16. Galbanum. Stammt von der Umbellifere *Ferula erubescens Boiss.* (Persien) ab. Officinell. Enthält ein Terpen C₁₀H₁₈ (Siedep.: 160°), Gummiarten und etwa 60% in Aether und Ligroin lösliche Harze (HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 859). Das in Aether lösliche Harz hält C = 71,9%; H = 8,2% (MÜSSMER, *A.* 119, 260). Es löst sich in Kalkmilch und leicht in Alkohol. Bei der trocknen Destillation liefert es Umbelliferon und ein dunkelblaues Oel, das sich ganz wie Kamillenöl verhält. Beim Schmelzen von Galbanumharz mit Kali wird Resorcin gebildet. Der in Alkohol lösliche Antheil eines aus Marokko stammenden Galbanumharzes gab, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin und eine Säure C₁₀H₁₀O₆ (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 850). Mit Salpetersäure entsteht Styphninsäure.

17. Guajakharz. Wird durch Ausschmelzen aus dem Holze von *Guajacum officinale L.* (Westindien) bereitet. Officinell. — Bestandtheile: Guajakharzsäure C₂₀H₂₆O₄, Guajakonsäure C₁₉H₂₀O₅, ein krystallisirter, gelber Farbstoff und ein rothbraunes Harz C₁₄H₁₄O₄ (oder C₂₀H₂₀O₆), das bei 200° schmilzt, sich in Alkalien und Alkohol, aber schwer in Aether löst (HADELICH, *J.* 1862, 466). Liefert bei der trocknen Destillation Guajol C₄H₈.CHO, Guajakol (Brenzcatechinmethyläther) C₆H₄(OH)(OCH₃), Kreosol (Homobrenzcatechinmethyläther) C₇H₈(OH)(OCH₃) und Pyroguajacin C₁₈H₁₈O₃ (HLASWETZ, *A.* 106, 361). — Beim Schmelzen von Guajakharz mit Kali entsteht Protocatechusäure. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Kreosol (50% vom, durch Alkohol gereinigten, Harze), 30% eines Gemisches von Toluol, p- und m-Xylol, wenig Pseudocumol und Guajon C₁₂H₁₂ gebildet (BÖRSCH, *M.* 1, 615). Eine alkoholische Lösung von Guajakharz (Guajak-tinktur) wird durch Oxydationsmittel (Chlor, Brom, Jod, CrO₃, HNO₃ u. s. w., besonders auch durch Ozon) gebläut (SCHÖNBEIN, *J.* 1847/48, 742). Die Bläuung ist namentlich durch Chromsäure eine sehr intensive. (Empfindliche Reaktion auf Chromsäure) (SCHIFF, *A.* 120, 208). Am Lichte verliert die Guajaktinktur schnell die Fähigkeit, durch Ozon gebläut zu werden, und auch im zerstreuten Lichte verändert sie sich (SCHÖNBEIN, *J.* 1867, 133). Die Bläuung der Tinktur rührt her von den Veränderungen der Guajakonsäure (HADELICH). Die Guajaktinktur wird auch durch Kupfersalze, bei Gegenwart von Blausäure, gebläut (PAGENSTECHEr, vgl. SCHÖNBEIN, *Fr.* 8, 67; SCHAER, *Fr.* 9, 93, 430); außerdem durch verschiedene andere Stoffe: SCHÖNN, *Fr.* 9, 210.

18. Gummigutt. Ist der eingetrocknete Milchsaft von *Garcinia Morella Desr.* (Siam, Ceylon, Singapore). Officinell; dient auch zur Darstellung von Lacken und als Farbstoff. — Bestandtheile: 79—80% Harz, 13—20% Gummi, 1/2—4% Farbstoff (BÜCHNER, *A.* 45, 94).

In verschiedenen Gummiguttarten fand CHRISTSON (*A.* 76, 344) Harz: 64,3—75,5%, Gummi: 18,4—21,8%. BÜCHNER (*A.* 45, 72) untersuchte den in Aether leicht löslichen Antheil des Harzes, das Gummiguttgelb. Derselbe enthielt (übereinstimmend mit JOHNSTON): C = 72,1%; H = 7,2%. Er löste sich äußerst leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol und bildete ein gelbes Pulver von deutlich saurem Charakter. Diese Harzsäure löste sich leicht in verdünnten Alkalien; aus der kalischen Lösung wurde durch überschüssiges Kali das Kaliumsalz gefällt. In der ammoniakalischen Lösung entstanden durch BaCl₂, Silber- und Bleilösung Niederschläge. Die Analyse der Niederschläge führte zu keiner annehmbaren Formel für die freie Harzsäure.

Das Gummi im Gummigutt entspricht der Formel C₆H₁₀O₅; es geht, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in nicht gährungsfähigen Zucker über (BÜCHNER). Das Harz des Gummigutts giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, Essigsäure, Brenzweinsäure und Isuvitinsäure C₉H₈O₄. Beim Destilliren mit Aetzkali werden erhalten: Limonen, Geranial C₁₀H₁₆O (?), Methylalkohol, Essigsäure, Isuvitinsäure, eine Säure C₉H₁₀O₃ (Schmelzp.: 156—157°), eine oberhalb 270° schmelzende Verbindung C₁₀H₂₀O₂ und Homologe des Benzols (TASSINARI, *G.* 26 [2] 249).

19. Gummilack. Entsteht durch den Stich einer Schildlaus (*Coccus Lacca*) auf die jungen, saftigen Zweige von *Croton lacciferus*, *Ficus religiosa*, *F. indica*, *Ziziphus Jujuba*, *Butea frondosa* u. a. (Bengalen, Irawaddy, Sumatra). Die befruchteten, ungeflügelten Weibchen der Lackschildlaus sammeln sich im Januar an den Zweigenden. Aus diesen quillt die Harzmasse aus und umhüllt die Thierchen. Im März ist der Harzausfluss beendet, und das Harz starr geworden. Innerhalb der Harzmassen entwickeln sich

in Leibe jeder Schildlaus 20—30 Larven, welche im Oktober bis November, den Rücken der Mutter durchbrechend, austreten. Im Februar, also vor dem Austritt der jungen Brut, wird das Harz gesammelt. Die Zweige mit dem daran haftenden Harze kommen als Stocklack in den Handel; das abgelöste und gekörnte Harz heißt Körnerlack. Man bleicht das Harz (durch Kohle oder Chlor) und nennt es dann Schellack. Es dient zur Darstellung von Firnissen, Siegellack, in der Feuerwerkerei u. s. w. Man stellt aus dem Gummilack einen rothen Farbelack, „Lac-dye“, dar, welcher 10—13% Laccainsäure $C_{16}H_{12}O_8$ und 16—18% Kieselerde, Kalk und Thonerde enthält (SCHMIDT, B. 20, 1287).

Nach N. v. ESENBECK u. MARQUART (A. 13, 286) hält der Körnerlack: 5% eines in Wasser löslichen, rothen Farbstoffes, 3% Wachs, 72% Harz (von denen 39% in Aether löslich sind) und 25% Lackstoff (unlöslich in Alkohol, Aether, NH_3). Enthält 0,5—1% Wachs, das zur Hälfte aus freiem Ceryl- und Myricylalkohol und andererseits aus Fettsäureestern dieser Alkohole besteht (BENEDIKT, ULZER, M. 9, 580).

Zur Scheidung des Schellacks vom beigemengten Wachs kocht man 100 Thle. Schellack mit 50 Thln. Soda und 2000 Thln. Wasser, lässt erkalten, filtrirt vom Wachs ab und fällt das Filtrat durch HCl (BENEDIKT, EHRLICH, M. 9, 159). Durch längeres Kochen mit Sodalösung oder schneller mit Natronlauge geht der Schellack in isomeren, flüssigen Schellack über. Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht viel Azelaänsäure. Nach GASCARD (Contributions à l'étude des gommés laques, Paris, 1893) wird aus Gummilack, durch kalten Alkohol, ein Wachs entfernt; durch darauf folgendes Auskochen mit Alkohol geht ein Harz in Lösung, und bleibt ein anderes Wachs ungelöst.

Flüssiger Schellack $C_{46}H_{72}O_{12}$. B. Bei zweistündigem Kochen von 1 kg wachsfreiem Schellack mit 300 g NaOH und 20 l Wasser (BENEDIKT, EHRLICH, M. 9, 158). Man lässt erkalten, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit der 6fachen Menge Alkohol (von 70%) und MgO längere Zeit gekocht. Dann versetzt man mit dem gleichen Vol. heißem Wasser, verjagt den Alkohol durch Wasserdampf, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Sehr dickflüssig, zähe. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$. Amorph. Leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung giebt, beim Kochen, einen zähen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst.

20. Gurjunbalsam (Wood-oil). Fließt aus Einschnitten in die Stämme von *Dipterocarpus costatus* Gärtn., *D. turbinatus* G. (Ostindien) aus. Officinell. — Bestandtheile: ein Terpen $(C_{10}H_{16})_x$ (Siedep.: 255°), krystallisirte Gurjunsäure $C_{22}H_{34}O_4$ und Harz (WERNER, J. 1862, 461).

Nach GUBOURT (J. 1876, 907) hält der Balsam 65% flüchtiges Oel, 34% Harz und 1% Wasser und Essigsäure. — Aus dem Harze lässt sich, durch Ligroin, ein krystallisirter Körper $C_{28}H_{46}O_2$ ausziehen, der bei 126° zu schmelzen anfängt. Seine Lösung in Alkohol ist neutral und inaktiv. Er wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen (FLÜCKIGER, J. 1877, 967). — Verhalten des Balsams: FLÜCKIGER, J. 1876, 907.

Verbindung $C_{20}H_{30}O_2 = C_{20}H_{28}(OH)_2$. Wird aus den abgepressten Rückständen des Gurjunbalsams dargestellt und kommt als Copaivasäure (Metacopaivasäure) in den Handel (BAIX, M. 2, 516). Isomer mit Copaivasäure (s. Bd. II, S. 1437). — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in seideglänzenden Nadeln gefällt. Schmelzp.: 126° bis 129°. Löslich in Aether und Alkohol. Indifferent; unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{24}H_{34}O_4 = C_{20}H_{28}(C_2H_3O)_2O_2$. D. Durch Kochen der Verbindung $C_{26}H_{30}O_2$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (B.). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht etwas über 60° und schmilzt bei 74—75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

21. Jalapenharz. Das officinelle Jalapenharz wird durch Extraktion der Wurzelknollen von *Ipomoea Purga* Hayne (*Convolvulus Purga* Wend.) (Mexiko) mit Alkohol bereitet. Außerdem kommt im Handel auch ein Jalapenharz vor, das aus den Jalapenstengeln (von *Ipomoea Orizabensis* abstammend) dargestellt wird. Das officinelle Jalapenharz hält in Aether lösliches Convolvulin $C_{91}H_{50}O_{18}$ (ein Glykosid und ein in Aether lösliches „Weichharz“ (KAYSER, A. 51, 100). Die stängelige Jatape hält ein anderes Glykosid Jalapin $C_{34}H_{66}O_{16}$.

22. Ladanum (Labdanum). Ist der eingetrocknete Milchsaft von *Cistus creticus*. — Der in Alkohol lösliche Antheil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{66}O_7$ (JOHNSTON).

23. Harz des Lärchenschwammes (MASING, J. 1875, 861). Enthält vier Harze, von denen zwei in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Diese beiden Harze lassen sich durch CHCl₃ trennen. Der in CHCl₃ unlösliche Theil hält Agaricinsäure C₁₆H₃₀O₅ und einen bei 271—272° schmelzenden indifferenten Körper, der in Nadeln krystallisirt, unzersetzt sublimirt und sehr schwer löslich in siedendem Alkohol ist (JAHNS, Archiv der Pharm. [1883] 221, 269). Der in CHCl₃ lösliche Antheil hat die Formel C₆H₁₀O, schmilzt bei 90° und löst sich in 130 Thln. Alkohol. — Der in Alkohol leicht lösliche Antheil des Lärchenschwammharzes lässt sich, durch Fällen mit Wasser, in zwei Harze zerlegen. — Bei der trockenen Destillation des Lärchenschwammharzes entsteht kein Umbelliferon (DRAGENDORFF, Jahrb. d. Pharm. 1875, 39). Bei längerem Kochen mit Kalk scheint es verändert zu werden; aus der Lösung können durch HCl zwei Säuren gefällt werden, von denen die eine C₃₉H₆₃O₄ sich in CHCl₃ nicht löst, die andere C₃₅H₅₂O₆ aber darin löslich ist.

24. Harz von Laëtia resinosa Loeffl. (Tropisches Amerika). Bestandtheile: MACAIRE, A. 4, 262.

25. Larreaharz. Findet sich, nach Art des Gummilacks, auf den Zweigen von Larrea mexicana (Süd-Californien, Arizona). — Hält 61,7 % in Alkohol lösliches Harz, 26,3 % in Aetzkali lösliche Stoffe (Lackstoff), 1,4 % in Wasser löslichen Farbstoff u. s. w. (STILLMANN, B. 13, 756).

26. Masopin C₂₂H₃₆O. Ist der krystallisirbare Bestandtheil des Harzes (eingetrockneten Milchsaftes) eines in Mexiko Dschilte genannten Baumes (GENTH, A. 46, 125). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 155°. Löslich in absolutem Alkohol. Liefert, bei der trockenen Destillation, ein Terpen und eine in Blätchen krystallisirende Säure.

27. Mastix. Fließt freiwillig oder häufiger aus Einschnitten in die Rinde von Pistacia Lentiscus L. variet. γ. Chia D. C. (Insel Chios) aus. Dient zur Darstellung von Firnissen und Kitten; wird auch zu Pflastern verwendet. — Besteht aus einem in Alkohol löslichen Harz C₄₀H₆₂O₄ mit saurem Charakter und einem in Alkohol unlöslichen Harze C₄₀H₆₂O₂ (JOHNSTON). Hält ein Terpen (C₁₀H₁₆)_x, das ein krystallisirtes Terpin liefert (FLÜCKIGER, J. 1881, 1027). Bestandtheile: REICHARDT, B. 21 [2] 300.

28. Maynasharz. Fließt aus Einschnitten in den Stamm von Calophyllum caloba oder longifolium (Maynas) aus. — Kochender Alkohol entzieht dem Harze einen in gelben, monoklinen Säulen krystallisirenden Körper C₁₄H₁₈O₄. Derselbe löst sich in Alkohol, Aether und Essigsäure, aber nicht in Wasser (LEWY, A. ch. [3] 10, 374).

29. Mekkabalsam. Wird durch Auskochen der Zweige von Balsamodendron gileadense Kth. erhalten (Arabien). Wird in der Parfümerie benutzt. — Hält 10 % ätherisches Oel (C₁₀H₁₆?), 12 % in Alkohol unlösliches und 70 % in Alkohol lösliches Harz (BONASTRE, A. 3, 147).

30. Myrrhe. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Balsamodendron Myrrha Nees (Südarabien). Officinell. — Hält 67,75 % Gummi (Bassorin und Arabin), 4,8 % in Aether unlösliches, 12,6 % in Aether lösliches und 14,1 % in CS₂ lösliches Harz (BRÜCKNER, J. 1867, 728). Das Harz wird beim Schmelzen mit Kali nur schwer angegriffen und liefert Protocatechusäure und etwas Brenzkatechin (HLASIWETZ, BARTH). Myrrhe enthält ein Gummi C₆H₁₀O₅, ein Harz C₂₆H₃₄O₅ und zwei Säuren C₁₃H₁₆O₈ und C₂₆H₃₂O₉ (KÖHLER, B. 23 [2] 494). — Aetherisches Oel der Myrrhe s. S. 548).

31. Olibanum (Weihrauch). Ist der eingetrocknete Milchsaft von Boswellia Carlieri Birdwood (Nordostafrika; Südostarabien). Officinell. — Hält 7 % Oliben C₁₀H₁₆, 72 % Harz und Gummi (KURBATOW, A. 173, 1). Das Gummi ist identisch mit Arabin (HECKMEIJER, J. 1858, 482). Das Harz enthält C = 77,0 %; H = 11,0 %. Bei der trockenen Destillation liefert es Pinen (WALLACH, A. 271, 310), sowie oberhalb 360° siedende flüssige und harzige Destillate, wahrscheinlich Gemenge von Polyterpenen mit sauerstoffhaltigen Körpern (KURBATOW).

32. Opoponax. Stammt von Opoponax Chironium Koch. — Der in Alkohol lösliche Theil des Harzes entspricht der Formel C₄₀H₆₀O₁₄ (JOHNSTON). Liefert, beim Schmelzen

mit Kali, Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin. — Löslichkeit und Verhalten des Opoponax: HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 860.

33. Harz des Palisanderholzes. Das Holz enthält bis zu 35 % durch Alkohol ausziehbares Harz. Dasselbe ist glänzend schwarz von glasigem Bruche. Spec. Gew. = 1,2662 bei 15°. Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, CHCl_3 und CS_2 ; löslich in Acetzkalkalien. Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6$ (?) (TERRELL, WOLFF, *Bt.* 33, 435).

34. Perubalsam. Ist der aus Einschnitten in den Stamm von *Toluifera Pereirae* ausfließende Balsam (Balsamküste, San-Salvador). Wird in der Medicin und Parfümerie angewendet. — Hält 77,4 % Harz; 17,1 % Gummi (Arabin) und ätherisches Oel (ATFIELD, *J.* 1863, 557). Das Oel besteht aus Zimmtsäurebenzylester und aus Zimmtsäurezimmester (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). Es besteht wesentlich aus Zimmtsäurebenzylester; im Balsam kommt außerdem freie Zimmtsäure vor (KACHLER, *B.* 2, 512). Das Oel besteht nur aus Zimmtsäure- und Benzoësäurebenzylester; Zimmtalkohol kommt im Perubalsam nicht vor (KRAUT, *A.* 152, 129). Aus dem Balsam lassen sich 20 % Benzylalkohol, 46 Thle. roher Zimmtsäure und 32 Thle. Harz gewinnen (KACHLER). Das Harz hält C = 66,8 %; Harz = 6,3 % (KRAUT). Es liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure und etwas Benzoësäure (KACHLER).

35. Im Holze alter Stämme von *Podocarpus cupressina* (var. *imbricata Blume*) (Java) findet sich ein Harz, das fast ganz (zu 98 %) aus Podocarpinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$ besteht (OUDEMANS, *A.* 170, 213).

36. Harz von *Quebracho colorado* (*Loxopterygium Lorenzii Grieseb.*) Sammelt sich, als eingedickter Saft, in den Höhlungen und Rissen des Baumes an. — Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Benzol, CS_2 , CHCl_3 und Terpentinöl. Liefert, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Protokatechusäure (?) und Phloroglucin; mit Salpetersäure werden Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet (ARATA, *J.* 1878, 984).

37. Sagapenum. Abstammung unbekannt. Officinell. — Der in Alkohol lösliche Antheil des Harzes entspricht der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_9$ (JOHNSTON). Hält 7 1/2 % ätherisches Oel; Reaktionen des Sagapenum: HIRSCHSOHN, *J.* 1855, 860. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin.

38. Sandarak. Fließt freiwillig oder aus Einschnitten in die Stämme und Aeste von *Callitris quadrivalvis Vent.* aus und erhärtet alsbald (Nordwestafrika). Dient zur Darstellung von Firnissen. — Besteht aus drei Harzen. Das α -Harz $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{O}_5$ ist in kleiner Menge vorhanden. Es löst sich schwer in Alkohol. — Das β -Harz $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{O}_6$ ist blassgelb, leicht löslich in kaltem Alkohol und wird bei 100° weich. Sandarak enthält etwa 67 % β -Harz. — Das γ -Harz $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_8$ ist ein blassgelbes Pulver. Es löst sich in heißem Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung, durch Kali, gefällt. Es ist schwer schmelzbar.

Sandarak enthält Sandarakolsäure, Callitrolsäure und einen Bitterstoff (BALZER, *B.* 28 [2] 687).

1. Sandarakolsäure $\text{C}_{45}\text{H}_{66}\text{O}_7 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_{48}\text{H}_{61}\text{O}_8(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Krystallpulver. Schmelzpunkt: 140°. Bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen Benzol und Toluol.

2. Callitrolsäure $\text{C}_{65}\text{H}_{84}\text{O}_8$. Krystalle. Schmelzp.: 248°. Unlöslich in Benzol, CHCl_3 und Ligroin. Löslich in Alkohol und Aether. Liefert ein Acetylderivat. — Das Kupfersalz schmilzt bei 185°.

39. Scammonium. Ist der eingetrocknete Milchsaft von *Convolvulus Scammonia L.* (Orient, Südosteuropa). Das officinelle Scammoniaharz wird der Wurzel durch Alkohol entzogen. Hält 65—73 % Jalapin.

Das französische Scammonium ist der ausgepresste und eingetrocknete Saft aus den Wurzeln von *Cynanchium Mospeliacum Lin.* Verhalten: JESSLER, *J.* 1868, 807.

40. Storax (*Styrax liquidus*). Wird durch Auskochen der jüngeren Rinde von *Liquidambar orientale Mill.* mit Wasser bereitet (Südwestliches Kleinasien, Nordsyrien). Wird in der Parfümerie benutzt und zur Darstellung von Salben. — Bestandtheile (W. MILLER, *A.*

188, 184): Styrol, Zimmtsäure, Styracin, wenig Zimmtsäureäthylester, ziemlich viel Zimmtsäurephenylpropylester C₉H₁₁.C₉H₇O₂, nach Vanillin riechende, bei 65° schmelzende und mit NaHSO₃ verbindbare Krystalle (Acethylvanillin?) und zwei alkoholartige Körper (Storesin), theils frei, theils an Zimmtsäure und in kleiner Menge auch an Natron gebunden.

Storesin C₃₆H₅₈O₃. *D.* Je 600 g im Dampfbade durch ein Tuch filtrirter Storax werden mit 27 g NaOH und 1 1/2 l Wasser übergossen. Nach zweitägigem Stehen filtrirt man die Lösung ab und behandelt das Ungelöste mit kaltem Alkohol. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Ligroin ausgezogen. Es bleibt nun Storesin zurück, das man wiederholt mit verdünnter Kalilauge (1 Thl. KOH, 1000 Thl. Wasser) behandelt. Die ersten Auszüge halten ziemlich β-Storesin, die letzten reines α-Storesin.

α-Storesin. Amorph. Schmelzpt.: 160—168° (MILLER). Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, aus der Lösung wird, durch CO₂, ein Theil des Storesins gefällt. Versetzt man die Lösung mit concentrirter Kalilauge, so fällt das Salz K.C₃₆H₅₉O₄ in Nadeln nieder. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

β-Storesin bildet weiße Flocken, die bei 140—145° schmelzen. Seine Kaliverbindung K.C₃₆H₅₉O₄ (bei 100°) ist amorph, in Wasser leichter löslich als jene des α-Storesins und wird aus der wässrigen Lösung, durch Kalilauge, als ein Oel gefällt, das bald erstarrt.

Aus Storesin und Acetylchlorid entstehen der Mono- und Triacetylerster des Storesins. Von HJ wird Storesin in eine isomere, krystallisirte Verbindung umgewandelt. Mit Chromsäuregemisch liefert Storesin Essigsäure. Brom, in eine ätherische Storesinlösung getropft, bildet einen krystallisirten Körper C₃₆H₅₅Br₃ (MILLER, A. 189, 356).

Der feste Storax (*Styrax calamitus*) des Handels ist ein Gemisch von flüssigem Storax mit dem Rindenpulver von *Liquidambar orientale*.

41. Terpentin. Fließt aus Einschnitten in den Stamm verschiedener Coniferen aus. Die größte Menge wird in Nordamerika aus *Pinus australis* gewonnen. Der in der Medicin benutzte Terpentin stammt ausschließlich von *Pinus maritima Lam.* (Südfrankreich, Portugal). In Niederösterreich gewinnt man Terpentin aus *Pinus Larieis Poir.*; *Larix europaea D. C.* liefert den venetianischen Terpentin. — Bestandtheile: Terpentinöl und Abietinsäure. Beide Bestandtheile werden durch Destillation getrennt; erfolgt dieses unter Zusatz von Wasser, so hinterbleibt das officinelle „gekochte Terpentin“ (*Terebenthina cocta*). Destillirt man ohne Wasser, so hinterbleibt Colophonium. Erhält man gekochten Terpentin oder das Rohharz einige Zeit im Schmelzen, so wird es durchsichtig und bildet Colophonium.

Bei der Oxydation von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure entstehen Isophthalsäure, Trimellithsäure und Terebinsäure C₁₁H₁₀O₄ (SCHREDER, A. 172, 93). VOGL (J. 1869, 785) will bei der Oxydation von Terpentin mit concentrirter Salpetersäure eine amorphe Säure C₁₈H₃₂O₁₀ (?) erhalten haben. Colophonium, für sich destillirt, liefert die sogenannte Harzessenz (der bis etwa 300° überdestillirte Antheil des Destillates) und Harzöl (über 360° siedend); zugleich entweichen Gase, die 11,5% CO, 15% CO₂ und 4,9% Aethylen und Butylen enthalten (SHEL, A. 115, 96). Bei der Destillation im Vacuum entstehen, außer wenig Pinen und Dipentin (WALLACH, A. 271, 311), Colophen C₂₀H₃₂ und das Anhydrid C₄₀H₅₈O₈ der Isosylvinsäure C₂₀H₃₀O₂. Beim Destilliren von Colophonium mit überhitztem Wasserdampf wird Benzol erhalten; steigert man die Temperatur, so geht Toluol über (SMITH, J. 1876, 370). Nach BRUYLANTS (B. 8, 1463) werden bei der Destillation von Colophonium mit gelöschtem Kalk oder von pinarsaurem Calcium (B. 11, 448): Aethylen, Propylen, Amylen, Aceton, die Ketone CH₃.CO.C₂H₅, CO(C₂H₅)₂, Toluol, Xylol, Methyläthylbenzol, Terpen und Diterpen C₂₀H₃₂ gebildet. Durch Erhitzen von 2 Thln. Colophonium mit 1 Thl. Schwefel auf 400° entsteht ein flüchtiger Kohlenwasserstoff Colophthalin C₁₁H₁₀ (?), der flockig ist, bei 70° schmilzt und bei 400° siedet. Er ist leicht löslich in Benzol, CS₂, Aether, kochendem Alkohol und kochendem Eisessig (CURIE, J. 1874, 921). Durch Oxydationsmittel geht er in Oxycolophthalin C₁₁H₈O über; mit Chlor entsteht C₁₁H₈Cl₂, mit heißer Salpetersäure Nitrocolophthalin. Letzteres verliert, beim Kochen mit Alkali, allen Stickstoff als NH₃ und bildet Colophulminsäure. Durch Schmelzen mit Kali entsteht aus diesen Derivaten Colophalmina C₁₀H₈O₃, eine nicht schmelzbare, nicht flüchtige und in Alkohol, Aether und Wasser nicht lösliche Substanz. Durch Behandeln mit Chlor bei Rothgluth entsteht daraus C₁₀H₄Cl₂O₂, das, durch Schmelzen mit Kali, in Colophalminsäure C₁₀H₆O₄ übergeht.

Harzessenz. Das durch Destillation von Fichtenharz gewonnene flüchtigste Produkt (welches zur Fabrikation von Schmiermitteln benutzt wird) hält, neben unzersettem

Colophonium (also auch von Abiätinsäure) m-Methylisopropylbenzol, einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, Isobuttersäure, Capronsäure (KELBE, A. 210, 12), Methylpropylessigsäure, Oenanthsäure, sowie Säuren $C_8H_{16}O_3$, $C_8H_{16}O_2$, $C_9H_{18}O_2$, $C_{11}H_{22}O_2$ (Lwow, B. 20, 1020) und etwas Holzgeist (KELBE, Lwow, B. 16, 351). Wird die mit Natron gewaschene Harzessenz mit Vitriolöl geschüttelt, so gehen in die Schwefelsäure Toluol, Isocymol und zwei Butyltoluole $C_{11}H_{16}$ über (KELBE). — TILDEN (B. 13, 1604) fand in der Harzessenz Isobuttersäurealdehyd, kein Benzol und Toluol, bei 103–104° siedendes Heptin C_7H_{12} , Heptan C_7H_{16} (Siedep.: 95–97°) und ein inaktives Terpen (das mit HCl das gewöhnliche Dihydrochlorid lieferte). Schüttelt man den bei 103–104° siedenden Antheil der Harzessenz mit Vitriol und gießt diesen dann in Wasser, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag $C_{20}H_{28}O_3$ (?) ab, der bei der Oxydation mit Salpetersäure zwei Säuren liefert, von denen die eine gut krystallisirt. Bleibt der um 100° siedende Antheil der Harzessenz, mit Wasser gemengt, in lose verstöpselten Gefäßen stehen, so bildet sich das Hydrat des Glykols $C_8H_{12}(OH)_2$. ARMSTRONG und TILDEN (B. 12, 1761) fanden in der Harzessenz außerdem den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der auch bei der Einwirkung von Natrium auf Terpendihydrochlorid u. s. w. entsteht. — RENARD (A. ch. [6] 1, 223) isolirte aus Harzessenz: Pentan (Siedep.: 35–38°), Amylen C_5H_{10} (Siedep.: 35–40°), C_6H_{14} (Siedep.: 64–66°), C_6H_{12} (Siedep.: 67–70°), Hexahydrotoluol C_7H_{14} (Siedep.: 95 bis 98°), Tetrahydrotoluol C_7H_{12} (Siedep.: 103–105°), Toluol C_7H_8 (Siedep.: 111°), Hexahydroxytol C_8H_{16} (Siedep.: 120–123°), Tetrahydroxytol C_8H_{14} (Siedep.: 128–130°), Xylol C_8H_{10} (Siedep.: 136°), Hexahydrocumol C_9H_{18} (Siedep.: 147–150°), C_9H_{16} (Siedep.: 155°?), Cumol C_9H_{12} (Siedep.: 151°), Terpene $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 154–157° und 171–173°), Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$ (Siedep.: 171–173°), Cymol $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 175–178°), m-Aethylpropylbenzol $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 193–195°), $C_{16}H_{28}$ (Siedep.: gegen 260°), Isobutyraldehyd (Siedep.: 60–62°), Valeraldehyd (Siedep.: 96–98°), sowie Isobuttersäure und Valeriansäure. Zuerst werden dem Harzöl, durch Schütteln mit Natronlauge, die Säuren (7 bis 8% vom Harzöl) entzogen, dann durch $NaHSO_3$ die Aldehyde. Das von KELBE aufgefunden Cymol entsteht erst bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf die Terpene. — Beim Erhitzen von Harzessenz mit Schwefel entweichen H_2S und CS_2 , und es geht ein Kohlenwasserstoff über, der aus Alkohol in Blättern krystallisirt und bei 94–95° schmilzt. Derselbe entsteht auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Harzessenz. Er ist nicht unzersetzt flüchtig; bei der Destillation geht er in einen in Nadeln krystallisirenden Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{11}$)_x (Schmelzpt.: 86°) über (KELBE, B. 11, 2174; vgl. MORRIS, B. 24 [2] 724).

Harzöl. Das über 360° siedende Destillationsprodukt des Colophoniums hält viel übergerissenes Colophonium, Säuren und Phenole, die durch Natron entfernt werden können. Es hinterbleiben dann nur Kohlenwasserstoffe. Das Harzöl destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt (KELBE, A. 210, 11).

Colophoninhydrat $C_{10}H_{22}O_3 + H_2O$. Bleibt Harzessenz einige Zeit mit Wasser in Berührung, namentlich bei 103–104° siedende Antheil (KELBE), so bildet sich Colophoninhydrat (TICHBORNE, J. 1869, 786; ANDERSON, J. 1869, 787). — Dasselbe bildet nadelförmige Prismen. Schmelzpt.: 106° (A.). Sublimirt leicht, dabei zum Theil in Colophonin $C_{10}H_{22}O_3$ übergehend. Verliert auch über Schwefelsäure und im Vakuum das Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CCl_4 ; schwer löslich in kaltem Benzol und noch schwerer in CS_2 . Wird von Brom heftig angegriffen. Mit konzentrirter Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Beim Erwärmen mit HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4 , Citronen- und Weinsäure entstehen meist grün gefärbte Produkte. Das freie Colophonin $C_{11}H_{22}O_3$ ist krystallinisch.

Pinoresinol $C_{18}H_{18}O_6 = C_{16}H_{10}O_2(OH)_2(OCH_3)_2$. V. Im Ueberwallungsharze der Schwarzföhre (*Pinus laricio Poir.*) (BAMBERGER, M. 15, 507). — D. Der ätherische Auszug des Harzes wird verdampft, der Rückstand in Alkohol (von 45%) gelöst und mit festem Kali gefällt. Man reinigt das gefällte Kalisalz durch zehnmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Kali. — Pulver; Drusen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 80 bis 90°. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Löslich in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe. — $K_2C_{18}H_{18}O_6 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_{18}H_{18}O_6$ (bei 120°). Niederschlag.

Dimethyläther $C_{20}H_{22}O_6 = C_{18}H_{16}O_6(CH_3)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 94° (BAMBERGER, M. 15, 15). Sehr leicht löslich in Benzol.

Diacetylderivat $C_{22}H_{22}O_8 = C_{18}H_{16}O_6(C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 164° (BAMBERGER).

Dibenzoylderivat $C_{32}H_{26}O_8 = C_{18}H_{16}O_6(C_7H_5O)_2$. Prismen (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 160° (BAMBERGER). Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Aether.

42. Tolubalsam. Fließt aus Einschnitten in den Stamm von *Myroxylon toluiferum Humb.* (nordwestliches Südamerika) aus. — Anwendung in der Medicin und zur Darstellung von Räuchermitteln. — Bestandtheile: freie Benzoësäure und Zimmtsäure, sowie Benzoësäure- und vorwiegend Zimmtsäurebenzylester (BUSSE, 9, 830), wenig Tolen C₁₀H₁₆ (DEVILLE, A. 44, 304) und Harze C₁₈H₁₉O₄ und C₁₈H₂₀O₅ (KOPP, J. 1847/48, 736; vgl. SCHARLING, A. 97, 71).

Das Harz C₁₈H₁₉O₄ ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist braun und schmilzt bei 60°. Seine Lösung in Aetzkali oxydirt sich leicht an der Luft und geht dann in das andere Harz über. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäurebenzylester(?).

Das Harz C₁₈H₂₀O₅ ist bräunlichgelb, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt oberhalb 100°. Löslich in Aetzkali.

Bei der trockenen Destillation des Toluharzes entsteht Toluol C₇H₈. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Blausäure, Bittermandelöl und Benzoësäure gebildet (KOPP).

43. Urnenharz. Findet sich häufig in heidnischen Grabstätten (HOSTMANN, FLÜCKIGER, J. 1875, 862). — Enthält 60% durch Aether ausziehbares Harz (C = 72,8%; H = 9,3%), das, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin liefert. Beim Schmelzen mit Kali resultirt daraus ein chinonartiger Körper.

44. Xantorrhoeaharze (Akaroidharze). Das rothe Xantorrhoeaharz (Gummi Nutt) bedeckt die Stämme von *Xantorrhoea australis* (Südaustralien). Das gelbe Xantorrhoeaharz (Botanybayharz) stammt von *X. hastilis Sm.* Dient zur Darstellung gefärbter Lacke und Firnisse. — Bestandtheile des gelben Akaroidharzes: Paracumar-säure, p-Oxybenzaldehyd (BAMBERGER, M. 14, 336), Zimmtsäure, sehr wenig Benzoësäure und Harze (STENHOUSE, A. 57, 84). Das in Alkohol lösliche Harz entspricht der Formel C₁₀H₁₀O₃ (JOHNSON). Beim Behandeln des Harzes mit Salpetersäure entsteht viel Pikrinsäure; beim Schmelzen mit Kali liefert es Brenzkatechin, etwas Resorein, Protokatechusäure und viel p-Oxybenzoësäure (HLASIWETZ, BARTH).

Fossile Harze. I. Asphalt (Erdharz, Judenpech). F. Findet sich schwimmend auf dem toten Meere; der Pechsee auf Trinidad besteht ganz aus Asphalt; ähnliche Seen finden sich in Südamerika. Der Asphalt kommt auch in Gebirgsarten eingesprengt vor, so im Kalkstein von Val de Travers bei Neuchâtel (Schweiz), in Seyssel (Departement Ain). Dient zur Darstellung von Lacken und Firnissen, zur Bereitung des Aetzgrundes für Kupferstecher, zur Pflasterung von Straßen und Fußböden. Gewinnung und Industrie des Asphaltes: VIDEKY, D. 207, 240 und 328. — Der Asphalt von Coxitambo bei Cuenca in Peru entspricht nahezu der Formel C₁₀H₁₆ (BOUSSINGAULT, A. 35, 356). — In Pechelbrunn (Elsass) findet sich Asphalt in einem bituminösen Sande. Er ist klebrig und entspricht der Formel C₁₀H₁₆ (BOUSSINGAULT). Er löst sich sehr leicht in Aether. Erhitzt man ihn auf 230° so geht Petrolen C₂₀H₃₂ über. Dasselbe siedet bei 280°; spec. Gew. = 0,891 bei 21°; Dampfdichte = 9,4 (gef.). Nach dem Abdestilliren des Petrolens bleibt ein sauerstoffhaltiges Harz, das sich nicht in Alkohol, aber in Aether und Terpeninöl löst (BOUSSINGAULT, A. 23, 267) und der Formel C₂₅H₄₀S₂ entspricht (KAYSER, *Unters. über Asphalte*. Nürnberg, 1879; S. 22). — In einem mexikanischen Asphalt fand REGNAULT (A. 25, 268) C = 79,2%; H = 9,3%; Asche = 2,8%. — Der Asphalt von Val de Travers löst sich kaum in Alkohol. Er enthält ein in Aether leicht lösliches Harz und ein in Lösungsmitteln unlösliches Harz. Bei der Destillation des rohen Asphaltes geht ein Oel über, ein Gemenge von Terpenen, das zum größten Theile bei 160—170° siedet (VÖLKELE, A. 87, 139). — Ueber die färbende Substanz im Asphalt: LEBEL, MÜNTZ, Bl. 17, 156.

Zusammensetzung des Asphaltes (R. KAYSER, *Unters. über natürliche Asphalte*. Nürnberg, 1879). 1. Asphalt vom toten Meere, 2. von Trinidad, 3. Pechelbrunn, 4. Maracaibo, 4. Barbadoes.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	80,0	78,8	86,6	81,7	87,0
H	9,0	9,3	11,4	9,6	9,6
S	10,0	10,0	1,4	8,0	2,7
N	0,4	1,4	0,3	—	—
Asche	0,6	0,5	0,9	0,3	0,2
Spec. Gew.	1,103	1,096	—	1,091	1,041
Schmelzp.:	135°	130°	—	130°	110°.

a. Syrischer Asphalt. Alkohol (spec. Gew. = 0,835) entzieht dem Asphalt 4% eines Körpers $C_{32}H_{46}S$. Darauf werden durch Aether 44% eines Körpers $C_{64}H_{92}S_2$ ausgezogen, und es bleibt ein in $CHCl_3$ löslicher Körper $C_{32}H_{42}S_2$ zurück. — Bei der trockenen Destillation des syrischen Asphaltes erhält man (46% vom Asphalt) folgende flüssige Verbindungen: $C_{12}H_{12}S$ (Siedep.: 96°), $C_{39}H_{70}S$ (Siedep. 178°), $C_{38}H_{66}S$ (Siedep.: 170°), $C_{40}H_{68}S$ (Siedep.: 188°), $C_{36}H_{58}S$ (Siedep.: 221°; 229°), $C_{35}H_{58}S$ (Siedep.: 225°), $C_{36}H_{56}S$ (Siedep.: 233°; 240°), $C_{38}H_{54}S$ (Siedep.: 265°).

b. Asphalt von Trinidad. Alkohol (spec. Gew. = 0,835) entzieht dem Asphalt 5% des Körpers $C_{26}H_{30}S$. Dann werden, durch Aether, 57% des Körpers $C_{23}H_{34}S_2$ ausgezogen, und es hinterbleibt der in $CHCl_3$ leicht lösliche Körper $C_{32}H_{43}S_2$.

Die Lösungen der verschiedenen Asphalte, sowie der einzelnen Bestandtheile derselben in Chloroform zeigen charakteristische Absorptionsspektren, wodurch man die Asphalte von verschiedener Herkunft leicht von einander (und von Steinkohlentheerasphalt) unterscheiden kann (KAYSER, a. a. O. S. 30).

Der natürliche Asphalt besitzt die Eigenschaft, durch die Einwirkung des Lichtes unlöslich zu werden und dient daher beim photographischen Druckverfahren. Nach den Versuchen von KAYSER sind es die in Aether löslichen und unlöslichen Bestandtheile, besonders der in Aether unlösliche Körper $C_{32}H_{42}S_2$ (von dem sich im syrischen Asphalt 52% im Asphalt von Trinidad aber nur 38% finden), von denen diese Eigenschaft des Asphaltes herrührt.

2. Bernstein. Findet sich besonders an der Ostseeküste in Preußen (zwischen Pillau und Groß-Hubnicken). Ist das Umwandlungsprodukt des Harzes einiger vorweltlicher Fichtenarten (Pinites succinifer u. a.) (GÖPPER, A. 21, 71). Der Bernstein wird größtentheils (in Ostpreußen) vom Meere auf den Sand geworfen, nur ein kleiner Theil wird in der Nähe des Strandes gegraben (ROSE, A. 28, 339). Der Abfall und die geringeren Sorten dienen zur Darstellung von Firnissen und Bernsteinsäure. Durch trockene Destillation des Bernsteins gewinnt man das Bernsteinöl, in welchem Bernsteinsäure enthalten ist. Der Rückstand bildet das Bernsteincolophon; er liefert mit Leinölfirnis und Terpentinöl den Bernsteinlack. — Der Bernstein enthält Bernsteinsäure, wenig eines flüchtigen Oeles und zwei Harze, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (BERZELIUS, *Berz. Jahresb.* 8, 231). Der in Aether und Alkohol unlösliche Antheil des Bernsteins hält C = 79,7%; H = 10,2% (FORCHHAMMER, A. 41, 47). Der Bernstein hält C = 78,8%; H = 10,2%; die gleiche Zusammensetzung hat der in Aether lösliche Antheil des Bernsteins (SCHRÖTTER, *Berz. Jahresb.* 24, 593). BAUDRIMONT (*J.* 1864, 538) fand im Bernstein 0,24—0,48% Schwefel. — Bei der trockenen Destillation des Bernsteins gehen Bernsteinsäure, Essigsäure, Wasser und ein Oel über, das aus isomeren Terpenen besteht. Die letzten Antheile des Destillates halten Chrysen und Succisteren $C_{15}H_{10}$. Bei raschem Erhitzen von Bernstein erhielten BLEY und DIESEL (*J.* 1847/48, 736) einen wachsartigen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} , der bei 85—86° schmolz und etwas über 300° siedete. Er löste sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Destilliren von Bernstein mit Kali wird etwas Borneocampher gebildet.

Unreifer Bernstein (Krantzit). Findet sich in der Braunkohle von Lattorf bei Bernburg (BERGEMANN, *J.* 1859, 820); auf dem Grunde der Ostsee bei Brüsterort (SPRINGATIS, *J.* 1871, 1188; 1872, 1146). Hält C = 78,43—86,0%; H = 10,11—10,93% (S.).

3. Hartit $C_{12}H_8$ x. *V.* In den Braunkohlengruben zu Oberhardt bei Gloggnitz (Niederösterreich) (HAIDINGER, *Berz. Jahresb.* 22, 214), zu Rosenthal bei Köflach (Steyermark) (KENNIGT, *J.* 1856, 889), zu Oberdorf bei Voitsberg (Steyermark) (RUMPF, *J.* 1869, 1248). — Triklone Krystalle. Schmelzpt.: 74°. Spec. Gew. = 1,046—1,051. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

4. Sieburgit. *V.* Findet sich als Cement sandiger Konkretionen in den Braunkohlensanden von Troisdorf und Siegen (LASAULX, *J.* 1875, 1247). — Hält Styracin, Metastyröl und wenig freie Zimmtsäure (KLINGER, PITSCHE, *B.* 17, 2742). Ist also fossiler Storax (?).

XIII. Glykoside.

Glykoside sind vorzugsweise im Pflanzenreiche verbreitet. Es sind esterartige Körper, welche durch Kochen mit Säuren (oder Alkalien) in eine Zuckerart und einen oder mehrere andere Körper gespalten werden. Der bei der Spaltung der Glykoside auftretende Zucker

ist meistens Glykose, doch giebt es auch Verbindungen, bei deren Zerlegung Phloroglucin, Gummi und Mannit u. s. w. frei werden. Außer durch Säuren gelingt die Spaltung der Glykoside zuweilen auch durch Fermente (wässriger Auszug von Mandeln u. s. w.). Je nach der frei werdenden Zuckerart lassen sich die Glykoside eintheilen (HLASIWETZ, *A.* 143, 293) in:

I. Glykoside. Geben bei der Spaltung Glykose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren und Fermente. a. Die Glykose und das zweite Spaltungsprodukt treten zu je einem Molekül aus: Arbutin, Salicin. — b. Es wird mehr als 1 Mol. Glykose abgespalten: Daphnin, Jalapin, Helleborin. — c. Es wird ein Mol. Glykose, daneben 2 Mol. anderer Verbindungen, abgespalten: Populin.

II. Phloroglucide. Bei der durch konzentrierte Mineralsäuren oder Alkalien bewirkten Spaltung tritt Phloroglucin auf: Phloretin, Maclurin.

III. Phloroglykoside. Liefern, bei der Einwirkung von Säuren, Glykose; das gleichzeitig auftretende Spaltungsprodukt wird dann durch Alkalien weiter zerlegt, unter Abscheidung von Phloglucin: Phloridzin, Robinin.

IV. Gummide: Carminsäure.

V. Mannide. Die durch Spaltung erhaltene Zuckerart ist ein Abkömmling des Mannits: Chinovin.

VI. Stickstoffhaltige Glykoside: Amygdalin, Solanin.

Die Glykoside werden durch Ausziehen der Pflanzenstoffe u. s. w. mit Wasser oder Alkohol dargestellt. Mit in Lösung gegangene Nebenstoffe (Gerbsäuren u. s. w.) lassen sich durch Ausfällen mit Bleizucker entfernen. Das vom Bleiniederschlag befreite Filtrat wird durch H_2S entbleit und dann eingedampft. Die Glykoside sind fest, meist krystalinisch, nicht flüchtig. Gegen Reagenzien zeigen sie zuweilen ein sehr verschiedenes Verhalten. In der Mehrzahl der Fälle können sie gleich leicht durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure gespalten werden. Das Saponin wird aber selbst bei sechstägigem Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt, während Salzsäure schon in einigen Minuten eine völlige Spaltung bewirkt. Die Spaltung der Glykoside durch verdünnte H_2SO_4 oder Emulsin scheint nie eine totale zu sein. So wurden durch einstündiges Kochen von Coniferin und Glykovanillin mit 2–3 procentiger Schwefelsäure oder durch dreitägiges Digeriren bei 30–40° mit Emulsinlösung höchstens 70% der Glykoside zerlegt. Eine Steigerung der Emulsinmenge von 2 auf 10% ändert nichts an diesem Resultate (TIEMANN, *B.* 18, 3484). Im Allgemeinen giebt Emulsin reinere Spaltungsprodukte als die verdünnte Schwefelsäure. Durch starkes Erhitzen (auf 200° und darüber) werden viele Glykoside in ihre Komponenten zerlegt, wobei aber die Glykose in Glykosan übergeht (SCHIFF, *B.* 14, 302). Beim Erwärmen mit verdünnter Gallenlösung und etwas konzentrierter Schwefelsäure auf 70° geben (alle glykosehaltigen?) Glykoside eine rothe Färbung (BRUNNER, *Fr.* 12, 346).

I. Achillein $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ s. Alkaloide.

2. Acorin. *V.* In der Kalmuswurzel (FAUST, *Z.* 1867, 730). — *D.* Durch Ausziehen der Wurzel mit Wasser. — Harzig, weich, von starkem Kalmusgeschmack. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und eine harzartige, stickstoffhaltige Substanz zerlegt. Ist kein Glykosid (GEUTNER, *A.* 240, 108).

3. Adonin $C_{24}H_{40}O_9$. *V.* In der Wurzel von Adonis Amurensis Reg. et Radd. (TAHARA, *B.* 24, 2579). — *D.* Man extrahirt die lufttrockne Wurzel wiederholt mit Alkohol (von 90%) (TAHARA, *B.* 24, 2579). — Gummiartig. Schmeckt sehr bitter. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in heißem. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Aether. Die Lösung in konc. Salpetersäure ist indigoblau.

4. Aescinsäure $C_{24}H_{40}O_{12}$ s. Bd. II, S. 2104.

5. Aeskulin $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *V.* In der Rinde von Aesculus Hippocastanum (MINOR, *Berx. Jahrb.* 12, 274), namentlich im März, vor dem Aufbruch der Knospen (JONAS, *B.* 15, 266). In der Wurzel des wilden Jasmin (*Gelsemium sempervirens Gray*) (SONNENSCHNEIN, *B.* 9, 1182). — *D.* Rosskastanienrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleizucker gefällt, die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch H_2S entbleit und dann eingedampft. Das ausgeschiedene Aeskulin wird wiederholt aus Alkohol (von 40%) und aus Wasser unkrystallisirt (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 87, 186). — Man zieht die Rinde mit verdünntem Ammoniak aus, verdunstet die Lösung zur Trockne,

giebt zum Rückstand Thonerde und erschöpft ihn dann mit Alkohol (von 95%). Das aus dem Alkohol umkrystallisirte Aeskulin schüttelt man mit Wasser und Aether und wäscht es mit Benzol (FAIRTHORNE, *J.* 1872, 788). — Kleine Prismen. Schmeckt etwas bitter. Verliert bei 120—130° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 160° unter Zersetzung (ZWENGER, *A.* 90, 65). Zerfällt bei 230° in Aeskuletin und Glykosan (SCHIFF, *B.* 14, 303). Löslich in 672 Thln. Wasser bei 10,5°; in 576 Thln. bei 25°; in 24 Thln. siedenden Alkohols (spec. Gew. = 0,798) (TROMMSDORFF, *A.* 14, 200). Kaum löslich in absolutem Aether; löslich in Essigäther und Eisessig. Die wässrige Lösung fluorescirt blau; die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Säuren, wird aber durch Alkalien oder Erden wieder hergestellt. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Aeskulin löst sich in Alkalien leichter als in Wasser. Die wässrige Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Reducirt, nach längerem Kochen, FERLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Digeriren mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln mit Emulsin (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 88, 356), in Glykose und Aeskuletin: $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4$. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Glykose und Aeskuletinsäure ein (ROCHLEDER, *J.* 1856, 678). Wird von Natriumamalgam in Hydräskulin übergeführt.

Reaktion auf Aeskulin. Beim Schütteln von Aeskulin mit wenig Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, welche, auf Zusatz von NH_3 , eine tiefblutrothe Färbung annimmt (SONNENSCHN. Reaktionen und Nachweis von Aeskulin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 153).

$2C_{15}H_{16}O_9 \cdot Mg(OH)_2$. Gelb. leicht löslich in Wasser (SCHIFF, *B.* 13, 1952).

Trianiläskulin $C_{53}H_{31}N_5O_6 = C_{15}H_{16}O_6(N \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Aeskulin und Anilin (SCHIFF, *B.* 3, 366). $C_{15}H_{16}O_9 + 3C_6H_5 \cdot NH_2 = C_{33}H_{31}N_3O_6 + 3H_2O$. Enthält noch vier durch Säureradikale vertretbare Wasserstoffatome. — $(C_{33}H_{31}N_3O_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Pentacetyläskulin $C_{25}H_{26}O_{14} = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_5O_9$. *D.* Durch Erhitzen von Aeskulin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 161, 73; *B.* 13, 1952). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°.

Pentabenzoyläskulin $C_{50}H_{36}O_{14} = C_{15}H_{11}(C_7H_5O)_5O_9$. *D.* Aus Aeskulin und Benzoylchlorid (SCHIFF). — Warzen. Wenig löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol.

Dibromäskulin $C_{15}H_{14}Br_2O_9$. *D.* Durch Versetzen einer kaltgehaltenen Lösung von Aeskulin in Eisessig mit Brom (LIEBERMANN, KNIETSCH, *B.* 13, 1594). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 193—195° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und sehr schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

Pentacetyldibromäskulin $C_{25}H_{12}Br_2O_{14} = C_{15}H_9Br_2(C_2H_3O)_5O_9$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—206° (LIEBERMANN, KNIETSCH).

Aeskuletin $C_9H_6O_4 + H_2O = (OH)_2 \cdot C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} CH:CH \\ O \end{array} \right\rangle CO + H_2O$ (OH:OH:O:CH = 1:2:4:x). *V.* Findet sich in sehr kleiner Menge in der Rosskastanienrinde (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). Im Samen von *Euphorbia Lathyris* (TAHARA, *B.* 23, 3347). — *B.* Beim Behandeln von Aeskulin mit verdünnten Säuren oder mit Emulsin. — *D.* Man kocht einige Zeit Aeskulin mit conc. Salzsäure, fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in warmem Alkohol und fällt mit Bleiacetat. Das gefällte Aeskuletinblei wäscht man mit Alkohol und kochendem Wasser, vertheilt es in kochendem Wasser und zerlegt es durch H_2S (ZWENGER). — Sehr feine, glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in warmem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Die kochend gesättigte, wässrige Lösung ist gelblich und fluorescirt sehr schwach blau. Eisenchlorid bewirkt, in der wässrigen Lösung, eine intensiv grüne Färbung; Bleizucker bildet einen gelben Niederschlag. Bei 100° verliert Aeskuletin das Krystallwasser und wird gelb. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung und FERLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Aeskuletinsäure $C_9H_{12}O_7$ über; beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge entstehen Ameisensäure, Oxalsäure und Aescioxalsäure $C_8H_6O_4$. Mit Natriumamalgam entsteht Aeskorein $C_9H_8O_4$. Kocht man Aeskuletin mit Alkalidisulfidlösung, so geht es in Paraeskuletin über. Versetzt man die gekochte Lösung erst mit etwas verdünnter Schwefelsäure und dann mit Alkohol, so wird erst Na_2SO_4 und dann die Verbindung $C_9H_6O_4 \cdot NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ gefällt (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). Die Lösung dieser Verbindung färbt sich mit Kalilauge, unter Absorption von Sauerstoff, roth, mit NH_3 zuerst roth, dann azurblau und zuletzt blutroth mit Fluorescenz. Nach LIEBERMANN und KNIETSCH kommt der Verbindung eher die Formel $C_9H_8O_4 \cdot NaHSO_3$ zu.

Aeskuletinhydrat $C_9H_6O_4 + \frac{1}{4}H_2O$. Findet sich in der Rosskastanienrinde in größerer Menge als das Aeskuletin (ROCHLEDER, *J.* 1863, 588). Löst sich in Wasser weniger als Aeskuletin und krystallisirt daraus in kleinen Körnern. Sublimirt bei 203°

und schmilzt oberhalb 250°. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 200° und bei der Krystallisation aus heisser Salzsäure oder aus absolutem, mit konc. HCl versetztem Alkohol geht es in Aeskuletin über.

Verbindungen des Aeskuletins mit MgO: SCHIFF, *B.* 13, 1951. — $\text{Pb.C}_9\text{H}_4\text{O}_4$. Citrongelber Niederschlag (SCHWARZ, ROCHLEDER; ZWENGER).

Dianiläskuletin $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2(\text{N.C}_6\text{H}_5)_2$. *B.* Aus Aeskuletin und Anilin bei 200° (SCHIFF, *B.* 4, 473; 13, 1953). — Amorphes, braunes Pulver. Löslich in Alkohol mit rother Farbe. — $(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$.

Methyläther $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4.\text{CH}_3$. a. α -Derivat. *D.* Aus (1 Mol.) Aeskuletin, (2 Mol.) KHO, (2 Mol.) CH_3J und Holzgeist (TIEMANN, WILL, *B.* 15, 2075). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser, etwas löslich in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

b. Chrysatropasäure, Scopoletin. *V.* In der Wurzel von *Scopolia japonica* (EYKMAN, *R.* 3, 171). In *Atropa Belladonna* (KUNZ, *J.* 1855, 1810; HENSCHKE, *Privatmitth.*). — *B.* Beim Kochen von Scopolin (s. d.) mit verdünnter H_2SO_4 (E.). — Feine Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 198°. Sublimirt in feinen Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, etwas leichter in CHCl_3 , sehr leicht in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in CS_2 und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Löslich in Alkalien; reagirt schwach sauer. Wird von HJ in CH_3J und Aeskuletin zerlegt (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). Reducirt, bei Siedehitze, FEBLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Dimethyläther $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$. *D.* Wie der Monomethyläther (TIEMANN, WILL). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unlöslich in kalten, verdünnten Alkalien (Unterschied und Trennung vom Monomethyläther). Löst sich bei längerem Kochen mit verdünnter Natronlauge und giebt dann mit HCl einen Niederschlag. Beim Kochen mit NaOH, CH_3J und Holzgeist entsteht der Methylester der Trimethylätheräskuletinsäure $(\text{CH}_3\text{O})_3.\text{C}_6\text{H}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2.\text{CH}_3$.

Aethyläther $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4.\text{C}_2\text{H}_5$. *D.* Man kocht 8—10 Stunden lang ein Gemisch aus 10 g Aeskuletin, 6,7 g KHO, 20 g Aethyljodid und 200 g Alkohol, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und etwas Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Hierbei geht der Diäthyläther in den Aether über. Die alkalische Lösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt (W. WILL, *B.* 16, 2107). — Krystalle. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, mäfsig in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

Diäthyläther $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *D.* Siehe den Monoäthyläther (WILL). — Silberglänzende Blättchen (aus stark verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Unlöslich in kalter, verdünnter Kalilauge; löst sich aber beim Erwärmen und wird daraus durch HCl unverändert gefällt.

Diacetyläskuletin $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_4$. *D.* Durch Behandeln von Aeskuletin mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, KNIETSCH, *B.* 13, 1591; vgl. NACHBAUER, *A.* 107, 248; SCHIFF, *A.* 161, 79). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133 bis 134° (L., K.).

Bromäskuletindiäthyläther $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrO}_4 = \text{C}_9\text{H}_8\text{BrO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *B.* Scheidet sich rasch aus beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Aeskuletindiäthyläther in CS_2 mit einer Lösung von (1 Mol.) Brom in CS_2 (W. WILL, *B.* 16, 2118). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 169°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, die Säure $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2.\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_3$.

Dibromäskuletin $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$. *B.* Beim Behandeln von Dibromäskuletin mit concentrirter Schwefelsäure (LIEBERMANN, KNIETSCH). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 233°. Etwas löslich in Wasser. Giebt, acetylirt:

Diacetyldibromäskuletin $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{Br}_2\text{O}_4$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (L., K.).

Tribromäskuletin $\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}_4$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine heisse, eisessigsaure Lösung von Aeskuletin (L., K.; LIEBERMANN, MASTBAUM, *B.* 14, 475). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 240°, unter Zersetzung. Giebt, acetylirt:

Diacetyltribromäskuletin $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{Br}_3\text{O}_4$. Lange, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180—182° (L., K.). Unlöslich in Wasser. Entsteht auch durch Bromiren von Diacetyläskuletin.

Hydräskulin. Beim Behandeln von Aeskulin mit Natriumamalgam entsteht Hydräskulin, das amorph und in Wasser äusserst leicht löslich ist. Es wird aus der wässrigen Lösung, durch absoluten Alkohol, flockig gefällt (ROCHLEDER, Z. 1868, 727). Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in Glykose und Hydräskuletin $C_9H_{14}O_8$. Dieses bildet farblose Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, sich aber leicht in warmen Alkalien mit grüner Farbe lösen. Die rothe, ammoniakalische Lösung des Hydräskuletins färbt sich bald blau und hilt dann Aeskorcein und einen farblosen, krystallisirten Körper. Behandelt man Aeskuletin mit Wasser und Natriumamalgam in einer Kohlensäureatmosphäre, so entsteht Aeskorcein $C_9H_8O_4$ (ROCHLEDER, Z. 1867, 532). Dieses ist pulverig, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren schwer löslich oder unlöslich; nur in Alkalien löst es sich mit grüner Farbe, die an der Luft bald in roth übergeht. Mit NH_3 in Berührung, oxydirt es sich zu Aeskorcein.

Paraäskuletin $C_9H_8O_4$ (oder richtiger $C_9H_8O_4?$) + $2\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Aeskuletin mit $NaHSO_3$ (ROCHLEDER, J. 1863, 589). — *D.* Man kocht Aeskuletin mit einer Lösung von $NaHSO_3$ und setzt dann etwas verdünnte Schwefelsäure und hierauf Alkohol hinzu. Dadurch wird zunächst Na_2SO_4 und dann die Verbindung $C_9H_8O_4 \cdot NaHSO_3$ gefällt. Durch Zerlegen derselben mit H_2SO_4 erhält man das freie Paraäskuletin. — Undeutliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, leichter in Alkohol. Sehr wenig löslich in Holzgeist, fast gar nicht in Aceton und $CHCl_3$; löslich in Eisessig (SCHIFF, A. 161, 84). Wirkt stark reducirend in alkalischer Lösung; reducirt aus FEHLING'scher Lösung bei 50—70° metallisches Kupfer; reducirt Indigo schon in der Kälte. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Aeskuletinanilid. Löst sich in NH_3 mit rother Farbe; die Lösung wird rasch azurblau. Ueber Schwefelsäure wird die Lösung roth, ebenso beim Zusatz von Säuren. Sie hält dann Aeskorcein $C_9H_7NO_5$ (ROCHLEDER, Z. 1867, 531). — $C_9H_8O_4 \cdot NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. Die Lösung derselben färbt sich mit Kalilauge, unter Absorption von Sauerstoff, roth. Mit NH_3 entsteht erst eine rothe und dann blaue Lösung (Verhalten des gebildeten blauen Farbstoffes: LIEBERMANN, MASTBAUM, B. 14, 477). Nach LIEBERMANN und KNIETSCH kommt der Verbindung die Formel $C_9H_8O_4 \cdot NaHSO_3$ zu.

6. Agoniadin $C_{10}H_{14}O_6$. *V.* In der Agoniarinde (von *Plumeria lanceifolia*, Brasilien) (PECKOLT, Z. 1870, 371). — Nadeln. Schmeckt sehr bitter. Kaum löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkalien, in CS_2 und in heissem Alkohol; löslich in heissem Wasser. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird ein Zucker abgetrennt.

7. Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot C_{14}H_{21}O_{10}$. *V.* In den bitteren Mandeln (ROBIQUET, BOUTRON, A. ch. [2] 44, 352). In den Blättern, Blüten und der Rinde von *Prunus Padus* (RIEGL, A. 48, 361); in den jungen Trieben u. s. w. von *Pyrus Malus*, *Sorbus aucuparia* u. a. Pflanzen (WICKE, A. 49, 79; 81, 241); ist auch in den süßen Mandeln in kleiner Menge enthalten, ferner in Kernen der Aepfel, Birnen, Pfirsiche u. s. w. (HENSCHEN, J. 1872, 799). Die Kirschenkerne halten 0,82%, die Pflaumenkerne 0,96%, die Apfelkerne 0,6% und die Pfirsichkerne 2,35% Amygdalin (LEHMANN, J. 1874, 887). Vorkommen und Verbreitung des Amygdalins in den Drupaceen und Pomaceen: LEHMANN, J. 1885, 1799. — *D.* 1 Thl. bittere Mandeln werden durch wiederholtes Pressen möglichst vom fetten Oele befreit und dann erst mit 2 Thln. und hier noch einmal mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge filtrirt man, nach dem Erkalten, ab und destillirt den Alkohol ab. Den Retortenrückstand colirt man und lässt ihn 24 Stunden stehen, worauf man das ausgeschiedene Amygdalin mit kaltem Alkohol anrührt und dann auspresst. Das Auspressen, nach dem Anrühren mit neuen Mengen Alkohol, wird wiederholt und das Amygdalin endlich aus heissem Alkohol unkrystallisirt. Die abgepressten Flüssigkeiten enthalten noch etwas Amygdalin, das man übrigens am besten zur Darstellung von Bittermandelölwasser verwendet (BETTE, A. 31, 211). — LIEBIG und WÖHLER (A. 24, 46) empfehlen, den alkoholischen Auszug der bitteren Mandeln abzudestilliren und den Rückstand mit Wasser und Hefe zu versetzen. Der in Lösung gegangene Zucker wird dadurch entfernt. Man filtrirt, verdunstet zu Syrup und giebt Alkohol hinzu, wodurch Amygdalin niederfällt, das man nur aus Alkohol unzuokrystallisiren braucht. Ausbeute: $2\frac{1}{2}\%$ Amygdalin. — Rhombische Säulen (aus Wasser) (KEFERSTEIN, J. 1856, 679). Unlöslich in Aether, löslich in 12 Thln. Wasser von 8—12°, in jedem Verhältniss in siedendem; löslich bei 8—12° in 904 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,819) und in 148 Thln. (spec. Gew. = 0,939); löst sich bei Siedehitze in 11 Thln. Alkohol (0,819) und in 12 Thln. Alkohol (0,939) (WITTSTEIN, J. 1864, 591). Linksdrehend. Verliert bei 120° alles Krystallwasser und schmilzt dann bei 200°; die geschmolzene

Masse erstarrt amorph, glasig und schmilzt dann wieder bei 125—130° (WÖHLER, *J.* 41, 155). Zerfällt, mit einer kleinen Menge Emulsin (wässriger Auszug von süßen Mandeln) in Berührung, in Benzaldehyd, Blausäure und Glykose. Dieselbe Zerlegung erleidet Amygdalin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (LUDWIG, *J.* 1855, 699; 1856, 679). Wird durch Hefenenzyme in Glykose und Mandelnitrilglykosid gespalten. Ein Gemenge von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wirkt heftig auf Amygdalin ein und erzeugt CO₂, NH₃, Ameisensäure und Bittermandelöl. Mit Kaliumpermanganatlösung entstehen cyansaures und benzoësaures Kalium. Zerfällt, beim Kochen mit Kali oder Baryt, in NH₃ und Amygdalinsäure C₂₀H₂₈O₁₃; konzentrierte Salzsäure bewirkt Spaltung in Mandelsäure, Glykose und NH₄Cl. Beim Erwärmen von Amygdalin mit PCl₅ werden HCl, CNCl und Benzylidenchlorid C₆H₅.CHCl₂, aber kein Benzoylchlorid gebildet (SCHIFF, *A.* 154, 340). Mit Zink und Salzsäure entsteht aus Amygdalin oder Kirschlorbeerwasser Phenyläthylamin C₈H₉.C₂H₅.NH₂ (FILETI, *B.* 12, 297). Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Blausäure nur Methylamin, aber kein Phenyläthylamin liefert, so folgt daraus, dass im Kirschlorbeerwasser (und also auch Bittermandelwasser) sich eine Verbindung von Bittermandelöl mit Blausäure befindet. Amygdalin ist nicht giftig; Hunde erkrankten vorübergehend erst beim Eingeben von 3—5 g Amygdalin (WÖHLER, FRIEDRICH, *A.* 65, 337). Wird aber dem Thiere, nach dem Amygdalin, noch Emulsin eingegeben, so tritt der Tod ein. Nach MORICOLA und OSSI (*J.* 1876, 845) soll Amygdalin, auch bei Abwesenheit von Emulsin, namentlich bei Pflanzenfressern giftig wirken.

Amorphes Amygdalin. *V.* In der Rinde von *Prunus Padus* und in den Kirschlorbeerblättern (WINCKLER, *Berz. Jahresb.* 20, 428). — Gummähulich; giebt mit Emulsin Bittermandelöl und mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Benzaldehyd, aber keine Blausäure. Liefert mit Baryt Amygdalinsäure (NEUMANN, *Berz. Jahresb.* 23, 503; SIMON, *J.* 31, 263). Amorphes Amygdalin ist auch in der Faulbaumrinde enthalten (LEHMANN, *J.* 1874, 887). Es wird von Emulsin schwerer zerlegt als krystallisirtes Amygdalin; mit Baryt liefert es nur halb so viel NH₃ als dieses (LEHMANN).

Heptaethylamygdalin C₃₃H₄₁NO₁₈ = C₂₀H₂₀(C₅H₃O)₇NO₁₁. *D.* Durch Kochen von Amygdalin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 154, 338). — Lange, seidglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Beim Erwärmen von Amygdalin mit Benzoylchlorid auf 70—80° entsteht ein Gemenge von Di- und Tribenzoylamygdalin (SCHIFF).

Amygdalinsäure C₂₀H₂₆O₁₂ s. Bd. II, S. 2108.

Mandelnitrilglykosid, Amygdonitrilglykosid C₁₄H₁₇NO₆ = C₆H₅.CH(CN).O.CH.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH₂.OH. *B.* Bei 7tägigem Stehen, bei 35°, unter

häufigem Umschütteln, von 10 g gepulvertem Amygdalin mit 90 cem einer [durch 20stündiges Auslaugen bei 35° von 1 Thl. gewaschener und getrockneter Brauereihefe mit 20 Thln. Wasser dargestellten] Lösung und 0,8 Thln. Toluol (E. FISCHER, *B.* 28, 1509). Man versetzt mit dem doppelten Volumen Alkohol, erwärmt mit Thierkohle auf 50° und dampft die filtrirte Lösung im Vakuum ein. Der zurückbleibende Syrup wird mit Essigäther extrahirt. — Feine Nadeln (aus heissem CHCl₃). Schmilzt gegen 147—149°. Für die wässrige Lösung (von 9%) ist [α]_D = 26,85° bei 20°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Löslich in 20 Thln. heissem Essigäther und in ea. 200 Thln. warmem CHCl₃. Schmeckt bitter. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Emulsin in Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker gespalten.

8. Antiarin C₂₇H₄₂O₁₀ + 4 H₂O. *V.* Im Milchsaft von *Antiaris toxicaria* *Lechen*. (Upas Antiar). Dient den Bewohnern des indischen Archipels zum Vergiften der Pfeile. — *D.* Man schüttelt den Milchsaft sechsmal mit 1/4 des Vol. Aethers aus, gießt den Aether ab und fällt aus dem Rückstande, durch das gleiche Volumen Alkohol (von 95%), Salpeter. Das Filtrat wird abdestillirt und aus dem Rückstande, durch Alkohol, noch KNO₃ entfernt. Das Filtrat davon engt man ein und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um (KILIANI, *Privatmitth.*; vgl. MULDER, *A.* 28, 304; LUDWIG, DE VRY, *Z.* 1869, 351). — Blätter und auch Tafeln (aus Wasser). Erweicht bei 220° und schmilzt gegen 225°. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in Antiarigenin und Antiarose.

Antiarigenin C₂₁H₃₀O₅ (bei 105°). *B.* Bei 1 1/2 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Antiarin mit 8 Thln. Alkohol (von 50%) und 2 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,19) (KILIANI). C₂₇H₄₂O₁₀ = C₂₁H₃₀O₅ + C₆H₁₂O₆ (Antiarose). Man lässt 3 Tage kalt stehen und befördert das Krystallisiren durch Reiben der Glaswände. — Glänzende Nadeln (aus Holzgeist). Wird bei 170° intensiv gelb und schmilzt gegen 180°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (von 95%).

9. Aphrodäscin $C_{55}H_{89}O_{23}$. *V.* In den reifen Samen der Rosskastanien an Basen gebunden (ROCHLEDER, *J.* 1862, 491). Wird aus den Samen durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. — Amorphes Pulver, dessen Staub heftiges Niesen erregt. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Ameisensäure und Buttersäure. $C_{55}H_{89}O_{23} + 3H_2O = 2C_{24}H_{40}O_{12} + C_4H_8O_2$. — $Ba(C_{52}H_{81}O_{23})_2$ und $Ba(C_{52}H_{81}O_{23})_2 + 5H_2O$. Schwer löslich.

10 Apin $C_{27}H_{49}O_{16}$. *V.* In dem vor der Blüthe gesammelten Petersilienkraute (Apium petroselinum) (BRACONNOT, *A.* 48, 349; PLANTA, WALLACE, *A.* 74, 262). — *D.* Man kocht Petersilienkraut wiederholt mit Wasser aus. Beim Erkalten des colirten Auszuges scheidet sich eine grüne Gallerte aus, die man trocknet und mit Alkohol extrahirt. Der heifs filtrirte, alkoholische Auszug wird in Wasser gegossen und der Niederschlag in gleicher Weise noch einige Male in heissem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Er wird dann in Alkohol gelöst, die Lösung stark concentrirt und beim Erkalten umgerührt. Man filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, ehe die Ausscheidung von Gallerte erfolgt. Die Krystalle wäscht man mit heissem Wasser (LANDENBORN, *B.* 9, 1123). — Nadeln. Schmelzpunkt: 228° (GERICHTEN, *B.* 9, 1124). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und noch leichter in Alkohol, unlöslich in Aether. Scheidet sich aus wässriger oder alkoholischer Lösung, bei ruhigem Erkalten, als dicke Gallerte ab. Löslich in Alkalien mit hellgelber Farbe. Stark rechtsdrehend in schwach alkalischer Lösung; $[\alpha]_D^{20} = +173^{\circ}$. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe, mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Wird nicht von Bleizucker, aber von Bleiessig gelb gefällt. Wird von Chromsäuremischung, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,04), in Glykose und Apigenin. $C_{27}H_{49}O_{16} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$.

Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$. *B.* S. oben (GERICHTEN, *B.* 9, 1124). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen und unter theilweiser Zersetzung, bei 292 bis 295° . Leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser, unlöslich in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, Protocatechusäure, etwas Ameisensäure, Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure.

11. Arbutin $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* In den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) (KAWALIER, *A.* 84, 356) und des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*) (ZWENGER, HIMMELMANN, *A.* 129, 205). In den Preiselbeeren (*Vaccinium Vitis Idaea*) (CLAASSEN, *J.* 1870, 877; 1885, 1761). — *D.* Man kocht die Blätter der Bärentraube mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleiessig und filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S und dampft ein. — Lange, seidglänzende Nadeln. Schmelzpt.: $165-166^{\circ}$ (SCHIFF, *A.* 206, 165); 170° (Z., H.). Entwässertes Arbutin schmilzt bei $144-146^{\circ}$; die erstarrte Substanz schmilzt beim Erhitzen erst bei 162° . Verliert bei 100° das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether (STRECKER, *A.* 107, 229). Schmeckt bitter. Entwickelt bei $140-160^{\circ}$ Hydrochinon und hinterlässt Glykosan (HABERMANN, *M.* 4, 774). Zerfällt, beim Behandeln mit Emulsion oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Hydrochinon. $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_8O_2$. Liefert, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Chinon und Ameisensäure. Chlor, in wässriger Arbutinlösung geleitet, erzeugt Di- und Trichlorchinon (STRECKER, *A.* 118, 295). Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Giebt, mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, eine blaue Färbung (SCHIFF, *A.* 154, 246).

Pentacetylarbutin $C_{22}H_{36}O_{12} = C_{12}H_{11}(C_5H_9O)_5O_7$. *D.* Durch Erhitzen von Arbutin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heissem Alkohol.

Pentabenzoylarbutin $C_{47}H_{36}O_{12} = C_{12}H_{11}(C_7H_5O)_5O_7$. *D.* Aus Arbutin, Benzoylchlorid (SCHIFF) und Natronlauge (KUENY, *H.* 14, 369). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: $159-165^{\circ}$ (K.). Wenig löslich in kochendem Alkohol.

Dinitroarbutin $C_{17}H_{14}(NO_2)_2O_7 + 2H_2O$. *D.* Durch Eintragen von Arbutin in, durch Eis gekühlte, concentrirte Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Alkohol (STRECKER, *A.* 118, 292; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 343). — Goldgelbe, dünne Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, unter Abscheidung von Dinitrohydrochinon.

Pentacetyldinitroarbutin $C_{22}H_{14}N_2O_{16} = C_{12}H_9(NO_2)_2(C_5H_9O)_5O_7$. *D.* Durch Auflösen von Pentacetylarbutin in concentrirter Salpetersäure oder besser durch Kochen von Dinitroarbutin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol).

Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge, schon in der Kälte, zerlegt.

Diarbutin $C_{25}H_{32}O_{14}$ (?). *B.* Beim Eintragen* von Ag_2CO_3 oder Ag_2O in eine 50–60° warme Lösung von Arbutin (SCHIFF, *A.* 154, 244). — Gelber Syrup, der nach längerem Stehen theilweise undeutlich krystallisirt. Aeußerst löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in krystallinischen Flocken fällbar. Schmeckt nicht bitter. Wird durch Zn und H_2SO_4 wieder in Arbutin umgewandelt.

Methylarbutin $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O$. *V.* Findet sich, neben Arbutin, in den Blättern der Bärentranbe (ILLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 334; SCHIFF, *A.* 206, 159). — *B.* Aus Arbutin mit Methyljodid und Kali (SCHIFF, *B.* 15, 1841; MICHAEL, *Am.* 6, 337). — Lange, seideglänzende Nadeln. Krystallisirt auch wasserfrei in kugelförmigen Aggregaten kleiner Blättchen. Schmelzp.: 175–176°. Sehr leicht löslich in Holzgeist und Weingeist, sehr wenig in Aether; ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr reichlich in heissem. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Linksdrehend. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Hydrochinonmethyläther. $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH).OCH_3$.

Durch Stehenlassen einer Lösung von Hydrochinonmethylätherkali in absolutem Alkohol mit Acetochlorhydrase erhielt MICHAEL (*Am.* 5, 177) ein Methylarbutin $C_{13}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, das aus Wasser in seideglänzenden, bitterschmeckenden Nadelbüscheln krystallisirt und bei 168–169° schmolz. Es löste sich leicht in Wasser und Alkohol und gar nicht in Aether. Es reducirte nicht FELLING'sche Lösung und wurde durch Eisenchlorid nicht gebläut. Verdünnte Mineralsäuren und ebenso Emulsion spalteten es, beim Erwärmen, in Glykose und Hydrochinonmethyläther.

Benzylarbutin $C_{19}H_{26}O_7 + H_2O = C_{12}H_{15}O_7 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O$. *D.* Aus 5 Thln. Arbutin, 1 Thl. KOH, 2,16 Thln. Benzylbromid und Alkohol (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 366). Die vom KBr abfiltrirte Lösung wird mit CO_2 behandelt, die wieder filtrirte Lösung verdunstet und der Rückstand aus Wasser unkrystallisirt. — Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 161°. 1 Thl. löst sich bei 23° in 530 Thln. Wasser; viel leichter löslich in kochendem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Hydrochinonbenzyläther und Glykose.

Benzylnitroarbutin $C_{19}H_{21}NO_9 + H_2O = C_{12}H_{14}(NO_2)O_7 \cdot C_6H_5 + H_2O$. *D.* Man trägt Benzylarbutin allmählich in abgekühlte, farblose, concentrirte Salpetersäure ein, wäscht die nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und krystallisirt sie wiederholt aus essigsäurehaltigem Wasser um (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 370). — Hellgelbe, kleine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 142–143°. In kaltem Wasser weniger löslich als Benzylarbutin. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Glykose und Nitrohydrochinonbenzyläther verwandelt.

12. Argyræscin $C_{27}H_{42}O_{12}$ (bei 30°). *V.* In kleiner Menge, zumeist an Basen gebunden, in den Cotyledonen der reifen Samen von *Aesculus Hippocastanum* (ROCHLEDER, *J.* 1862, 489; 1867, 751). — Mikroskopische, sechsseitige Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure und noch leichter in Alkalien. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, schleimig, amorph gefällt. Wird von verdünnter Salzsäure in Argyræscetin und Zucker zerlegt. $C_{27}H_{42}O_{12} = C_{21}H_{30}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen Aescinsäure und Propionsäure. $C_{27}H_{42}O_{12} + 2H_2O = C_{24}H_{40}O_{12} + C_3H_6O_2$.

Argyræscetin $C_{21}H_{30}O_6$. *B.* Siehe Argyræscin. — Amorph, kreideähnlich. Löslich in Säuren, unlöslich in Wasser.

13. Asebofusicin $C_{18}H_{18}O_8$. *V.* In den Blättern von *Andromeda japonica* (EYKMAN, *R.* 2, 201). — Rothbraun. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol, Essigsäure und Alkalien. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure wird violettes Asebofusicin gebildet.

Asebotin $C_{24}H_{28}O_{12}$. *V.* In den Blättern von *Andromeda japonica* Thunb. (EYKMAN, *R.* 2, 99). — Nadeln. Schmelzp.: 147,5°; spec. Gew. = 1,356 bei 16°. Wenig löslich in kaltem Wasser, absolutem Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligoïn, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Schmeckt bitter. Nicht giftig. Wird von Bleiessig, nicht aber von Bleizucker, gefällt. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Spaltet sich, beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und

Asebogenin $C_{18}H_{18}O_7 = C_{24}H_{28}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6$. Feine Nadeln (E.). Sehr wenig, löslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Wird durch Bleiessig gefällt.

14. Atractylin, Atractylsäure s. Bd. II, S. 2109.

15. Boldoglykosid $C_{80}H_{52}O_8$. V. In den Blättern von *Boldoa fragrans* (CHAPOTEAUT *Bl.* 42, 291). — D. Man kocht die Blätter mit Alkohol aus, verdunstet den alkoholischen Auszug, säuert den Rückstand an und schüttelt mit Aether aus. — Zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, in CH_3Cl , Glykose und einen Syrup $C_{19}H_{28}O_3$, der sich nicht in Wasser löst.

16. Bryonin $C_{48}H_{80}O_{19}$. V. In der Wurzel von *Bryonia alba* (WALZ, *J.* 1858, 521). Kann der Wurzel durch Alkohol entzogen werden. — Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker, Bryoretin $C_{21}H_{35}O_7$ (?) und Hydrobryotin $C_{21}H_{37}O_8$ (?). $C_{48}H_{80}O_{19} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{35}O_7 + C_{21}H_{37}O_8$. Bryoretin ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Aether; Hydrobryotin löst sich in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether.

Reaktionen des Bryonins: JOHANNSON, *Fr.* 24, 157.

Nach MASSON (*Bl.* [3] 9, 1054) ist Bryonin $C_{34}H_{48}O_9$ amorph, sehr bitter, unlöslich in Aether und $CHCl_3$, löslich in Wasser und Alkohol. $\alpha_D = 41,25^\circ$. Die Alkalisalze sind unlöslich in Alkalilauge. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 zerfällt Bryonin in Glykose und amorphes, rechtsdrehendes Bryogenin $C_{28}H_{38}O_4$. Die Bryoniawurzel enthält außerdem rothes, amorphes, in Wasser unlösliches Bryoresin $C_{37}H_{68}O_{18}$ (M.).

17. Caïncin, Caïncasäure $C_{40}H_{64}O_{18}$. V. In der Wurzelrinde von *Chiococca racemosa* (HLASWETZ, ROCHLEDER, *J.* 1850, 387). — D. Die Wurzelrinde wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt. Der erste Niederschlag hält Gerbsäure und etwas Caïncin, die größere Menge von Letzterem findet sich aber im zweiten Niederschlage. — Kleine, glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Löslich in 600 Thln. Wasser, ebenso schwer löslich in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol (PELLETIER, CAVENTOU, FRANÇOIS, *Berz. Jahresb.* 11, 223). Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, in Caïncetin und einen Zucker, der verschieden von Glykose ist (ROCHLEDER, *J.* 1862, 488). $C_{40}H_{64}O_{18} + 3H_2O = C_{32}H_{54}O_8 + 3C_6H_{12}O_6$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 538). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht ein Körper $C_{36}H_{58}O_{15}$. — Der durch Bleizucker in Caïncinlösung hervorbrachte Niederschlag scheint $Pb_2.C_{40}H_{60}O_{18}$, jener durch Bleiessig $4PbO.C_{40}H_{64}O_{18}$ zu sein (H., R.).

Caïncetin $C_{22}H_{34}O_9$. B. S. oben. — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol) (ROCHLEDER, *J.* 1862, 488). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, als durchsichtige Gallerte ausgeschieden. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Buttersäure und Caïncigenin. $C_{22}H_{34}O_9 + 3H_2O = 2C_4H_8O_2 + C_{14}H_{24}O_2$. — Das Caïncigenin ist dem Aescigenin homolog und gleicht diesem vollkommen.

Verbindung $C_{36}H_{58}O_{15}$. B. Beim Behandeln einer Lösung von Caïncin in wässrigem Alkohol mit Natriumamalgam (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 538). $C_{40}H_{64}O_{18} + H_4 = C_{36}H_{58}O_{15} + C_4H_8O_2$ (Buttersäure) + H_2O . — Krystallinisch; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, unter Abscheidung eines Körpers $C_{18}H_{28}O_2$, der sich in Aether viel leichter löst, als in Alkohol. $C_{36}H_{58}O_{15} + 3H_2O = C_{18}H_{28}O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Zucker) + $2C_6H_{12}O_6$.

18. Camellin $C_{53}H_{84}O_{19}$. V. Im Samen von *Camellia japonica* (KATZUJAMA, *J.* 1878, 977). — Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Zucker.

19. Cerberin $C_{27}H_{40}O_8$. V. In den Samen von *Cerbera Odollam Gaertn.* (ΠΛΥΘΕ, *R.* 12, 26). Wird aus den entfetteten Samen durch Alkohol ausgezogen. — Krystalle (aus Aether). Schmilzt, unter beginnender Zersetzung, bei $191-192^\circ$. Sehr schwer löslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn. Löslich in 8,8 Thln. $CHCl_3$ und in 12,4 Thln. Alkohol (von 90 %). Linksdrehend. Zerfällt, beim Erhitzen (in alkoholischer Lösung) mit Schwefelsäure, in Glykose und

Cerbertin $C_{19}H_{26}O_4$ (citronengelbes, amorphes Pulver; Schmelzp.: $85,5^\circ$; inaktiv; unlöslich in Ligroïn).

20. Cerebroside. Finden sich an phosphorhaltige Substanzen gebunden in der Gehirnsubstanz, im Protagon und in Eiterarten. Beim Erwärmen dieser Verbindungen mit

Baryt (gelöst in Holzgeist) werden die Cerebroside abgespalten. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 werden aus den Cerebroside Zuckerarten und NH_3 abgeschieden. Sie verbinden sich mit Baryt.

Cerebrin, Phrenosin $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$ (?). *V.* In der Gehirnschubstanz (THUIDIUM, *J. pr.* [2] 25, 19). — *B.* Entsteht, neben Kerasin und Enkephalin, bei Erhitzen von Gehirnschubstanz (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 318) oder Protagon (KOSSEL, FREYTAG, *H.* 17, 441) mit Barytlösung. — *D.* Man erwärmt eine Lösung von Protagon in Holzgeist mit einer Lösung von Barythydrat in Holzgeist, einige Minuten lang, filtrirt dann ab, wäscht den Niederschlag mit ätzbarythaltigem Holzgeist und zerlegt ihn dann, unter Wasser, durch CO_2 . Das Gemenge von $BaCO_3$, Cerebrin u. s. w. wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und mit absol. Alkohol bei 50° digerirt. Aus der Lösung krystallisirt, beim Verdunsten, zunächst Cerebrin (KOSSEL, FREYTAG). — Scheidet sich aus der konzentrirten, heißen Lösung in kleinen, durchsichtigen Kügelchen ab. Schmelzpt.: $170-176^\circ$. Liefert, in Gegenwart von Benzol, mit Brom ein rechtsdrehendes Derivat $C_{70}H_{137}Br_3N_2O_{13}$ (K., FR.). Beim Kochen mit verd. HNO_3 entstehen Neo-Stearinsäure, Schleimsäure, Phrenylin u. a. Körper (THUIDIUM, *J. pr.* [2] 53, 82). Zerfällt, bei 24stündigem Erhitzen mit 11 Thln. verdünnter Schwefelsäure (von 2%) auf 130° , in Galaktose, Neurostearinsäure und Sphingosin. Behandelt man Cerebrin nur kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Phrenosinhydrat $C_{41}H_{81}NO_9$ (?). Bei weiterer Einwirkung der Säure zerfällt Cerebrin in Aesthesin und Galaktose. Beim Erhitzen von Cerebrin mit Barythydrat auf $100-120^\circ$ entstehen Psychosin und Stearinsäure. Diese Spaltung erfolgt auch beim Erhitzen von Phrenosin mit Alkohol und Schwefelsäure.

Sphingosin $C_{17}H_{35}NO_5$. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phrenosin mit 11 Thln. 3procentiger Schwefelsäure auf 130° . Die Behandlung des Phrenosin mit immer neuen Mengen Schwefelsäure wird so oft wiederholt, als Galaktose abgespalten wird. Dann löst man den unlöslichen Antheil in heißem Weingeist, verdampft die Lösung zur Trockne und entzieht dem Rückstande, durch Aether, Stearinsäure. Das ungelöst bleibende Sphingosinsulfat lässt man im Wasser aufquellen und erwärmt es dann mit Kalilauge. Es scheidet sich die freie Base ab, die man in Aether löst (THUIDIUM). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz von etwas Zucker oder Galaktose, purpurn. Die Salze lösen sich in Wasser und noch leichter in säurehaltigem Wasser. Verbindet sich, bei Abwesenheit von Wasser, mit Kali. — $C_{17}H_{35}NO_2 \cdot HCl$. Speerförmige Nadeln. Etwas löslich in Alkohol, in warmem Wasser mehr als in kaltem. Ist bei 0° sehr wenig löslich in Wasser. — $(C_{17}H_{35}NO_2)_2 \cdot H_2SO_4$.

Psychosin $C_{23}H_{45}NO_7$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phrenosin mit 1 Thl. Wasser und 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat auf 120° (THUIDIUM). Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2 , dampft ein und zieht das Psychosin durch kalten Alkohol aus. Man reinigt es durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Alkali. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Phrenosin mit Schwefelsäure, so entstehen Stearinsäureäthylester und Psychosin. — Stärkemehlartig. Löslich in verdünnten Säuren; die Lösungen werden durch überschüssige Säure (HCl , HNO_3) vollständig ausgefällt. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen purpurfarbig. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° , in Galaktose und Sphingosin.

Aesthesin $C_{35}H_{69}NO_3$. *B.* Nach der ersten Hydratation wird aus Phrenosin Galaktose abgespalten, und es entsteht Aesthesin (THUIDIUM). — Sechsheitige Tafeln. Löslich in Aether. Färbt sich, beim Erwärmen mit Vitriolöl und etwas Zucker, purpurn.

Kerasin, Homocerebrin $C_{70}H_{136}N_2O_{12}$ (?). *B.* Entsteht, in vormal geringer Menge als Cerebrin, beim Erhitzen von Ochsenhirn mit Barytlösung (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 333; KOSSEL, FREYTAG, *H.* 17, 443). Vgl. Phrenosin. Ist in absolutem Alkohol viel löslicher als Cerebrin und findet sich daher in den alkoholischen Lösungen von der Darstellung des Cerebrins. Von einer Beimengung an Enkephalin befreit man es durch Umkrystallisiren aus Aceton. — Scheidet sich bei langsamem Verdunsten der Lösungen in äußerst feinen, nadelförmigen Gebilden aus. Aus der gesättigten, heißen, alkoholischen Lösung fällt es, beim Erkalten, in äußerst feinen, büschelförmig angeordneten Nadeln aus, welche die Flüssigkeit zur Gallerte oder zum festen Kuchen gestehen machen. Schmilzt im Reagenzglase unzersetzt; bei langsamem Erhitzen schmilzt es bei 155° zum braunen Syrup. Quillt in heißem Wasser auf; löst sich in heißem Aether und in allen Lösungsmitteln des Cerebrins. Reagirt neutral. Indifferent. Verhält sich gegen Wasser, Alkalien und Säuren wie Cerebrin. Beim Kochen mit verd. HNO_3 werden 3 Mol. Stearinsäure abgespalten.

Enkephalin $C_{102}H_{206}N_4O_{19}$ (?). *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Kochen von Ochsenhirn mit Barytlösung (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 337). — *D.* Siehe Homocerebrin. —

Scheidet sich, bei langsamem Verdunsten der Lösungen, in leicht gekrümmten Blättchen aus. Fällt aus heissen Acetonlösungen in körnigen Massen nieder. Die alkoholische Lösung bildet eine Gallerte. Quillt in heissem Wasser auf und bildet einen Kleister (Cerebrin und Homocerebrin bilden mit heissem Wasser keinen Kleister). Zersetzt sich von 125° an und bildet bei 150° eine braune Flüssigkeit.

Ist vielleicht ein Zersetzungsprodukt des Cerebrins oder Homocerebrins (PARCUS).

21. Chinovin $C_{30}H_{48}O_8$ oder $C_{38}H_{62}O_{11}$ (?). a. α -Chinovin. *V.* In der falschen Chinarrinde (von China nova s. surinamensis (PELLETIER, CAVENTOU), auch in den echten Chinarrinden (WINCKLER, *A.* 17, 161; 40, 323). In allen Theilen der auf Java kultivirten China Calisaya, am meisten in den holzigen Theilen der Wurzeln (2,6 %), im Holze des Stammes (1,8 %) und in der Wurzelrinde (1,1 %) (DE VRIJ, *J.* 1859, 578). In der Tormentillwurzel, insofern aus derselben Chinovasäure und Zucker erhalten werden können (REMBOLD, *A.* 145, 9). — *D.* Man kocht die Rinde von China nova mit Kalkmilch aus und fällt die Lösung mit HCl. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Kalkmilch und Fällen mit HCl und dann durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt (SCHNEIDERMAN, *A.* 45, 278; HLASIWETZ, *A.* 79, 145; LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16, 928). — Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in heissem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und absolutem Aether, leichter in verdünntem Alkohol und daraus durch Wasser in glitzernden Schüppchen fällbar. Krystallisirt, aus stärkerem Alkohol, in sehr kleinen Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol von 98°, scheidet sich aber, beim Verdunsten dieser Lösung über H_2SO_4 , gummiartig ab. Löslich in NH_3 , wässrigen Alkalien, Kalk- und Barytwasser. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +56,6^\circ$ (L., G.); $59,1^\circ$ (OUDEMANS, *R.* 2, 162). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Gährt nicht mit Hefe. Löst sich in Vitriolöl mit orange-gelber Farbe unter Entwicklung von CO . Geht bei 160–180° in $C_{30}H_{46}O_7$ über. Zerfällt, beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung, in Chinovasäure und Chinovoseäthyläther (GILM, HLASIWETZ, *A.* 111, 183). Verbindet sich mit Basen. — PbO . $C_{30}H_{48}O_8$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Chinovinlösung mit alkoholischem Bleiacetat (SCHNEIDERMAN). — $4C_{30}H_{48}O_8 \cdot 3CuO$. Hellblauer Niederschlag (SCHNEIDERMAN).

b. β -Chinovin. *V.* Findet sich nur in den Cuprearinden (von Remijiaarten) (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16, 928). — *D.* Man verarbeitet die Rinde wie bei der Darstellung der Alkalöide aus Chinarrinde und trennt das Chinovin von den Alkaloiden durch HCl. Das rohe Chinovin wird mit Kalkmilch digerirt, die Lösung durch HCl gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und, in der Wärme, mit conc. NH_3 versetzt. Das ausfallende Chinovinammoniak wird abgepresst, durch Essigsäure zerlegt und das freie Chinovin abermals in das Ammoniaksalz übergeführt, welches man wieder durch Essigsäure zerlegt. Man löst nun das Chinovin in Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung (L., G.). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 235°. Unlöslich in absolutem Aether und Essigäther. Löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol; die Lösung scheidet nach 24 Stunden eine Verbindung von Chinovin und Alkohol in Krystallen ab, so dass die Lösung nur noch 2,7 % Chinovin gelöst enthält. Rechtsdrehend; für eine 2,7procentige Lösung in absolutem Alkohol ist $\alpha = +27,9^\circ$. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die an der Luft kirschroth wird. Verhält sich im Allgemeinen wie α -Chinovin und giebt auch dieselben Spaltungsprodukte.

Verbindung $C_{38}H_{62}O_{11} + 5C_2H_6O$. *D.* Man verdunstet die Lösung von 1 Thl. β -Chinovin in 25 Thln. absoluten Alkohols über H_2SO_4 (L., G.). — Große, glasglänzende Prismen, die an der Luft äusserst rasch verwittern.

Chinovoseäthyläther, Aethylchinovosid, Chinovit $C_8H_{16}O_6 = C_6H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Chinovin mit Alkohol und Salzsäuregas (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16, 934). $C_{30}H_{48}O_8 + C_2H_6O = C_{24}H_{38}O_4$ (Chinovasäure) + $C_6H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$. — Die Lösungen des Chinovits trocknen im Exsiccator zu einem höchst hygroscopischen Glase ein. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt bei 300° (LIEBERMANN, *B.* 17, 873). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +78,1^\circ$ (L., F.); $60,5^\circ$ (OUDEMANS, *B.* 2, 170). Löst sich in absolutem Aether. Schmeckt süß und hinterher stark bitter. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in Chinovose und Alkohol. Liefert mit HNO_3 viel Oxalsäure.

Aethylchinovosediacetat $C_{12}H_{20}O_7 = C_2H_5O \cdot C_6H_9O_5 (C_2H_5O_2)_2$. *B.* Bei 3 stündigem Erhitzen von 3 Thln. Chinovit mit 4 Thln. Natriumacetat und 8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160° (LIEBERMANN, *B.* 17, 873). — Kleine Nadeln. Schmelzpt.: 46–47°; Siedep.: 303°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Ligroin.

Triphenylcarbaminchinovit $C_{29}H_{51}N_3O_8 = C_6H_5O \cdot C_6H_5O (O.CO.NH.C_6H_5)_3$. *B.* Aus Chinovit und $C_6H_5 \cdot N.CO$ (TESMER, *B.* 18, 971, 2606). — Flocken. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol.

Chinovose $C_6H_{10}O_5 = CH_3.CH.OH)_4.CHO$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl. Chinovit mit 3 Thln. Schwefelsäure (von 3%) (L. FISCHER, LIEBERMANN, *B.* 26, 2418). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser und in absol. Alkohol, sehr schwer in absol. Aether. Bei der Destillation mit HCl (von 12%) entsteht *o*-Methylturol. Bräunt sich mit Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

22. Chiratin $C_{26}H_{48}O_{16}$. *V.* In den Stengeln von *Ophelia chirata* (HÖNN, *J.* 1869, 771). — *D.* Man kocht die Stengel mit Alkohol (von 60%) aus, destillirt den Alkohol ab und verdampft die Lösung mit $PbCO_3$ zur Trockue. Den Rückstand kocht man mit Wasser. Dadurch geht Opheliasäure in Lösung, während Chiratin zurückbleibt, das man in verdünntem Alkohol löst. — Dunkelgelbe, harzige Tropfen, die, beim Stehen, krümelig-kristallinisch werden. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Opheliasäure und Chiratogenin $C_{13}H_{24}O_8$. Dies ist eine gelbbraune, amorphe, bittere Substanz, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist; neutral, nicht fällbar durch Gerbsäure und FEHLING'sche Lösung nicht reducirend.

23. Chitin $C_{15}H_{26}N_2O_{10} = C_{80}H_{50}N_4O_{19} + nH_2O$. *V.* Bildet die Hautbedeckung (Panzer, Flügeldecken) der Insekten und Gliederthiere (ODIER, *Berz. Jahresb.* 4, 247; SCHMIDT, *A.* 54, 299; SCHLOSSBERGER, *A.* 98, 105, 115). In den Sepiaknochen (von *Lolium vulgaris*) (KRUKENBERG, *B.* 18, 992). In der Membran von (harten) Pilzen (*Polyporus* u. A.) (GILSON, *B.* 28, 821). — *D.* Man behandelt Hummerschereen und -panzer nach einander mit verdünnter Säure, Kalilauge, Alkohol und Aether (SCHMIDT). — Farblose, amorphe Masse. Verbrennungswärme von 1 g = 4,655 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 231; STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 345). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und verdünnten Säuren; löslich in konzentrirten Säuren (HCl, HNO_3 , H_2SO_4). Zerfällt, beim Kochen mit konzentrirter Salzsäure, in Glykosamin $C_6H_{13}NO_5$ und Essigsäure. Daneben entsteht viel Buttersäure und wenig Ameisensäure (SUNDWIK, *H.* 5, 387). Beim Lösen in Vitriolöl entstehen Essigsäure, NH_3 und ein Kohlenhydrat (Glykose?) (LEDDERHOSE; vgl. BERTHELOT, *J.* 1858, 482). Bei der trockenen Destillation von Chitin treten NH_3 und Essigsäure auf. Chitin bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert; beim Schmelzen mit Kali entstehen aber NH_3 , Essigsäure, Buttersäure und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Kali auf 180° wird Chitosan $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$ gebildet. Liefert, mit Salpeterschwefelsäure, einen in Wasser unlöslichen Salpetersäureester $C_{30}H_{46}(NO_2)_4O_{19}$ (?), der beim Erhitzen explodirt (SUNDWIK). Verhalten gegen HCl und KClO: KRUKENBERG, *J. Th.* 1886, 31.

Chitosan $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$. *B.* Entsteht, neben Essigsäure, beim Erhitzen von Chitin mit (10 Thln.) KOH und wenig Wasser auf 180° (ARAKI, *H.* 20, 498). Man wäscht das Produkt mit Wasser, löst es dann in Essigsäure und fällt durch Natronlauge. — Amorph. $[\alpha]_D = -17,8^\circ$. Unlöslich in Wasser und verd. Kalilauge; sehr leicht löslich in Essigsäure und in verd. HCl. Wird durch verd. Jodlösung intensiv violett gefärbt. Liefert ein Triacetylderivat. Zerfällt, beim Kochen mit conc. HCl, in Ameisensäure, Essigsäure und Glykosamin.

Identisch mit GILSON's Mycosin (?).

Triacetylderivat $C_{20}H_{32}N_2O_{13} = C_{14}H_{26}(C_2H_3O)_3N_2O_{10}$. *B.* Beim Erhitzen auf 150° von Chitosan mit Essigsäureanhydrid (ARAKI, *H.* 20, 503). — Gleich dem Chitosan. Unlöslich in verd. Säuren.

24. Glykosid in den blauen Blüten von **Cichorium intybus** $C_{82}H_{94}O_{19} + 4\frac{1}{2}H_2O$ (NIETZKI, *J.* 1876, 851). *D.* Die getrockneten Blüten werden mit Alkohol (von 60%) heiß extrahirt, der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit mit Bleizucker und etwas Essigsäure gefällt und das durch H_2S entleite Filtrat zum Syrup verdampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Schmilzt bei $215-220^\circ$ unter Bräunung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol, unlöslich in Aether; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit goldgelber Farbe. Schmeckt bitter. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Wird von Eisenchlorid nicht verändert; reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung in der Hitze. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in einen Körper $C_{20}H_{14}O_9$ und Glykose $C_{82}H_{34}O_{19} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{14}O_9$.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_9$. *V.* Findet sich in den Cichorienblüthen, neben dem Glykosid $C_{82}H_{34}O_{19}$ (NIETZKI). — Nadeln; fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in heißem Alkohol und in Essigsäure. Schmelzp.: $250-255^\circ$; sublimirt in Blättern. Wird von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Chromsäuremischung wirkt nicht ein.

25. Colocynthin $C_{56}H_{84}O_{23}$ (?). *V.* In den Coloquinthen (die getrockneten, von der Schale befreiten Früchte von *Citrullus Colocynthis* *Arnott* — Syrien, Arabien, Aegypten). Wird daraus durch Ausziehen mit Alkohol erhalten (*WALZ, J.* 1858, 531). — Mikroskopische, schiefrhombische Prismen. Fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol, löslich in heissem. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und in Aether lösliches, in Wasser unlösliches

Colocynthein $C_{41}H_{64}O_{13} = C_{56}H_{84}O_{23} + 2H_2O - 2C_6H_{12}O_6$. — Nach späteren Versuchen von *WALZ (J.* 1861, 757) ist das Colocynthin ein krystallisirbares, völlig geschmackloses Harz.

Reaktionen des Colocyntheins: *JOHANNSON, Fr.* 24, 154.

26. Bestandtheile der Condurangorinde. Durch Alkohol (von 95 %) werden der Wurzel zwei Körper entzogen (*CARRARA, G.* 22 [1] 239; vgl. 21, 210).

1. α -Condurangin $C_{20}H_{32}O_6$. Pulver. Schmelzp.: 60–61°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Benzol.

2. 1-Condurangin $C_{18}H_{28}O_7$. Schmelzp.: 134°. Löslich in Wasser.

Conduransterin $C_{30}H_{50}O_2$. *V.* In der Condurangorinde (*CARRARA, G.* 21, 210). — Amorph.

27. Coniferin $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O = CHO(CH.OH).CH_2.O.C_6H_8(OCH_3).C_8H_7.OH + 2H_2O$. *V.* Im Cambialsafte der Coniferen (*HARTIG, KUBEL, Z.* 1866, 339). In den verholzten Geweben der Runkelrube (*LIPPMANN, B.* 16, 44). In den Spargeln (*LIPPMANN, B.* 18, 3325). In der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica L.*) (*LIPPMANN, B.* 25, 3221). — *D.*

Zur Zeit der Holzbildung (im Frühjahr und zu Anfang des Sommers) werden frisch gefällte Stämme von *Abies excelsa*, *Ab. pectinata*, *Pinus Strobus*, *Larix europaea* u. a. in Stücke zersägt und die einzelnen Theile von der Rinde befreit. Durch Abschaben gewinnt man den Cambialsaft, den man aufkocht, filtrirt und auf $\frac{1}{5}$ eindampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Auch kann man zunächst durch Bleizucker und NH_3 die Beimengungen aus dem Cambialsafte fortschaffen (*TIEMANN, HAARMANN, B.* 7, 609). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,51 Thle. wasserfreies Coniferin; reichlich löslich in heissem Wasser, wenig in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend; für eine wässrige, 0,6procentige Lösung ist bei 20°: $[\alpha]_D = -66,90^\circ$ (*WEGSCHEIDER, B.* 18, 1600). Die wässrige Lösung schmeckt schwach bitter, wird von Eisenchlorid nicht verändert und giebt mit Bleizucker und Bleiessig keine Niederschläge. Eine heisse, gesättigte Lösung von Phenol und konzentrierter Salzsäure färbt sich, auf Zusatz von etwas Coniferin, intensiv blau (*T., B.* 18, 1599). Trockenes Coniferin färbt sich, schon beim Erwärmen, mit konc. HCl, blau (*UDRANSZKY, H.* 12, 368) (Nachweis des Phenols im Fichtenholz). Wird von Vitriolöl dunkelviolett gefärbt und löst sich dann mit rother Farbe auf. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abscheidung von Glykose und eines Harzes. Wird durch Emulsin langsam (in 6–8 Tagen) in Glykose und Coniferylalkohol $CH_2O.C_6H_8(OH).C_8H_7.OH$ zerlegt. Liefert, beim Behandeln mit CrO_3 , in der Kälte, Glykovanillin und mit Chromsäuregemisch Vanillin. $KMnO_4$ bildet Glykovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_8$.

Tetraceteconiferin $C_{24}H_{30}O_{12} = C_{16}H_{18}(C_2H_5O)_4O_8$. *D.* Durch Kochen von entwässertem Coniferin mit Essigsäureanhydrid (*TIEMANN, NAGAI, B.* 8, 1140). — Krystallinisch. Erweicht bei 99° und schmilzt bei 125–126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Aether.

Tribenzoylconiferin $C_{37}H_{34}O_{11} = C_{16}H_{19}O_8(C_7H_5O)_3$. *B.* Aus Coniferin, Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (*KUENY, H.* 14, 367). — Amorph. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Glykovanillylalkohol $C_{14}H_{20}O_6 + H_2O = C_6H_5(CH_2.OH)[1](OCH_3)[3](O.C_6H_{11}O_6)[4] + H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wässrigen Lösung von Glykovanillin mit Natriumalgalin (*TIEMANN, B.* 18, 1597). Man neutralisirt die Lösung mit H_2SO_4 , dampft stark ein, fällt mit absolutem Alkohol und dann noch mit Aether. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln. Fängt schon bei 60–80° an sich zu zersetzen. Schmilzt bei 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Linksdrehend. Wird von Emulsin in Glykose und Vanillylalkohol gespalten.

Glykovanillin $C_{14}H_{18}O_8 + 2H_2O = C_6H_8(COH)[1](OCH_3)[3](O.C_6H_{11}O_6)[4]$. *B.* Bei 5tägigem Stehen eines Gemisches der Lösungen von 10 Thln. Coniferin in 200 Thln. H_2O und 8 Thln. CrO_3 in 100 Thln. Wasser (*TIEMANN, B.* 18, 1596). Man kocht die Lösung

mit genügend BaCO_3 , verdampft die vom Baryumsulfat und $\text{Cr}(\text{OH})_3$ abfiltrirte Lösung, auf dem Wasserbade, zum Syrup und fällt aus diesem, durch absoluten Alkohol, glykovanillinsaures Baryum. Das Filtrat von diesem wird eingedampft und wieder mit absolutem Alkohol gefällt. Man dampft ein, löst den Rückstand in wenig absolutem Alkohol und fällt mit absolutem Aether. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 192° . Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend; für eine wässrige Lösung, $0,9\%$ wasserfreies Glykovanillin enthaltend, ist bei 20° $[\alpha]_D = -88,63^\circ$. Wird von Emulsin oder verdünnter H_2SO_4 in Glykose und Vanillin gespalten. Chamäleonlösung oxydirt zu Glykovanillinsäure. Natriumamalgam reducirt zu Glykovanillylalkohol.

Glykovanillinaldoxim $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Aus Glykovanillin, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1664). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152° . Linksdrehend. Unlöslich in Aether. Wird durch Emulsin in Glykose und Vanillinaldoxim gespalten.

Glykovanillinsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O} = \text{COH}(\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot [\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Bei der Oxydation von Coniferin mit Kaliumpermanganatlösung (TIEMANN, REIMER, *B.* 5, 815). — Sehr feine, prismatische Krystalle, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei $210\text{--}212^\circ$ schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem, löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether. Geruchlos. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt, durch Emulsin oder beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Glykose und Vanilinsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$. Auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Vanillinsäure gebildet. Die Salze sind, bis auf das Bleisalz, leicht löslich in Wasser.

Tetracetylglykovanillinsäure $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{13} = \text{C}_{14}\text{H}_{14}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{O}_9$. *D.* Aus Glykovanillinsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1141). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: $181\text{--}182^\circ$. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Aether.

28. Convallamarin $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$. *V.* Findet sich, neben Convallarin, in den Maiblumen (*Convallaria majalis*) (WALZ, *J.* 1858, 518). — *D.* Die getrocknete, während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte Pflanze wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) erschöpft und der alkoholische Auszug mit Bleiessig gefällt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft, wobei sich zunächst Convallarin ausscheidet. Die Mutterlauge davon wird mit Wasser verdünnt und durch Gerbsäure Convallamarin gefällt. Darstellung nach TANRET: *J.* 1882, 1130. — Pulver; leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether. Unlöslich in CHCl_3 und Fuselöl. Linksdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -55^\circ$ (TANRET). Schmeckt stark bitter. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und

Convallamaretin $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_8$, das krystallinische Flimmern bildet, beim Kochen aber harzartig wird.

Convallarin $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$. *V.* und *D.* siehe Convallamarin. — Rektanguläre Säulen. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und in Aether lösliches Convallaretin.

29. Convolvulin, Rhodeoretin $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_{16}$ (?). *V.* In der „knolligen“ Jalapenwurzel (von *Convolvulus Purga*) (MAYER, *A.* 83, 121; 95, 161; KAYSER, *A.* 51, 81; TAVERNE, *R.* 13, 192). — *D.* Man erschöpft zerkleinerte Jalapenwurzel mit Alkohol (spec. Gew. = 0,815), verdunstet den Auszug schließlich im Vakuum, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser und kocht das Ungelöste (1 Thl.) mit 3 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,815). Die alkoholische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit viel Aether zerrieben. Hierdurch wird Convolvulin gefällt, während Jalapin gelöst bleibt. Man reinigt das Convolvulin durch wiederholtes Lösen in wenig Alkohol und Fällen durch Aether (TAVERNE). — Amorph. Schmelzp.: 158° . Linksdrehend. Fast unlöslich in Wasser und in absolutem Aether. Leicht löslich in absol. Alkohol. Löst sich, unter Zersetzung, in Alkalien. Wird die Lösung in Barytwasser mit H_2SO_4 ausgefällt und dann gekocht, so entstehen: Rechts Methyläthyllessigsäure, Oxypentadekansäure und Glykose (?). Wird von konzentrierter Salpetersäure heftig oxydirt zu Oxalsäure und Ipomsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Wirkt purgirend.

30. Coriamyrtin $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{O}_{10}$. *V.* Im Gerberstrauch (*Coriaria myrtifolia*) (RIBAN, *Z.* 1866, 663). — *D.* Die jungen 40–60 cm langen Triebe werden ausgepresst, der Saft

mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat vom Niederschlage durch H_2S entbleit und im Wasserbade zum Syrup verdunstet. Durch Aether wird, aus dem Rückstande, das Coriamyrtin ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 0,22%. — Schiefe, rhomboidale Prismen. Schmeckt bitter. Schmelzp.: 220°. Bei 22° lösen 100 Thle. Wasser 1,44 Thle., und 100 Thle. Alkohol 2,0 Thle. Leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Harze und Zucker(?). Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt bei 100° leicht ein und liefert einen schwarzen Körper, der sich in absolutem Alkohol löst. Fügt man einige Tropfen concentrirter Natronlauge zu dieser Lösung, so entsteht eine fuchsinrothe Färbung (empfindliche Reaction). Beim Erhitzen von Coriamyrtin mit überschüssigem Kalk- oder Barythydrat auf 100° und Entfernen der gelösten Erden mit CO_2 erhält man spröde Salze (z. B. $Ba.C_{30}H_{46}O_{16}$), die sich sehr leicht in Wasser, aber wenig in kaltem Alkohol lösen. Die aus den Salzen abgeschiedene Säure ist amorph, in Wasser löslich. Sehr giftig.

Hexaacetyloriamyrtin $C_{42}H_{48}O_{16} + 3H_2O = C_{30}H_{30}(C_2H_3O)_8O_{10} + 3H_2O$. *D.* Durch Erhitzen von Coriamyrtin mit Essigsäureanhydrid auf 140° (RIBAN). — Durchsichtige, spröde Masse. Schmilzt unter 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Dibromeoriamyrtin $C_{30}H_{34}Br_2O_{10}$. *D.* Durch Versetzen einer alkoholischen Coriamyrtinlösung mit Brom. — Nadeln (aus Alkohol) (RIBAN). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol. Schmeckt sehr bitter.

31. Crocin $C_{55}H_{86}O_{31}$. *V.* In den chinesischen Gelbschoten (Wong-shi, die Früchte von *Gardenia grandiflora*) (MAYER, *J.* 1858, 475; vgl. ORTH, *J.* 1854, 663). — *D.* Die Gelbschoten werden mit Alkohol ausgekocht, vom Dekokte der Alkohol abdestillirt und die mit viel Wasser verdünnte rückständige Flüssigkeit einige Tage mit Thonerdehydrat stehen gelassen. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag durch H_2S und zieht das Schwefelblei mit kochendem Alkohol aus. — Rothes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Bleisalzen einen orangefarbenen Niederschlag. Eine concentrirte, wässrige Lösung wird, auf Zusatz von Vitriolöl, erst indigblau, dann violett. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ (der nur halb soviel CuO reducirt als Glykose) und Crocetin. $C_{55}H_{86}O_{31} + 4H_2O = C_3H_4O_{11} + 4C_6H_{12}O_6$.

Crocetin $C_{34}H_{46}O_{11}$. *B.* S. oben. — Dunkelrothes, amorphes Pulver (MAYER). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und auch etwas in Aether. Giebt mit Bleisalzen einen citronengelben Niederschlag. Verhält sich gegen Schwefelsäure wie Crocin. ROCHLEDER (*J.* 1858, 475) hält das Crocin für identisch mit Polychroit, dem Farbstoff des Safrans.

32. Cyclamin $C_{20}H_{34}O_{10}$. *V.* In der Wurzel von *Cyclamen europaeum* (DE LUCA, *J.* 1857, 518), von *Primula veris* und wahrscheinlich überhaupt in den Primulaceen (MUTSCHLER, *A.* 185, 214). — *D.* Die zerschnittenen Cyclamenknollen werden mit Alkohol von 65 bis 70% ausgekocht und die Ansätze verdunstet. — Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Schmelzp.: 236° (M.). Der Staub erregt heftiges Niesen. Löslich in 71 Thln. Alkohol (von 96%) (M.); unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Ligroin, löslich in Wasser. Die wässrige Lösung ist opalisirend und schäumt, beim Schütteln, wie Seifenwasser. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (sehr schwer durch verdünnte Schwefelsäure), in Cyclamiretin und amorphem, rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker (M.). $3C_{20}H_{34}O_{10} = 2C_{15}H_{22}O_2 + 4C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_2$ (?). Auch Emulsin wirkt auf Cyclamin ein.

Cyclamiretin $C_{15}H_{22}O_2$. *B.* S. oben. — Weiß, amorph. Schmelzp.: 198° (M.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Vitriolöl violettroth. Liefert mit HNO_3 schließlic Oxalsäure. Wird von schmelzendem Kali sehr schwer angegriffen; dabei entstehen Ameisensäure, Buttersäure und ein krystallisirter Körper (M.; vgl. HILGER, *J.* 1885, 1803).

Nach LUCA (*Bl.* 32, 417) ist das reine, mannitfreie Cyclamin amorph; mit Hefe längere Zeit in Berührung, spaltet es Glykose und Mannit ab.

MICHAUD (*J.* 1887, 2305) ertheilt dem Cyclamin die Formel $C_{36}H_{56}O_{18}$ und dem Cyclamiretin — $C_{24}H_{36}O_8$. Chlorwasser oxydirt das Cyclamin zu Cyclaminsäure $C_{36}H_{56}O_{19}$; heisse Salpetersäure erzeugt Chrysolin $C_{15}H_{21}NO_6$.

Vielleicht ist Cyclamin identisch mit Saponin.

33. Danaïn $C_{14}H_{14}O_5$. *V.* In der Wurzel von *Danaï fragrans* (HECKEL, SCHLAODENHAUFFEN, *J.* 1885, 1815). — Lässt sich in einen Zucker und harziges Danaïdin $C_{22}H_{30}O_6$ spalten.

34. Daphnin $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$. *V.* In der Rinde von *Daphne alpina* (VAUQUELIN) und von *D. Mezereum* (Seidelbast) (GMELIN, BAER). — *D.* Das officinelle (alkoholische) Extrakt der Seidelbastrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung durch Bleizucker gefüllt und das Filtrat davon mit Bleiessig gekocht. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, durch H_2S zerlegt und die Lösung verdunstet (ZWENGER, A. 115, 1; ROCHLEDER, J. 1863, 592; STÜNKEL, B. 12, 110). — Rektanguläre Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 200° . Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, etwas leichter in kaltem Alkohol und sehr leicht in kochendem; unlöslich in Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien mit goldgelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich rasch beim Kochen. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt eine ammoniakalische Silberlösung beim Kochen, aber nur sehr langsam die FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid färbt die concentrirte, wässrige Lösung bläulich; beim Kochen scheidet sich ein dunkelgelber Niederschlag aus. Bleiessig bewirkt, in der Kälte, eine gelbe Färbung, und erst beim Kochen fällt ein gelblicher Niederschlag aus. — Daphnin ist isomer mit Aeskulin und zerfällt wie dieses, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Behandeln mit Emulsin, in Daphnetin und Zucker.

35. Datiscin $C_{23}H_{24}O_{11} + 2H_2O$. *V.* In der Wurzel von *Datisca cannabina*, welche in Lahore zum Gelbfärben der Seide benutzt wird (STENHOUSE, A. 98, 167; SCHÜNCK, MARCHLEWSKI, A. 277, 266). — *D.* Die Wurzeln werden mit Holzgeist ausgezogen, von dem Auszuge ein Theil des Holzgeistes abdestillirt und zum Rückstande heißes Wasser gegossen und heiß filtrirt. Das beim Erkalten auskrystallisirte Datiscin löst man in Alkohol und versetzt die Lösung mit wenig Wasser, wodurch zunächst beigemengtes Harz gefällt wird. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 180° . Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, leicht löslich in kaltem Alkohol, äußerst leicht in heißem, wenig löslich in Aether. Löst sich in Alkalien und Erden mit tiefgelber Farbe. Schmeckt sehr bitter. Gibt mit Bleisalzen einen hellgelben, mit Eisenchlorid einen dunkelbräunlichgrünen Niederschlag. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure. Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Rhamnose und Datisacetin.

Datisacetin $C_{15}H_{12}O_6 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ O \end{array} \right\rangle C_6(OH)_2(OCH_3)_2$. *D.* Man löst bei 130° getrocknetes Datiscin in conc. H_2SO_4 und gießt, nach 2 Stunden, in Wasser (SCHÜNCK, MARCHLEWSKI, A. 277, 268; STENHOUSE). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 237° . Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und äußerst leicht in Aether. Die (gelbe) Lösung in Vitriolöl fluorescirt blau. Leicht löslich in Alkalien. Lässt sich zum Theil umzersetzt sublimiren. Beim Aufkochen einer eisessigsäuren Lösung von Datiscin mit überschüssigem Brom entstehen Bromanil und Tribromphenol (Sci., M., A. 278, 346). Gibt mit verdünnter Salpetersäure Nitrosalicylsäure und beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. Beim Kochen mit HJ entstehen CH_3J und ein bei 260° schmelzender Körper $C_{13}H_8O_6$. — $Pb.C_{15}H_{10}O_6$. Gelber Niederschlag.

36. Digitalein $C_{22}H_{38}O_9$. *V.* In den Blättern von *Digitalis purpurea* und *D. lutea* (WALZ, J. 1851, 567; 1858, 528; DELFFS, J. 1858, 528; vgl. NATIVELLE, J. 1872, 763). — *D.* Die Blätter werden mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Gerbsäure gefällt und das Filtrat vom erhaltenen Niederschlag mit PbO behandelt. Man filtrirt abermals, entbleit die Lösung durch H_2S und verdunstet. Aus dem so erhaltenen rohen Digitalin entzieht Aether Digitalakrin $C_{11}H_{22}O_2$, das aus Alkohol in Blättchen krystallisirt (WALZ). Das in Aether Unlösliche wäscht man mit kaltem Alkohol (von 70%) und löst es in kochendem Alkohol (von 80–85%) (DELFFS). — Mikroskopische, rundliche Körner. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; löst sich in Vitriolöl mit schmutziggrüner Farbe (GOERZ, J. 1873, 816). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und Digitaliretin $C_{16}H_{26}O_3.C_{22}H_{38}O_9 = C_{16}H_{26}O_3 + C_6H_{12}O_6$. Wirkt narkotisch.

Digitalin. *V.* In den Blättern von *Digitalis purpurea* (NATIVELLE, J. 1869, 770). — *D.* Man erschöpft die Blätter durch Alkohol, fällt die Lösung durch Wasser und behandelt den Niederschlag mit $CHCl_3$, welcher Digitin löst. Das Ungelöste wird mit Aether gewaschen (NATIVELLE, Bl. 23, 88). Man erschöpft das Kraut mit Wasser und fällt den wässrigen Auszug mit Bleiessig und etwas alkoholischem Ammoniak. Der Niederschlag wird in Wasser vertheilt und mit H_2S behandelt, wobei Digitalein in das Wasser übergeht. Dem Schwefelblei entzieht man zuerst durch $CHCl_3$ das Digitalin und dann durch Alkohol das Digitin (PALM, Fr. 23, 22). — Kleine, glänzende Nadeln.

Viel wirksamer (narkotischer) als das amorphe Digitalein. Kaum löslich in Wasser, absolutem Aether und Benzol, in jedem Verhältniss löslich in CHCl_3 , in 12 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem, gewöhnlichem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Nach FLÜCKIGER *J.* 1873, 814) verliert Digitalin über Schwefelsäure 6,8% Wasser. Verdünnte Salzsäure spaltet das käufliche Digitalin in Dextrose, Galaktose und Digitogenin. — GOERZ (*J.* 1873, 815) erhielt aus 3 kg Digitalisblättern 4,3 g Diginin, 13 g Digitalein und 0,015 g krystallisirtes Digitalin, das sich aber als ganz wirkungslos erwies. Das Diginin ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$)_x krystallisirt in Nadeln, löst sich nicht in Wasser, CHCl_3 und Benzol, löst sich leicht in Aether und Alkalien. Es ist ein Glykosid.

SCHMIEDEBERG (*J.* 1875, 840) isolirte aus käuflichem Digitalin (aus *Dig. purpurea* dargestellt): Digitonin $\text{C}_{31}\text{H}_{59}\text{O}_{17}$, Digitalin $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, Digitalein und Digitoxin.

Nach KOSSMANN (*J.* 1875, 776) enthalten die Digitalisblätter anfänglich nur lösliches Digitalin $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}_{15}$, das schon zum Theil in der Pflanze, vollständig durch verdünnte Säuren, in unlösliches Digitalin $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_9$ und Zucker zerfällt. Das unlösliche Digitalin spaltet sich, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Digitaliretin $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_5$ und Glykose. Digitaliretin geht weiter über in das Anhydrid $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_5$.

Spektreaktion des Digitalins: Hock, *J.* 1881, 977. — Reaktionen der Digitaline: LAFON, *Bl.* 44, 19.

Digitonin $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}_{14} + 5\text{H}_2\text{O}$. *D.* Man krystallisirt (1 Thl.) käufliches (sogen. deutsches) Digitalin aus (4 Thln.) heissem Alkohol (von 85%) und dann nochmals aus 12 Thln. desselben Alkohols um (KILIANI, *B.* 24, 339). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 235°, unter Gelbfärbung. Für eine 28procentige Lösung in Essigsäure (von 75%) ist $[\alpha]_D = -50^\circ$. Löst sich in 50 Thln. Alkohol von 50% (KILIANI, *B.* 24, 3954). Verdünnte Salzsäure spaltet in Diginin $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Dextrose und Galaktose.

Digitogenin $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$. *B.* Beim Erhitzen von käuflichem Digitalin mit verd. Salzsäure (KILIANI, *B.* 23, 1557). $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_{13} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Erweicht gegen 250°. 1 Thl. löst sich in etwa 35 Thln. siedendem, in mehr als 100 Thln. kalten Alkohols (von 93%) und in etwa 30 Thln. kaltem CHCl_3 . Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Digitsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ oxydirt.

Acetylderivat $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4 = \text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzpunkt: 178° (KILIANI, *B.* 24, 342). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, in Aether und Eisessig.

Digitogensäure $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (1 Thl.) Digitogenin in (30 Thln.) Eisessig allmählich mit einer Lösung von (0,7 Thln.) CrO_3 in (7 Thln.) Eisessig und (1,4 Thln.) Wasser (KILIANI, *B.* 24, 342). Man verdünnt mit Wasser und schüttelt 6 Mal mit Aether aus. — Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether, leicht in CHCl_3 und in heissem Eisessig. Wird von KMnO_4 , in alkalischer Lösung, zu Oxydigitogensäure $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ und Digitsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ oxydirt.

Oxim $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3 \cdot \text{N.OH}$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (KILIANI, BAZLEN, *B.* 27 [2] 881). — $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Mg}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_3)_2$.

Oxydigitogensäure $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (1 Thl.) Digitogensäure in (10 Thln.) Kalilauge (von 10%) mit 2procentiger Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rothfärbung (KILIANI, *B.* 24, 344). Man fügt zur filtrirten Lösung $\frac{1}{3}$ des Gewichts Alkohol (von 93%) und dann Essigsäure von 50% hinzu. — Nadelchen. Erweicht gegen 250°. Außerst schwer löslich in Alkohol, Eisessig u. s. w. — $\text{Mg}(\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4)_2$. Nadelchen.

Digitsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. *B.* Entsteht, neben Oxydigitogensäure, beim Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) Digitogensäure und (3 Thln.) KOH in Wasser mit einer wässrigen Lösung von (2 Thln.) KMnO_4 (KILIANI, *B.* 24, 345). Man versetzt das Filtrat von MnO_2 mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an Alkohol (von 93%) und dann mit überschüssiger Salzsäure. Der entstehende Niederschlag besteht aus Digitsäure und Oxydigitogensäure. Man filtrirt sofort. Aus dem Filtrat scheidet sich, beim Stehen, Digitsäure aus. Das Gemenge von Digitsäure und Oxydigitogensäure löst man in 100 Thln. verd. Kalilauge und fällt partiell mit HCl. Hierbei fällt zunächst Oxydigitogensäure aus. — Nadeln. Schmelzp.: 192°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, CHCl_3 und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation, Digitsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$. Mit Eisessig, gesättigt mit HCl-Gas, entsteht α -Anhydrodigitsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. — $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Warzen.

Digitsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$. Bei der Oxydation der Digitogensäure (KILIANI, BAZLEN, *B.* 27 [2] 882). — Amorph. — $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Krystalle.

α -Anhydrodigitsäure $C_{10}H_{16}O_4$. *B.* Aus Digitsäure und Eisessig, gesättigt mit HCl-Gas (KILIANI, BAZLEN, *B.* 27 [2] 882). — Schmelzp.: 245°. Liefert mit HCl-Gas und Eisessig (+ Essigsäureanhydrid) Acetyl- β -Anhydrodigitsäure.

β -Anhydrodigitsäure $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* Das Acetylderivat entsteht beim Einleiten von HCl-Gas, unter Kühlung, in α -Anhydrodigitsäure, übergossen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (KILIANI, BAZLEN, *B.* 27 [2] 882). — Schmelzp.: 262–263°.

Acetylderivat $C_{12}H_{16}O_4 + H_2O = C_{10}H_{14}O_3(C_2H_3O) + H_2O$. *B.* Siehe β -Anhydrodigitsäure (K., B.). — Krystalle. Schmelzp.: 170°.

Digitoxin $C_{81}H_{50}O_{10}$. *V.* In den Blättern von *Digitalis purpurea* (SCHMEDEBERG, *J.* 1875, 840; KILIANI, *Privatmitth.*). Kann dem Digitalinextrakt durch Aether entzogen werden. — Blätter (aus Alkohol (von 85%). Schmelzp.: 145°. Wird, von alkoholischer Salzsäure, in Digitoxigenin und Digitoxose zerlegt. — Reaktion: KILIANI, *B.* 29 [2] 699.

Digitoxigenin $C_{22}H_{32}O_4$. *B.* Entsteht, neben Digitoxose, bei 4–5stündigem Stehen von 1 Thl. Digitoxin mit 8 Thln. Alkohol (von 50%) und 2 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,19) bei höchstens 25° (KILIANI). Man fügt 5 Thle. Wasser hinzu. $C_{81}H_{50}O_{10} = C_{22}H_{32}O_4 + C_9H_{15}O_6$ (Digitoxose, Tafeln, Schmelzp.: 101°; $[\alpha]_D = +46$). — Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei 225° und schmilzt bei 230°, unter Gelbfärbung. Verbindet sich mit Aetzkali, löst sich aber nicht in K_2CO_3 . — $K_2C_{22}H_{31}O_4$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Methylalkohol.

37. Diosmin. *V.* In den Blättern von *Diosma crenata* (SPICA, *G.* 18, 1). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 243–244°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich, unter Zersetzung, in Alkalien. Wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 langsam zerlegt in Glykose und einen bei 126–130° schmelzenden Körper.

Identisch mit Hesperidin?

38. Dulcamarin $C_{22}H_{34}O_{10}$. *V.* In den Stengeln von *Solanum Dulcamara* (GEISSLER, *J.* 1875, 828). — Amorph. Löslich in Alkohol und Essigäther. Gibt mit Bleiessig einen Niederschlag $Pb.C_{22}H_{32}O_{10} + 3H_2O$ (und + $5H_2O$). Wird durch verdünnte Säuren in ein Harz Dulcamaretin und Zucker gespalten. $C_{22}H_{34}O_{10} + 2H_2O = C_{16}H_{26}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

39. Glykosid in den Epheublättern $C_{32}H_{54}O_{11}$. *D.* Die mit Wasser zerriebenen und ausgewaschenen Blätter werden mit Alkohol behandelt und der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Extrakt erst mit kaltem Benzol und dann mit heißem Aceton ausgezogen. In das Aceton geht das Glykosid über (VERNET, *J.* 1881, 991). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Ligroin, löslich in heißem Benzol, Aceton, Aether und besonders Alkohol. Löst sich in heißen Alkalien. Schmeckt süß. In alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -47,5^\circ$ bei 22°. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in einen Zucker und den Körper $C_{26}H_{42}O_6$.

Der Körper $C_{26}H_{42}O_6$ krystallisiert in feinen Nadeln. Schmelzp.: 278–280° (VERNET). Etwas schwerer löslich als das Glykosid $C_{32}H_{54}O_{11}$; unlöslich in Alkalien. $[\alpha]_D = +42,6^\circ$.

40. Ericolin $C_{34}H_{56}O_{21}$ (?). *V.* Neben Arbutin, in den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* (KAWALIER, *J.* 1852, 685). In den Blättern und Zweigen von *Ledum palustre* (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1853, 573). Vorkommen in anderen Pflanzen: THAL, *J.* 1883, 1402. — Braungelbes, klebendes Harz. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in flüssiges, flüchtiges Ericolin und Zucker. $C_{34}H_{56}O_{21} + 4H_2O = C_{10}H_{16}O + 4C_6H_{12}O_6$. Das Ericinol wird auch bei der Spaltung des Pini-pikrins gebildet. THAL ertheilt dem Ericolin die Formel $C_{28}H_{30}O_3$ und erklärt die Spaltung durch Säuren durch die Gleichung: $C_{28}H_{30}O_3 + 4H_2O = C_{20}H_{26}O$ (Ericinol) + $C_6H_{12}O_6$.

41. Fragarianin. *V.* In der Wurzel von *Fragaria vesca* (PIMPSON, *J.* 1878, 971). Etwas löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Gibt, bei der trockenen Destillation, wenig Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Spaltet sich, beim Kochen mit HCl, in Zucker und rothes, amorphes **Fragarin**.

42. Fraxin $C_{16}H_{18}O_{10} = CH_3O.C_6H(O.C_6H_{11}O_5.OH) \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{O} - \text{C} \end{matrix}$ (?). *V.* In der Rinde von *Fraxinus excelsior* (SALM-HORSTMAR, *J.* 1857, 525). In der Rinde der Rosskastanie (STOKES,

J. 1859, 578; *ROCHLEDER*, *J.* 1850, 556; 1863, 589). — *D.* Das wässrige Dekokt der Eschenrinde wird erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag liefert, beim Behandeln mit H_2S , Fraxin (*SALM*). Nach *ROCHLEDER* wird Fraxin aber auch schon durch Bleizucker gefällt. — Nadeln. Verliert — aus H_2O umkrystallisirt — erst oberhalb 200° rasch alles Krystallwasser; das aus heissem Alkohol krystallisirte Fraxin wird schon bei $110-113^\circ$ wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem; unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heissem. Die stark verdünnte wässrige Lösung zeigt, auf Zusatz von Spuren von Alkalien, eine blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. Eisenchlorid bewirkt erst eine grüne Färbung und dann einen citronengelben Niedersehlag. Mit NH_3 und Bleiacetat entsteht ein gelber Niederschlag. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Fraxetin und Glykose. $C_{16}H_{18}O_{10} + H_2O = C_{10}H_8O_5 + C_6H_{12}O_6$. — Reagirt sauer und verbindet sich mit Basen.

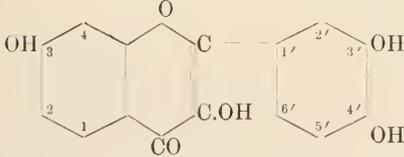
Fraxetin $C_{10}H_8O_5 = (OH)_2.C_6H(OCH_3) \begin{matrix} \diagup CH:CH \\ O.CO \end{matrix}$. *B.* Siehe Fraxin (*SALM*, *J.* 1859, 576). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 227° (*KÖRNER*, *BIGINELLI*, *G.* 21 [2] 452). Löslich in 1000 Thln. kaltem und in 300 Thln. siedendem Wasser, etwas leichter in Weingeist; löslich in Aether und in Salzsäure. Giebt mit Eisenchlorid eine grünlichblaue Färbung. Bildet mit den Erden grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Dimethyläther $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H.C_3H_2O_2$. Glänzende, trimetrische (*BOERIS*, *G.* 21 [2] 453) Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $103-104^\circ$ (*KÖRNER*, *BIGINELLI*, *G.* 21 [2] 453).

Verbindung $C_{22}H_{28}O_{15}$. *V.* In der Rinde der Rosskastanie (*ROCHLEDER*, *J.* 1863, 591). — Citronengelbe, mikroskopische Krystalle. Spaltet sich, beim Kochen mit HCl , unter Bildung von Fraxetin.

43. Fustin $C_{58}H_{46}O_{23}$. *V.* An eine Gerbsäure gebunden im Fisetholz (Perüekbaum, *Rhus cotinus L.*) (*SCHMID*, *B.* 19, 1735). — *D.* Man kocht Fisetholz mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure, concentrirt das Filtrat und sättigt es dann mit $NaCl$. Man filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Essigäther aus, verdunstet die Lösung in Essigäther, löst den Rückstand in heissem Eisessig, fügt zur Lösung Wasser und lässt an der Luft verdunsten. — Feine, silberglänzende Nadelchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei $218-219^\circ$. Reichlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und in verdünnten Alkalien, wenig in Aether. Wird durch Bleizucker gefällt. Wird, durch Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 , in Fisetin und eine Zuckerart zerlegt. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Fisetin, 3,3',4',4'-Trioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_6 + 4H_2O =$



(?). *V.* Im Holz evon Quebracho colorado (Argen-

tinien) (*PERKIN*, *GUNNELL*, *Soc.* 69, 1304). — *B.* Beim Erhitzen von Fustin mit verdünnten Säuren (*J.* *SCHMID*, *B.* 19, 1739; vgl. *KOCH*, *B.* 5, 285). — *D.* Man kocht Fisetholz mit sodahaltigem Wasser aus, verdunstet die Lösung bis zum spec. Gew. = 1,0411, filtrirt, nach dem Erkalten, und kocht das abgedehnte, braungrüne Pulver 6 Stunden lang mit starkem Alkohol und etwas Eisessig. Man concentrirt die alkoholische Lösung und fällt sie mit alkoholischer Bleizuckerlösung, bis der Niederschlag anfängt, hochorangeroth zu werden. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S , dampft ein und versetzt mit dem doppelten Volumen heißen Wassers. Das ausgeschiedene Fisetin wird, durch wiederholtes Lösen in siedendem Alkohol und Fällen mit dem gleichen Volum heißen Wassers, gereinigt. — Feine, citronengelbe Nadelchen (aus verdünntem Alkohol); krystallisirt aus Essigsäure mit $4H_2O$ in gelben Prismen. Wird bei 110° wasserfrei, bräunt sich bei 270° und schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 360° . Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer in Aether, Benzol, Ligroin und $CHCl_3$. Reducirt, in der Wärme, *FEHLING'SCHE* Lösung und Silberlösung unter Spiegelbildung. Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Eisenchlorid bewirkt eine schwarzgrüne Färbung und, auf Zusatz von wenig NH_3 , einen schwarzen Niederschlag. In der alkoholischen Lösung erzeugt Bleizucker einen orangegelben Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst. Die Lösung des Fisetins in verdünnten (alkoholischen) Alkalilösungen fluorescirt dunkelgrün. Beim Einleiten von Luft in die alkoholische Lösung entstehen

Protokatechusäure und Resorcin (HERZIG, *M.* 12, 182). Beim Kochen der Alkyläther des Fisetins mit alkoholischem Kali entstehen Aethersäuren der Protokatechusäure und Aether des Fisetols. Liefert, beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit Natriumamalgam, Phloroglucin, Resorcin und Protokatechusäure. — $\text{Na.C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6$. Helle, glänzende Nadeln, erhalten beim Auflösen von frisch gefälltem Fisetin in konzentrierter Sodalösung. Wenig beständig; zersetzt sich an der Luft. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (bei 110°). Scharlachrothe Nadeln, erhalten durch Eintragen von H_2SO_4 in einen eichen kochenden Brei von Fisetin und Eisessig (PERKIN, PATE, *Soc.* 67, 648). Wird durch Wasser zerlegt.

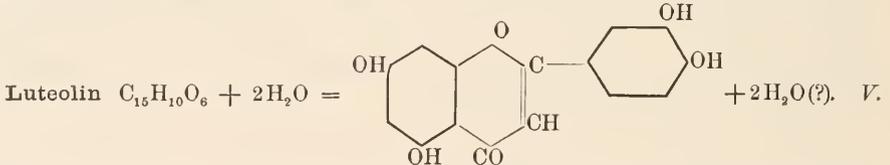
Tetramethyläther $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4$. *B.* Aus Fisetin, KOH, Holzgeist und überschüssigem CH_3J (SCHMID, *B.* 19, 1746). Man löst das Produkt in Ligroin. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°.

Tetraäthyläther $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_6 = \text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. *D.* Man kocht Fisetin mit KOH, absolutem Aethylalkohol und überschüssigem $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 4 Stunden lang (SCH., *B.* 19, 1745). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 106—107°. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Oxydation mit KMnO_4 (+ Eisessig) entstehen Diäthylätherprotokatechusäure und Aethylätherresorecyglyoxylsäure (HERZIG, *M.* 15, 694). Mit Vitriolöl entsteht Fisetinsulfonsäure.

Tetraacetat $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_{10} = \text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$. *B.* Aus Fisetin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHMID, *B.* 19, 1742). — Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter in Benzol und Essigäther, leicht in CHCl_3 .

Tetrabenzoat $\text{C}_{43}\text{H}_{26}\text{O}_{10} = \text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4$. *B.* Aus 1 Thl. Fisetin und 7 Thln. Benzoesäureanhydrid bei 170° (SCHMID, *B.* 19, 1745). — Feine Nadelchen (aus CHCl_3 + Alkohol). Schmelzp.: 184—185°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Essigäther, sehr leicht in CHCl_3 .

Fisetinsulfonsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{SO}_9 = \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (bei 100°). *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (1 Thl.) Fisetintetraäthyläther mit (10 Thln.) Vitriolöl (HERZIG, *M.* 17, 426). Man fällt durch Eisessig. Aus Fisetin und H_2SO_4 (H.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird durch FeCl_3 grün gefärbt.



Im Wau, der aus *Reseda luteola* bereitet wird (MOLDENHAUER, *A.* 100, 180; SCHÜTZENBERGER, PARAF, *J.* 1861, 707). — *D.* Die Pflanze wird mit Wasser, dem der achte Theil Alkohol (von 50 %) zugesetzt ist, ausgekocht, der Auszug heiß filtrirt und eingekocht. Das ausgeschiedene Luteolin löst man in der kleinsten Menge siedenden Alkohols, gießt die Lösung in Wasser und kocht (ROCHLEDER, *Z.* 1886, 602). Man reinigt das Luteolin durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol (MOLDENHAUER). Wässriges Glycerin eignet sich gut zum Krystallisiren des Luteolins (R.). Darstellung aus Wauextrakt: PERKIN, *Soc.* 69, 207. — Kleine, gelbe Nadeln. Verliert, über Schwefelsäure, $1\text{H}_2\text{O}$ und den Rest des Krystallwassers bei 150°. Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, oberhalb 320°. Sublimirbar. Löslich in 14 000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Wasser; in 37 Thln. Alkohol und in 625 Thln. Aether. Löslich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien mit tiefgelber Farbe; beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung bleibt freies Luteolin zurück. Wird von HNO_3 leicht zu Oxalsäure oxydirt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phloroglucin und Protokatechusäure (HERZIG, *M.* 17, 422). Giebt mit wenig Eisenchlorid eine grüne und mit mehr Eisenchlorid eine braunrothe Färbung.

Salze: PERKIN, *Soc.* 69, 207. — $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Oeherfarbene, feine Nadeln, erhalten durch Eintragen von viel Salzsäure in einen heißen Brei aus Luteolin und Eisessig. Wird durch Wasser zerlegt. — $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$. Gleich dem Hydrochlorid. — $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{HJ}$ (P., *Soc.* 69, 1442). — $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Orangerothe Nadeln. Wird durch Wasser völlig in seine Komponenten zerlegt. — $\text{PbO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Luteolinlösung mit alkoholischem Bleiacetat erhalten (SCHÜTZENBERGER, PARAF).

Tetramethyläther $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4$. *B.* Aus Luteolin mit KOH, CH_3J und Holzgeist (PERKIN, *Soc.* 69, 211). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192°.

Triäthyläther $C_{24}H_{52}O_6 = C_{15}H_{17}O_3(OC_2H_5)_3$. Zur Reinigung wird das Acetylderivat (s. u.) dargestellt. — Nadeln (aus Alkohol) (PERKIN, *Soe.* 69, 800). Schmelzpt.: 140—143° (HERZIO, *M.* 17, 425). Unlöslich in Alkalien und in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130° entsteht Diäthylätherprotocatechusäure.

Triäthylätheracetat $C_{29}H_{54}O_7 = C_2H_3O_2.C_{15}H_{16}O_2(OC_2H_5)_3$. B. Aus dem Triäthyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (P.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 185—186°. Schwer löslich in Alkohol. Die Lösungen fluoresciren stark blau (HERZIO).

Tetraacetat $C_{33}H_{58}O_{10} = C_{15}H_{16}O_2(C_2H_3O_2)_4$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) (PERKIN). Schmelzpt.: 223—226° (HERZIO, *B.* 29, 1013; *M.* 17, 422). Schwer löslich in Alkohol.

Tetrabenzoat $C_{48}H_{76}O_{10} = C_{15}H_{16}O_2(C_7H_5O_2)_4$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 200—201° (P.). Schwer löslich in Benzol.

Dibromluteolin $C_{16}H_8Br_2O_6$. B. Bei zweitägigem Stehen von Luteolin mit Eisessig und (2 Mol.) Brom (P., *Soe.* 69, 209). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 303°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetraacetat $C_{33}H_{16}Br_2O_{10} = C_{15}H_4Br_2O_2(C_2H_3O_2)_4$. Feine Nadeln. Schmelzpt.: 218 bis 220° (P.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

44. Galaktit $C_9H_{18}O_7$. V. In den gelben Lupinen (RITTHAUSEN, *B.* 29, 896). — D. Man kocht Lupinen mit Alkohol (von 80 %) aus, verdunstet die alkoholischen Auszüge, wäscht den zurückbleibenden Syrup mit Aether, giebt dann Aetzkalilösung (1 Thl. KOH auf 10 Thle. Extrakt) hinzu, und schüttelt mit Ligroin aus. Die alkoholische Lösung säuert man dann mit H_2SO_4 an, und fällt K_2SO_4 durch Alkohol aus. Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in Alkohol (von 96 %), und fällt mit dem $\frac{1}{2}$ Vol. Aether. — Trimetrische (HECHT, *B.* 29, 897) Tafeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 140—142°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Inaktiv. Liefert, beim Kochen mit H_2SO_4 , Galaktose.

45. Gastrolobin. V. In den Blättern und jungen Zweigen von *Gastrolobium bilobum* (MÜLLER, RUMMEL, *J.* 1880, 1032). — Schwärzlich. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und NH_3 . Wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht zersetzt.

46. Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$. V. In der Rinde von *Betula lenta* L. (SCHNEEGANS, GEROCK, *B.* 27 [2] 883). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 120°. Linksdrehend. Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Wird von verd. Mineralsäuren rasch zerlegt unter Abspaltung von Gaultheriaöl.

47. Gentiopikrin $C_{20}H_{30}O_{12}$. V. In der Enzianwurzel (*Gentiana lutea*) (KROMAYER, *J.* 1862, 483). — D. Das alkoholische Extrakt der frischen Wurzel wird in 3 Thln. Wasser gelöst, die Lösung zweimal mit Thierkohle behandelt und die mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Kohle mit starkem Alkohol ausgekocht. (Die Kohle entzieht der Lösung nicht alles Gentiopikrin.) Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit PbO erwärmt. Man filtrirt abermals und entbleit das Filtrat durch H_2S . — Bitter schmeckende Nadeln. Schmelzpt.: 120 bis 125°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze, nicht aber FELLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Gentiogenin und gährungsfähigen Zucker. $C_{20}H_{30}O_{12} = C_{14}H_{16}O_5 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

Gentiogenin $C_{14}H_{16}O_5$. B. Siehe oben. — Gelbbraunes, amorphes Pulver (KROMAYER). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Bleisalze nicht gefällt.

48. Gerbsäuren (vgl. Gerbstoffe).

1. **Chinagerbsäure**. V. In sehr kleiner Menge in der Königs-Chinarinde (SCHWARZ, *J.* 1851, 411). — D. Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht, aus dem Dekokte, durch Magnesia, etwas Chinarothe entfernt und dann mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2S zerlegt (Chinovasäure und etwas Chinarothe bleiben beim Schwefelblei), das Filtrat von Schwefelblei durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit Essigsäure behandelt, wobei Chinarothe zurückbleibt. Das essigsäure Filtrat fällt man mit NH_3 und Bleiacetat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S . — Sehr hygroskopische,

gelbe Masse. Absorbirt lebhaft Sauerstoff, namentlich bei Gegenwart von Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Zucker und Chinarothe (REMBOLD, A. 143, 270).

Chinaroth $C_{28}H_{22}O_{14}$. *B.* Beim Kochen von Chinagerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure (REMBOLD). — Braunrothes Pulver. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Essigsäure und Protokatechusäure. In der ammoniakalischen Lösung erzeugen $CaCl_2$ und $BaCl_2$ sehr feinflockige, dunkelrothbraune Niederschläge: $Ca.C_{28}H_{20}O_{14}$ (bei 135°) und $Ba.C_{28}H_{20}O_{14}$ (bei 135°).

Nach SCHWARZ ist in der Chinarine ein Chinarothe $C_{12}H_{14}O_7$ enthalten, das auch entsteht, wenn eine ammoniakalische Lösung von Chinagerbsäure an der Luft stehen bleibt. Es kann der Rinde durch NH_3 entzogen werden. Man fällt es aus dieser Lösung mit HCl , digerirt den Niederschlag mit Kalkmilch und zerlegt das ungelöste Chinarothesalz mit HCl . Es ist chokoladenbraun; in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe. (Das Chinarothe, welches sich beim Zerlegen der Chinagerbsäure mit H_2SO_4 bildet, löst sich, nach SCHWARZ, in Alkalien mit lauchgrüner Farbe.)

Nach STAEBELIN und HOFSTETTER hat das Chinarothe (Chinaphlobaphen) aus Chinarine dieselbe Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_{13}$, wie das Phlobaphen aus Kiefernrinde. Es liefert, beim Schmelzen mit Kali, viel Protokatechusäure (HLASIWETZ, A. 143, 307).

2. **Chinovagerbsäure** $C_{14}H_{18}O_8$ (?). *V.* In der Rinde von China nova (HLASIWETZ, A. 79, 129). — *D.* Das wässrige Dekokt der Rinde wird durch Bleizucker gefällt, das Filtrat vom Niederschlage in drei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit Bleiessig ausgefällt und die zwei anderen Drittel hinzugegeben. Man filtrirt und fällt nun durch Bleiessig alle Chinovagerbsäure. — Durchsichtige, bernsteingelbe Masse. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne und mit NH_3 eine braune Färbung. Absorbirt, bei Gegenwart von Alkalien oder Erden, Sauerstoff. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und Chinovarothe $C_{28}H_{26}O_{12}$ (REMBOLD, A. 143, 273).

Salze: HLASIWETZ.

Chinovarothe $C_{28}H_{26}O_{12}$. *V.* In der Rinde von China nova (HLASIWETZ). — *D.* Durch Ausziehen der Rinde mit NH_3 und Fällen der Lösung mit HCl . — Fast schwarzes, glänzendes Harz. Beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von alkoholischem Bleiacetat völlig gefällt. Verbindet sich mit CaO und BaO zu unlöslichen Salzen. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure (REMBOLD).

3. **Eichengerbsäure** $C_{17}H_{16}O_9$ (ETTI), $C_{14}H_{14}O_7$ (LÖWE), $C_{15}H_{16}O_{10}$ (BÖTTINGER). *V.* In der Eichenrinde. Im Thee (ROCHLEDER, A. 63, 205). — *D.* Gröblich zerkleinerte Eichenrinde wird bei 40–50° getrocknet, dann gepulvert und durch ein nicht zu feines Sieb geschlagen, wobei die Bastfasern zurückbleiben. Das durchgeseibte Pulver wird in gelinder Wärme mit sehr verdünntem Weingeist ausgezogen, die Lösung mit so viel Aether versetzt, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt, und dann mit Essigäther wiederholt geschüttelt. Der Essigäther wird abdestillirt, der Rückstand von der ausgeschiedenen Ellagsäure abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Das zurückbleibende Pulver befreit man, durch absoluten Aether, von Gallussäure und Harz, zieht dann durch ein alkoholfreies Gemisch von 3 Thlu. Essigäther und 1 Thl. Aether die Gerbsäure aus; ungelöst bleibt Phlobaphen (ETTI, M. 1, 264). — Eichenlohe wird durch Aether von Gallussäure befreit und dann mit Alkohol erschöpft. Man verdunstet den Alkohol, behandelt den Rückstand mit Aether und dann mit Wasser. In Lösung geht die Gerbsäure, ungelöst bleibt Phlobaphen. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich, nach dem Verdünnen und Stehenlassen, Phlobaphen ab. Man filtrirt und dampft ein, wobei wieder Phlobaphen ausfällt. Die stark concentrirte Lösung wird mit viel kaltem Wasser verdünnt, filtrirt, wieder eingedampft und durch erneutes Verdünnen mit Wasser von Phlobaphen befreit (BOETTINGER, A. 202, 270). — Man erschöpft Eichenrinde mit Weingeist (von 90%), verdunstet den alkoholischen Auszug zum Syrup und vermischt diesen mit dem 8–10fachen Volumen Wasser. Hierdurch wird Eichenrothe gefällt, von dem weitere Mengen durch Eintragen von $NaCl$ niedergeschlagen werden. Man filtrirt und entfernt aus dem Filtrat, zunächst durch Aether, Gallussäure und zieht dann durch Essigäther die Eichengerbsäure aus (LÖWE, Fr. 20, 210). — Röthlichweißes Pulver. Geht bei 130–140° in das Anhydrid über. 100 Thle. Wasser lösen 0,6 Thle. Säure. Leicht löslich in verdünntem Weingeist, schwerer in Essigäther, unlöslich in Benzol. 100 Thle. alkoholfreier Aether lösen 0,035 Thle. Säure (ETTI, M. 4, 514). Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen weißlichgelben Niederschlag (bei Gegen-

wart von Anhydrid ist derselbe schmutzig röthlichgelb); sie wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt (nach einiger Zeit entsteht ein dunkelblauer Niederschlag). Die Lösung in sehr verdünntem Alkohol wird durch Leim gefällt. — Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder auch bei längerem Kochen mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien — aber nicht durch Emulsin — in Zucker und Eichenroth (BÖTTINGER). Der Zucker ist ein süßer und zugleich widerlich bitter schmeckender Syrup, der FENLINO'sche Lösung leicht reducirt. Formel: $C_{12}H_{18}O_9$ (GRABOWSKI, A. 145, 2). Der Zucker ist Glykose (BÖTTINGER, B. 14, 1598); daneben scheiden sich, durch mehrmonatliches Stehen, noch Krystalle von Quercit ab (BÖTTINGER). Beim Kochen von Eichengerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1:20) entsteht ein rothes Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{15}$ (s. S. 588); beim Erhitzen von Eichengerbsäure mit verdünnter H_2SO_4 (1:6) auf 130—140° wird etwas Gallussäure gebildet; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150—180° scheint Methylchlorid zu entstehen. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Protocatechusäure, etwas Brenzkatechin und eine Spur Phloroglucin. Bei der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Eisengerbsäure entstehen Hydroquercinsäure (s. S. 589), Hydroquergalsäure $C_{14}H_{14}O_6$ und Lagsäure $C_4H_4O_3$ (BÖTTINGER, A. 263, 121).

Nach ERRI ist die Eichengerbsäure kein Glykosid; bei 100° getrocknet, entspricht sie der Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ und geht bei 130—140° in das Anhydrid $C_{34}H_{28}O_{16}$ über. Der von BÖTTINGER beobachtete Zucker findet sich in der Rinde im freien Zustande vor, ebenso der Quercit (ERRI, B. 14, 1826; M. 4, 517). Auch LÖWE fand, dass die Eichengerbsäure kein Glykosid ist. Bei 100° getrocknet, entspricht sie der Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$, bei 120°: $C_{28}H_{28}O_{14}$. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleizucker wird ein Salz $C_{28}H_{28}O_{14} \cdot 3PbO$ erhalten. Beim Erhitzen mit zweiprocentiger Schwefelsäure auf 110° wandelt sich die Eichengerbsäure in ein Anhydrid $C_{28}H_{22}O_{11}$ (bei 120°) um, das ein rothbraunes, in Alkohol unlösliches Pulver bildet. Das in der Eichenrinde erhaltene Eichenroth fand LÖWE nach der Formel $C_{28}H_{24}O_{12}$ (bei 120°) zusammengesetzt. Es löste sich sehr wenig in kaltem Wasser, aber erheblich in einer wässrigen Eichengerbsäurelösung, leicht in Alkohol (von 90%). Die Lösung in wässrigem Alkohol verhielt sich gegen Leim und Eisenoxydlösung ganz wie Eichengerbsäure. Bleisalz des Eichenrothes: $C_{28}H_{28}O_{14} \cdot PbO$ (bei 100°). Beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 110° geht das Eichenroth in das Anhydrid $C_{28}H_{22}O_{11}$ der Eichengerbsäure über. Auch beim Erhitzen von Eichengerbsäure mit Wasser auf 110° entstehen Eichenroth und das Anhydrid $C_{28}H_{24}O_{12}$ (LÖWE). Verhalten der Eichengerbsäure: ERRI, B. 17, 1820.

Gerbstoffe der Eichenrinde: TRIMBLE, The tannins II, S. 77.

Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$. V. In der Eichenrinde (ERRI, M. 1, 268). — B. Beim Erhitzen von Eichengerbsäure auf 130—140° (ERRI). — Braunrothes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien, unlöslich in alkoholfreiem Essigäther. Wird aus der Lösung in verdünntem Alkohol durch Leim gefällt. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin und Brenzkatechindimethyläther. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren, in ein braunrothes Pulver $C_{34}H_{28}O_{16}$ (bei 130° getrocknet) um, das sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Alkalien löst. Die alkoholische Lösung des Anhydrids giebt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag. — $Ba.C_{34}H_{28}O_{17}$ (bei 130°). D. Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Anhydrids mit $BaCl_2$.

Eichenphlobaphen, Eichenroth $C_{14}H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 180°) oder $C_{34}H_{26}O_{16}$ (?). V. In der Eichenrinde (GRABOWSKI, A. 145, 3; OSER, J. 1876, 903; BÖTTINGER, A. 202, 270). — B. Beim Kochen der Eichengerbsäure mit verdünnten Säuren (GRABOWSKI; BÖTTINGER). — D. Aus Eichenlohe (s. Eichengerbsäure). Das Phlobaphen wird mit heißem Alkohol ausgezogen, wobei mit der Gerbsäure viel Phlobaphen in Lösung geht. Man verdampft die alkoholischen Auszüge und entzieht dem Rückstande, durch heißes Wasser, die beigemengte Gerbsäure (BÖTTINGER). — Zu Klumpen zusammengehaltes, röthlich-braunes Pulver. Unlöslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol, Aether und siedendem Benzol; unlöslich in Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Soda. Löslich in Eichengerbsäurelösung und mit rothbrauner Farbe in Alkalien; die alkalische Lösung absorbiert Sauerstoff. Wird von Eisenchlorid geschwärzt. Wird von Oxydationsmitteln (NHO_3 , CrO_3 , $KMnO_4$) total verbrannt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protocatechusäure, Essigsäure und Phloroglucin (?). Zersetzt sich, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—230°, in CO_2 und ein schwarzes Pulver $C_{12}H_6O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Pyrogallol-anhydrid?, s. Pyrogallol).

$C_{38}H_{20}O_{17} \cdot K_6$. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser (BÖTTINGER, A. 240, 340).

Hexabromeichenrindenroth $C_{38}H_{20}Br_6O_{17}$. B. Beim Versetzen von Phlobaphen mit einer Lösung von überschüssigem Brom in $CHCl_3$ (BÖTTINGER, A. 240, 341). —

Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser und CHCl_3 , wenig löslich in kochendem Alkohol und Essigäther, leicht in verdünnten Alkalien. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein Heptacetylderivat $\text{C}_{38}\text{H}_{18}\text{Br}_6\text{O}_{17}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_7$, das sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung löst.

Dekabromeichenrindenroth $\text{C}_{38}\text{H}_{16}\text{Br}_{10}\text{O}_{17}$. *B.* Aus dem Hexabromderivat und Brom bei 50° , im Rohr (BÖTTINGER). — Verliert bei 60° HBr. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien und Soda, ungemein leicht in Alkohol. Zersetzt sich, beim Kochen mit Barytwasser, unter Verlust von CO_2 und HBr.

Triacetylphlobaphen $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_9 = \text{C}_{14}\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_6$. *D.* Durch Erhitzen von Phlobaphen mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BÖTTINGER). — Aehnelt dem Phlobaphen. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol. Wird durch Alkalien und MgO leicht verseift.

Tribenzoylphlobaphen $\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{O}_9 = \text{C}_{14}\text{H}_7(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3\text{O}_6$. Grauschwarz. Wird, schon bei längerem Kochen mit Alkohol, völlig zersetzt.

BÖTTINGER (*A.* 240, 339) ertheilt dem Phlobaphen die Formel $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_{17}$, dem Acetylderivat die Formel $\text{C}_{38}\text{H}_{19}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_7\text{O}_{17}$ und dem Zersetzungsprodukt durch HCl die Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Aus Phlobaphen, alkoholischem Kali und Alkyljodiden entstehen bei 130° Alkylderivate.

Nach ERRI (*M.* 1, 270) kommt dem Eichenroth in der Eichenrinde die Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{80}\text{O}_{17}$ zu; es ist identisch mit dem Produkte, das beim Erhitzen der Eichengerbsäure auf 140° entsteht. Diese Säure geht, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in ein Eichenroth $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_{15}$ über, das aber in Alkohol leicht löslich ist und FENLINGS'sche Lösung reducirt. Das Phlobaphen ist so gut wie unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Weingeist von jeder Stärke. Unlöslich in Benzol (ERRI, *M.* 4, 515).

HOPPE (*H.* 13, 89) ertheilt dem Eichenroth die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$. Beim Erhitzen mit Kali auf 240° liefert es Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Protokatechusäure, Brenzkatechin und eine braune, amorphe Hymatomelansäure $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_9$ (s. Bd. I, S. 1109), die sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löst.

Eichenroth von LÖWE s. S. 587).

Dibromeichenrindengerbsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_{10}$. *B.* Beim allmählichen Versetzen eines kalt bereiteten wässrigen Auszuges der Eichenrinde mit Brom (BÖTTINGER, *A.* 240, 331). — Gelb, amorph. Verkohlt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, nicht sehr leicht in Alkohol oder Essigäther, aber sehr leicht in einem Gemisch von Alkohol und Essigäther. Leicht löslich in Alkalien und Soda, wenig in CS_2 , besser in heißem Anilin. Verliert, beim Kochen mit verdünnten Alkalien, kein Brom. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel blauschwarz gefärbt und daneben gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit 4 Thln. conc. HCl auf 180° , in CO_2 , CH_3Cl und einen schwarzen Körper $(\text{C}_{17}\text{H}_6\text{O}_6)_x$, der sich nicht in Wasser, Alkohol oder verdünnten Alkalien löst. Beim Stehen der alkoholisch-ätherischen Lösung von $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_{10}$ mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht ein Körper $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{NO}_{10}$. Brom erzeugt den Körper $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_{10}$ (s. u.).

Pentacetylderivat $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_{18} = \text{C}_{19}\text{H}_9\text{Br}_2\text{O}_{10}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_8$. *B.* Aus Dibromeichenrindengerbsäure und Essigsäureanhydrid bei höchstens 80° (BÖTTINGER, *A.* 240, 333). — Hellgraubraunes Pulver. Unlöslich in kaltem Alkohol und in kalter verdünnter Sodalösung.

Tetrabromdehydroeichenrindengerbsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_{10}$. *B.* In CHCl_3 vertheilte Dibromeichenrindengerbsäure wird mit Brom übergossen und 1 Tag stehen gelassen (BÖTTINGER, *A.* 240, 336). — Ziegelroth. Sehr leicht löslich in Alkohol, CS_2 , Alkalien und Soda. Beim Erhitzen mit conc. HCl auf 200° entstehen CO_2 , CH_3Cl und ein bromfreier Körper. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein pulverförmiges Pentacetylderivat $\text{C}_{19}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_{10}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$.

Eichengerbsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_9$. *V.* Wurde von ERRI (*M.* 4, 523) in einer Eichenrinde aufgefunden. — *D.* Man erschöpft die Rinde durch Ausziehen mit Alkohol von 20% und schüttelt dann den alkoholischen Auszug mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in wässrigem Weingeist gelöst und die Lösung so lange mit Bleiessig gefällt, bis der Niederschlag rein gelb zu werden anfängt. Dann wird filtrirt und aus dem Filtrate, durch Aether, die Gerbsäure ausgezogen. — Amorph; röthlich-weiß. Fängt bei 124° an, Wasser zu verlieren, schmilzt bei 140° , wird dann unter Wasserverlust wieder fest und braunroth. Zeigt die gleiche Löslichkeit und im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Gerbsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9$, nur wird ihre Lösung in wässrigem Weingeist durch wenig Eisenchlorid bläulich grün und dann intensiv grün gefärbt. Auf Zusatz von Soda geht die grüne Färbung in blau und dann in roth über. Aus der grünen Lösung scheidet sich bald ein grüner Niederschlag ab, der sich in mehr

Eisenchlorid löst. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) auf 130°, etwas Methylchlorid. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 (1:12) auf 130° entsteht etwas Gallussäure (?).

Anhydride (Ertt). I. **Phlobaphen** $C_{40}H_{36}O_{17}$. Findet sich in der Rinde und wird auch durch Erhitzen der Gerbsäure auf 140° gebildet.

II. $C_{40}H_{36}O_{16}$. D. Man erwärmt die Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol von 90%, wobei das IV. Anhydrid ungelöst bleibt.

III. $C_{40}H_{34}O_{15}$. B. Beim Kochen der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

IV. $C_{40}H_{32}O_{14}$. D. Die Lösung der Gerbsäure in Alkohol (von 20%) wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Lösung 25% H_2SO_4 enthält, und dann 4 Stunden lang, im Rohr, auf 130–140° erhitzt.

Quercin, Quercinsäure, Eichenholzgerbsäure $C_{15}H_{12}O_8 + 2H_2O$. D. Man löst 1 Thl. käufliches Eichenholzextrakt in 20 Thln. Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung im Wasserbade. Der Rückstand wird 3–4 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt und dann die filtrirte Lösung in Wasser gegossen. Den gewaschenen Niederschlag des Pentacetylderivates erhitzt man zwei Stunden lang mit Wasser, im Rohr, auf 135°, verdunstet die Lösung wiederholt mit Wasser bei höchstens 25° und löst den Rückstand in absolutem Alkohol. Die Lösung wird bei niedriger Temperatur verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und im Exsiccator verdunstet (BÖTTINGER, A. 238, 366). — Hellgelbbraunes, hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Bleizucker und Leim gefällt, aber nicht durch Bromwasser. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O , den Rest bei 135°. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen Hydroquercinsäure $C_{15}H_{16}O_6$ und Querlaktone $C_5H_6O_2$.

Pentacetylderivat $C_{25}H_{22}O_{14} = C_{15}H_7(C_2H_3O)_5O_9$. B. Siehe Eichenholzgerbsäure (BÖTTINGER, A. 238, 369). — Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, Eisessig und Essigäther. Unlöslich in kalter, verdünnter Sodalösung, löst sich allmählich in heißer Sodalösung, unter Abspaltung von Acetyl. Wird durch Vitriolöl verseift, dabei ein Anhydrid der Gerbsäure liefernd. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140° werden CO_2 und CH_2Cl gebildet. Beim Schmelzen mit KOH entsteht eine sehr kleine Menge Protocatechusäure. Beim Eintropfen von Brom in eine Lösung von Pentacetyleichenholzgerbsäure in $CHCl_3$ entsteht ein dickflüssiger Körper, der, nach dem Waschen mit $CHCl_3$ und mit SO_2 , in ein Pulver $C_{15}H_{10}Br(C_2H_3O)_9$ übergeht, das sich leicht in verdünnter Sodalösung, in $CHCl_3$, absolutem Alkohol und in Essigäther löst. Durch Erwärmen mit Brom (und Eisessig) auf 40–45° geht es in den Körper $C_{15}H_7Br_4(C_2H_3O)_9$ über.

Hydroquercinsäure $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$. B. Entsteht, neben Querlaktone (s. u.), bei 4-stündigem, gelindem Sieden von 1 Thl. Pentacetyleichenholzgerbsäure mit Natronlauge (1½ Vol. Lauge von 1,28 spec. Gew., 3 Vol. H_2O) und 6–8 Thln. Natriumamalgam (mit 3% Na) (BÖTTINGER, A. 263, 110). Man fällt, nach dem Erkalten, durch verd. H_2SO_4 und entfernt aus dem Niederschlage, durch Aether, belgemengtes Querlaktone. — Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Beim Erhitzen mit konc. HJ entsteht CH_3J . Geht bei 170° in $C_{15}H_{14}O_6$ über. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Pentacetylderivat. — $Ba(C_{15}H_{15}O_6)_2$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. — $Pb.A_2$. Niederschlag. — $Ag.C_{15}H_{15}O_6 + C_{15}H_{16}O_6$.

Querlaktone $C_5H_6O_2$. B. Siehe Hydroquercinsäure (BÖTTINGER, A. 263, 117). Findet sich auch im Filtrate von der Darstellung der Hydroquercinsäure und wird daraus, durch Ausschütteln mit Aether, gewonnen. — Amorph. Wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Essigäther. Unlöslich in Benzol oder Ligroin. Beim Kochen mit Baryt entsteht ein unlösliches Baryumsalz, aus welchen Säuren wieder Querlaktone abscheiden. — $Pb(C_5H_7O_2)_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus einer, mit Essigsäure neutralisirten, Lösung von Querlaktone in NH_3 , mit Bleizucker.

Das aus der Eichenholzgerbsäure hervorgehende **Eichenroth** giebt mit Brom (in Gegenwart von $CHCl_3$) ein braunes, in Alkohol kaum lösliches Derivat $C_{15}H_6Br_4O_8$ (BÖTTINGER, A. 240, 345).

In der Lohgerberei bewirken Eichengerbsäure und das Phlobaphen gemeinschaftlich die Gerbung, doch hat das Phlobaphen dabei den größeren Antheil, es ist das eigentliche gerbende Princip. Wenn man lohbares Leder erst mit verdünnter Sodalösung erschöpft und dann mit verdünnter Natronlauge behandelt, so wird viel Phlobaphen und nur sehr wenig Gerbsäure ausgezogen (BÖTTINGER).

Der Gerbstoffgehalt in den Eichenknospen ist viel größer als jener der Zweige. In den frischen Trieben steigt der Gerbstoffgehalt vom Juli an sehr bedeutend; er nimmt

im Winter ab. Die Eichenblätter enthalten viel, und zwar dieselbe Gerbsäure wie die Rinde und daneben Ellagsäure (OSER, J. 1876, 903).

4. Farbiges Gerbstoff $C_{27}H_{28}O_{11}$ des Erlenholzes (*Alnus glutinosa* (DREYKORN, REICHARD, J. 1870, 858). — *D.* Erlenholzsägemehl wird mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit H_2S zerlegt und das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen. — Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Aether, Benzol, CS_2 ; schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss in verdünntem Weingeist. Giebt mit Eisenchlorid eine schmutzigrüne Färbung. Wird durch Leimlösung gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren und auch bei der Einwirkung von Fermenten, in Erlenroth und Zucker. $3C_{27}H_{28}O_{11} + 3H_2O = 3C_{23}H_{22}O_8 + 2C_6H_{12}O_6$. Liefert, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, Protokatechusäure und Essigsäure. — $Pb.C_{27}H_{28}O_{11}$ und $2Cu(C_{27}H_{27}O_{11})_2 + Cu(OH)_2$. Niederschläge.

Erlenroth $C_{29}H_{32}O_8$ (über H_2SO_4 getrocknet). Rothbraun; unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, löslich in Alkalien. Geht bei 130° in $C_{46}H_{38}O_{13}$ über. — $Pb_2.C_{46}H_{34}O_{13}$ (bei 130°). Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Erlenroth mit Bleiacetat erhalten.

5. Filixgerbsäure. *V.* In der Farnwurzel (von *Aspidium Filix Mas*) (MALIN, A. 143, 276). — *D.* Das wässrige Dekokt der Farnwurzel wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Bleizucker gefällt. Man zerlegt den Niederschlag mit H_2S . — Amorph. Wenig löslich in starkem Alkohol, ziemlich leicht in gewöhnlichem. Giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Soda violettroth werdende Färbung. Reducirt alkalische Kupferlösung. Wird von Leimlösung gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen syrupförmigen Zucker und in Filixroth.

Filixroth $C_{26}H_{18}O_{12}$. *B.* S. oben. — Löslich in NH_3 . Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure.

6. Digallussäureglykosid. *V.* Findet sich, neben viel Ellagengerbsäure, in der Algarbilla (Früchte von *Caesalpinia brevifolia Benth.*, Chili) und in den Myrobalanen (ZÖLFFEL, *Privatmitth.*). — Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl , in Gallussäure und Glykose.

7. Granatgerbsäure $C_{20}H_{16}O_{13}$. *V.* In der Granatwurzelrinde (REMBOLD, A. 143, 285). — *D.* Das wässrige Dekokt der Rinde wird partiell mit Bleizucker gefällt; es schlägt sich zunächst Galläpfeltannin und dann Granatgerbsäure nieder. — Amorphes, grünlichgelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether. Reducirt Silber- und FENLINO'sche Lösung. Wird durch Leimlösung gefällt. Färbt sich mit Eisenchlorid tintenartig, unter Bildung eines schwarzen Niederschlages. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen syrupförmigen Zucker und Ellagsäure. $C_{20}H_{16}O_{13} + H_2O = C_8H_{12}O_6 + C_{14}H_8O_6$.

8. Nucitannin. *V.* Neben Ellag- und Gallussäure in den Epispermen der Wallnüsse (PURPSON, Z. 1869, 668). — Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Bleissig gefällt. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Zucker und Rothsäure $C_{14}H_{12}O_7$. Diese ist braunroth, amorph, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_{28}H_{24}O_{15}$. Amorpher Niederschlag. — $Pb.C_{14}H_{12}O_8$. Olivenfarbiger Niederschlag.

9. Quebrachogerbsäure $C_{26}H_{24}O_{10}$ (?). In Quebracho colorado (ARATA, J. 1879, 906). — Liefert, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin. Mit HNO_3 entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Schmelzen mit Kali oder Behandeln mit H_2SO_4 werden Phloroglucin und Protokatechusäure gebildet.

10. Ratanhiagerbsäure. *V.* In der Wurzelrinde von *Krameria triandra* (WITTESTEIN, J. 1854, 656; GRABOWSKI, A. 143, 274). — *D.* Officinelles Retanhiextract (durch Ausziehen der Wurzelrinde mit kaltem Wasser und Eindampfen der Lösung bereitet) wird mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Roth; löst sich in Wasser zur trüben Lösung. Reducirt FENLINO'sche Lösung. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen syrupförmigen Zucker und in Ratanhiaroth.

Ratanhiaroth $C_{26}H_{22}O_{11}$ (GRABOWSKI). Rothbraunes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in NH_3 . Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure. — Isomer mit dem Spaltungsprodukte der Kastaniengerbsäure (s. d.).

Nach RAABE (J. 1880, 1060) ist die Ratanhiagerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ ein amorphes, hellgelbes Pulver, das sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther, aber nicht in reinem Aether löst. Mit Bleizucker liefert sie einen Niederschlag $Pb.C_{20}H_{18}O_9$. Beim Erhitzen

mit verd. H_2SO_4 , im Rohr, auf 100° liefert sie Ratanhiaroth $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (verschieden von dem in der Ratanhiawurzel vorkommenden), aber keinen Zucker. Ratanhiagerbsäure und Ratanhiaroth liefern, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure.

11. **Rheumgerbsäure** $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{14}$. *V.* In der Rhabarberwurzel (KUBLY, *Z.* 1868, 308). — Gelbbraunes Pulver, unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Reducirt Silberlösung. Wird durch Leimlösung gefällt. Giebt mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in gährungsfähigen Zucker und Rheumsäure. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{14} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_9$. — $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{14}$. Weißgrauer Niederschlag.

Rheumsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_9$. Aehnelt der Rheumgerbsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem und in Alkohol, unlöslich in Aether. Fällt Leimlösung und Alkaloide.

12. **Tanacetumgerbsäure** $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_{31}$ (?). *V.* Im Kraut und den Blüten von Tanacetum vulgare (LEPPIO, *J.* 1882, 1176). — Wird, durch Kochen mit verd. H_2SO_4 , in Zucker und Katechin gespalten.

49. **Globularin** $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$. *V.* In den Blättern von Globularia alypum *L.* (WALZ, *J.* 1860, 560; HECKEL, SCHLAGDENHAUFEN, *A. ch.* [5] 28, 72). — Amorph; schmeckt bitter. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und CHCl_3 . Reagirt sauer. Wird aus der wässrigen Lösung durch Jod, Brom und Tannin gefällt, nicht aber durch Metallsalze. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und Globularetin. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_9\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Das Globularetin löst sich in Kalilauge; kocht man diese Lösung, so wandelt sich das Globularetin in Zimmtsäure um (H., SCH.). $\text{C}_9\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$.

50. **Glycyphyllin** $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ und $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *V.* In den Blättern von Smilax glycyphylla (Australien) (WRIGHT, RENNIE, *Soc.* 39, 237; RENNIE, *Soc.* 49, 857). — *D.* Man zieht die Blätter und Zweige mit starkem Alkohol aus, verdampft die alkoholische Lösung und zieht den Rückstand wiederholt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdampft und der Rückstand aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. — Krystallisirt (aus wasserhaltigem Aether) mit $3\text{H}_2\text{O}$ und (aus Wasser) mit $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in großen Prismen. Fängt bei $110\text{--}115^\circ$ an sich zu zersetzen und schmilzt bei $175\text{--}180^\circ$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, etwas löslich in Aether, unlöslich in CHCl_3 , Benzol und Ligroin. Löslich in Alkalien. Wird durch Bleieisig gefällt, aber nicht durch Bleizucker. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 , in Phloretin $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ und Isoduleit $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$.

51. **Glycyrrhizinsäure** $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_{18}$. *V.* In der Süßholzwurzel (von Glycyrrhiza glabra *L.* und *G. glandulifera* — Südsibirien, Ungarn, Griechenland) (VOGEL, *A.* 48, 347; LADE, *A.* 59, 224), an Ammoniak gebunden (HABERMANN, *A.* 197, 105). Kommt auch in Farnen u. s. w. vor (GUIONET, *J.* 1885, 1772). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S erhalten. Sie scheidet sich aus der heifsen, wässrigen Lösung als Gallerte aus, die zu einer braunen, dem Albumin ähnlichen Masse eintrocknet. Quillt in kaltem Wasser gallertartig auf und löst sich in kochendem Eisessig. Kaum löslich in Aether und absolutem Alkohol. Bräunt sich bei 100° . Schmeckt rein süß; reagirt deutlich sauer; zerlegt bei Siedehitze langsam die Carbonate der Erden. Reducirt FENNING'sche Lösung beim Erwärmen. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Parazuckersäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8$ und Glycyrrhetin. Dreibasische Säure; ihr saures Ammoniak- und Kaliumsalz krystallisiren gut und schmecken intensiv süß.

Salze: HABERMANN. — $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_{18}$. *D.* Aus der Süßholzwurzel. Man löst käufliches Glycyrrhizin ammoniacale (das eingedickte, wässrige Extrakt der Süßholzwurzel) in kochendem Eisessig, filtrirt kochendheiß und lässt das erkalte Filtrat einige Tage über Kalk stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit etwas Eisessig und einmal mit absolutem Alkohol gewaschen und dann abgepresst. Man krystallisirt sie zweimal aus Eisessig und dann 2–3 Mal aus absolutem Alkohol um (HABERMANN, *A.* 197, 110). — Schwach gelbliche Blättchen. Unlöslich in Aether, wenig löslich in absolutem Alkohol und kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser. Scheidet sich, aus der Lösung in Wasser oder in schwachem Alkohol, als amorphe, gummiartige Masse ab. Sehr leicht löslich in Alkalien. Durch Verdunsten emer Lösung des sauren Salzes in überschüssigem Ammoniak, über H_2SO_4 , hinterbleibt das neutrale Salz $(\text{NH}_4)_3\text{C}_4\text{H}_{20}\text{NO}_{18}$ als amorphes, hellbraungelbes Gummi, das sich leicht in Wasser, aber nicht in absolutem

Alkohol löst. Schmeckt widerlich süß. — $K_3C_{44}H_{60}NO_{18}$. Feinkörnig, krystallinisch. Quillt in kaltem Wasser zur Gallerte auf; löst sich leicht in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol (von mehr als 90 $\frac{0}{10}$). Schmeckt viel süßer wie Rohrzucker und das saure glycyrrhizinsäure Ammoniak. — $K_3C_{44}H_{60}NO_{18}$. Gelblichweiße, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Aus der Lösung in Eisessig krystallisirt das saure Salz. — $Ba_3(C_{44}H_{60}NO_{18})_2$. Flockiger Niederschlag (vgl. SESTINI, *J.* 1878, 930). — $Pb_3(C_{44}H_{60}NO_{18})_2$. Gelbbraunes Gummi; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, löslich in Eisessig.

Die krystallisirte Glycyrrhizinsäure ist nach SESTINI (*J.* 1879, 921) ein Abkömmling des natürlich vorkommenden amorphen Glycyrrhizins. — Für die Kalk- und Barytverbindungen des Letzteren giebt S. die Formeln: $3CaO \cdot 5C_{24}H_{36}O_9$ und $3BaO \cdot 5C_{24}H_{36}O_9$.

Glycyrrhetin $C_{32}H_{47}NO_4$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. Glycyrrhizin mit 50 Thln. Wasser und $1-1\frac{1}{2}$ Thl. H_2SO_4 (HABERMANN, *J.* 1880, 1029). $C_{44}H_{63}NO_{18} + 2H_2O = C_{32}H_{47}NO_4 + 2C_6H_{10}O_8$ (Parazuckersäure). Das ausgefällte Glycyrrhetin wird in kochendem Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt. — Geschmackloses Krystallpulver. Schmelzp.: 200°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien und Aether; löslich in Alkohol, Eisessig und Vitriolöl. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, keine p-Oxybenzoësäure (vgl. WESELSKY, *B.* 9, 1158).

Diacetat $C_{36}H_{51}NO_6 = C_{32}H_{45}(C_2H_3O)_2NO_4$. *D.* Aus Glycyrrhetin und Acetylchlorid (HABERMANN). — Undeutlich krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 oder $KMnO_4$, einen amorphen Körper $C_{32}H_{47}NO_6$.

Bromglycyrrhetin $C_{32}H_{46}BrNO_4$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessig-saure Glycyrrhetinlösung (H.). — Mikrokristallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig, leicht in $CHCl_3$.

Nitroglycyrrhetin $C_{32}H_{46}(NO_2)NO_4$. *D.* Durch Behandeln von Glycyrrhetin, in wenig Eisessig gelöst, mit conc. HNO_3 (H.). — Pulver.

Glycyrrhizinbitter $C_{36}H_{57}NO_{13}$. *V.* In der Süßholzwurzel (HABERMANN, *J.* 1880, 1031). — *D.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des sauren glycyrrhizinsäuren Ammoniaks wird verdunstet und der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen, wodurch nur der Bitterstoff gelöst wird. — Amorph. Wenig löslich in Wasser, schwer in reinem Aether, leicht in Eisessig und Soda.

Glycyrrhizinharz. *V.* In der Süßholzwurzel (HABERMANN). Ist in den Eisessig-laugen der ersten Reinigung des Glycyrrhizins enthalten. — Braunschwarz. Löslich in Alkohol, Kali und Soda. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, flüchtige Fettsäuren und p-Oxybenzoësäure.

52. Glykodrupose $C_{24}H_{36}O_{16}$. *V.* Hauptbestandtheil der Concretionen in den Birnen (ERDMANN, *A.* 138, 1). — *D.* Die Birnen werden mit Wasser weich gekocht, zum Brei zerrieben und auf ein großes Metallsieb gebracht. Aus dem zurückgebliebenen Brei scheidet man durch Schlämmen die Concretionen ab. Sie werden längere Zeit mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann mit Wasser, Alkohol Aether gewaschen. — Schwach gelbrothe, kleine Körner. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in Alkalien, kalten, verdünnten Säuren und Kupferoxydammoniak. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Glykose und Drupose (s. Bd. I, S. 1080).

53. Glykoligose $C_{30}H_{46}O_{21}$. *V.* Im Tannenholz (ERDMANN, *A. Spl.* 5, 223). — *D.* Geraspelt es Tannenholz wird anhaltend mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen. — Gelblichweiße. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; nur spurenweise löslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Glykose und Lignose. $C_{30}H_{46}O_{21} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{26}O_{11}$. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Essigsäure, Bernsteinsäure und Brenzkatechin (?).

54. Gratiolin $C_{20}H_{34}O_7$. *V.* Im Kraute von *Gratiola officinalis*, neben Gratiolin, Gratiolakrin u. s. w. (WALZ, *J.* 1858, 518). — Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker, Gratioletin $C_{17}H_{28}O_6$ (krystallisirbar, unlöslich in Wasser und Aether) und Gratioleretin $C_{17}H_{28}O_8$ (harzartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether).

Das Gratiolin $C_{16}H_{31}O_{17}$ wird durch Alkalien und Säuren sehr leicht gespalten in Zucker und in Wasser lösliches Gratiololetin $C_{40}H_{68}O_{17}$. Dieses spaltet sich, beim

Kochen mit verdünnten Säuren, weiter in Zucker, **Gratiosoleretin** $C_{34}H_{52}O_9$ (löslich in Aether) und **Hydrogratiosoleretin** $C_{84}H_{69}O_{11}$ (unlöslich in Aether).

55. Glykosid $C_{32}H_{54}O_{11}$. *V.* In den Blättern von **Hedera helix** (Epheu) (VINCENT, *Bl.* 35, 231; vgl. HARTSEN, *J.* 1875, 827). — *D.* Das trockene alkoholische Extrakt der Blätter wird mit kaltem Benzol gewaschen und dann in kochendem Aceton aufgenommen. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt (*V.*). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt, unter schwacher Färbung, bei 233°. $[\alpha]_D = -47,5^\circ$ (in Alkohol gelöst). Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Ligroin; sehr wenig löslich in kaltem Aceton, Benzol, Aether. Reichlich löslich in kochendem Alkohol (von 90%); leicht in heißen Alkalien. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen krystallisirbaren, nicht gährungsfähigen Zucker, der FEHLING'sche Lösung reducirt, und ein Spaltungsprodukt $C_{26}H_{44}O_6$, das bei 278–280° schmilzt, mikroskopische Prismen bildet und in Alkohol weniger löslich ist, als die Stammsubstanz; $[\alpha]_D = +42,6^\circ$.

56. Helleborein $C_{26}H_{44}O_{15}$. *V.* Findet sich in der schwarzen Nieswurz (*Helleborus niger L.*) viel reichlicher vor, als in der Wurzel von *H. viridis L.* (HUSEMANN, MARMÉ, *A.* 133, 55). — *D.* Die zerkleinerten Wurzeln werden mit Wasser ausgekocht, die wässrige Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat vom Niederschlag durch Na_2SO_4 oder Na_2HPO_4 vom Blei befreit. Man filtrirt, concentrirt das Filtrat stark und fällt dann mit Gerbsäure aus. Der abgepresste Niederschlag wird mit Alkohol und Bleiglätte angerührt, zur Trockne verdunstet und dann mit Weingeist ausgekocht. Die stark concentrirte alkoholische Lösung fällt man mit Aether. — Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (aus Alkohol). Bräunt sich bei 220–230°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Weingeist und gar nicht in reinem Aether. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, sehr leicht in Glykose und Helleboretin. $C_{26}H_{44}O_{15} = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{20}O_3$. Starkes Gift.

Helleboretin $C_{14}H_{20}O_3$. *B.* S. oben. — Graugrünes, amorphes Pulver (H., M.). Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Schmilzt oberhalb 200°. Nicht giftig.

57. Helleborin $C_{36}H_{42}O_6$. *V.* Findet sich nur spurenweise in der schwarzen Nieswurz, reichlicher, aber immer nur sparsam, in der grünen Nieswurz (HUSEMANN, MARMÉ). — *D.* Die Wurzel von *Helleborus viridis* wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser ausgeschüttelt. Beim Erkalten krystallisirt Helleborin, während Helleborein in Lösung bleibt. Ersteres wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln. Schmilzt und verkohlt oberhalb 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Weingeist und $CHCl_3$. Färbt sich, beim Uebergiessen mit Vitriolöl, hochroth und löst sich dann langsam mit gleicher Farbe (empfindliche Reaktion). Wird von wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder besser mit syrupförmiger Chlorzinklösung, in Glykose und Helleboresin. $C_{36}H_{42}O_6 + 4H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{30}H_{38}O_4$. Noch stärker giftig als Helleborein.

Helleboresin $C_{30}H_{38}O_4$. *B.* Siehe oben. — Weißgraues Pulver (H., M.). Erweicht und bräunt sich bei 140–150°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, gut löslich in kochendem Alkohol.

58. Hesperidin $C_{22}H_{36}O_{12}$ oder $C_{50}H_{60}O_{27}$ (?). *V.* Sehr verbreitet in den Aurantiaceen. In den Apfelsinen (besonders in den unreifen) und Citronen, aber nicht in den Früchten von *Citrus decumana*, *C. Bigaradia* und *C. vulgaris* (PEFFER, *B.* 9, 27); in *Citrus aurantium Risso*, *C. limonum*, *C. medica* u. a. (PATERNO, BRIOSI, *B.* 9, 250). — *D.* Die gröblich gepulverte, getrocknete, unreife, bittere Orangefrucht (*Poma aurantii immaturi*) wird so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und dann mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol, der 1% NaOH zugesetzt ist. Die Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkohol (von 90%) ausgekocht, dann in stark verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und das Filtrat mit CO_2 gefällt (HOFFMANN, *B.* 9, 28, 690; TIEMANN, WILL, *B.* 14, 948). — Feine, mikroskopische Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 251° (T., W.). Sehr hygroskopisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 5000 Thln. heißem (HOFFMANN). Unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 , Aceton; etwas löslich in Alkohol und besonders in heißer Essigsäure und in Anilin. Löslich in 78 Thln. siedenden Wassers, 200 Thln. kalten und in 55 Thln. siedenden Alkohols; in 150 Thln. Essigäther

(TANRET, *Bl.* 46, 502). $[\alpha]_D = -89^\circ$. Ziemlich löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar; zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, unter Abscheidung von Hesperitinsäure. Beim Kochen mit Kali liefert es Protokatechusäure. Verdampft man Hesperidin mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockne, übersättigt dann mit H_2SO_4 und erwärmt vorsichtig, so treten charakteristische Färbungen von roth zu violett auf (H.). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Glykose, Isodulcit und Hesperitin. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{12} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$.

Nach TANRET (*Bl.* 49, 23) erfolgt die Spaltung von Hesperidin oder Isohesperidin nach der Gleichung: $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{O}_{27} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Glykose) + $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (Isodulcit).

Isohesperidin $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{12} + 2\text{H}_2\text{O}$. *V.* In den Pomeranzenschalen (TANRET, *Bl.* 46, 501). — Man erschöpft die Schalen durch Alkohol von 60° , verjagt den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit CHCl_3 aus. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt, bei längerem Stehen, Isohesperidin aus. — Mikroskopische Nadeln. Schmeckt schwach bitter. Kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in $\frac{1}{2}$ Thl. kochenden Wassers, in 9 Thln. kalten Alkohols (von 90%). $[\alpha]_D = -89^\circ$. Wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Hesperitin, Glykose und Isodulcit zerlegt (*T.*, *Bl.* 49, 21).

Hesperitin $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ (HOFFMANN, *B.* 9, 687).

D. Man erhitzt 1 Thl. Hesperidin mit 5–6 Thln. eines 2% H_2SO_4 enthaltenden Gemisches aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol auf 120° , fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Alkohol und schlägt Beimengungen durch Bleiacetat nieder (TIEMANN, WILL). — Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 226° . Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether, schwer in CHCl_3 und Benzol. Schmeckt intensiv süß. Gibt mit Eisenschlorid eine tief braunrothe Färbung. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt, beim Erhitzen mit KOH auf 100° , in Phloroglucin und Isoferulasäure $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3$. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Werden Hesperidin oder Hesperitin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch HCl aus der filtrirten Lösung ein Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe löst. Gibt mit Bleiacetat einen Niederschlag.

Naringin, Aurantiin, Hesperidin $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{11} + 4\text{H}_2\text{O}$. *V.* In allen Theilen, besonders den völlig entfalteten Blüten, von *Citrus decumana* (Java) (DE VRIJ; HOFFMANN, *B.* 9, 691; *J.* 1879, 909; W. WILL, *B.* 18, 1313; 20, 294). Man kocht die Blüten mit Wasser aus und verdunstet die wässrigen Auszüge. Das auskrystallisirte Naringin befreit man von Beimengungen durch Ausfällen seiner heissen, wässrigen Lösung mit Bleizucker und darauffolgendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure. — Kleine, citronengelbe, monokline Prismen. Verliert, über H_2SO_4 , $3\text{H}_2\text{O}$, den Rest bei $100\text{--}120^\circ$ und schmilzt dann bei 171° . Für die Lösung von 1,023 g in 5 cem H_2O und bei 17° ist $[\alpha]_D = -84,5^\circ$; für die Lösung von 3,6494 g in 50 cem absolutem Alkohol ist bei 17° $[\alpha]_D = -87,6^\circ$. Schmeckt intensiv bitter. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heissen; leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, CHCl_3 , Benzol. Löst sich in Natron mit intensiv gelbrother Farbe und wird aus dieser Lösung schon durch CO_2 ausgefällt. Beim Schmelzen mit Kali wird keine Protokatechusäure gebildet. Wird von Natriumamalgam in einen Farbstoff übergeführt, der aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, ausgefällt werden kann, und der sich in Alkohol mit rother Farbe und bläulicher Fluorescenz löst (empfindliche Reaction auf Naringin). Zerfällt, beim Behandeln mit Säuren, in Glykose, Isodulcit und Naringenin. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Bleiacetat nicht gefällt, durch Bleiessig nur in concentrirter, wässriger Lösung. Gibt mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung.

Naringenin $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$. *B.* Beim Kochen von Naringin mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (WILL, *B.* 18, 1322; 20, 297). $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{11} = \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (Isodulcit). Das ausgeschiedene Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 248° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief rothbraun gefärbt. Verhält sich gegen Natriumamalgam wie Naringin. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit concentrirtem Kali, in Phloroglucin und *p*-Cumarsäure $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$.

59. Jalapin $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{O}_{16}$. *V.* In der stängeligem Jalape (MAYER, *A.* 95, 129). Im Scammoniumharz (SPIRGATIS, *A.* 116, 289). — *D.* Siehe Convolvulin (S. 578). Man löst Jalapenharz in ziemlich viel Weingeist, versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung und kocht sie zweimal mit Thierkohle. Die Lösung wird dann mit Bleiacetat und etwas NH_3 gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und vom Alkohol durch Destillation befreit. Das

ausgeschiedene Jalapin löst man in Aether (MAYER). — Amorph. Schmilzt oberhalb 150°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure, sehr leicht in Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Löst sich in kalten Alkalien langsam, rasch beim Kochen, dabei in Jalapinsäure übergehend. Liefert, bei der trocknen Destillation, Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure (KLIMENKO, BANDALIN, *Z.* 25, 137). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Ipomsäure oxydirt.

Jalapinsäure $C_{17}H_{30}O_9$ oder $C_{68}H_{118}O_{35}$ (bei 100°) (?). *B.* Durch Erwärmen von Jalapin mit Barytwasser (MAYER; SPIRGATIS). $2C_{34}H_{56}O_{16} + 3H_2O = C_{68}H_{118}O_{35}$. — Gelbliche, durchscheinende, amorphe Masse. Erweicht bei 100° und schmilzt bei etwa 120°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und schwieriger in Aether. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zersetzt sich, beim Behandeln mit Salzsäure, in Glykose und Jalapinol. Liefert, mit Salpetersäure, Oxalsäure, Isobuttersäure und Ipomsäure. Mit $KMnO_4$ entstehen: Isobuttersäure, Oxyisobuttersäure und Oxalsäure (POLECK, SAMELSON, *J.* 1884, 1447). — $Ba_2C_{68}H_{116}O_{35}$ (bei 100°). — $Ba_3C_{68}H_{112}O_{35}$ (bei 100°). Amorph; löslich in Wasser und Weingeist. Wird von CO_2 nicht zerlegt.

Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$. *B.* Entsteht, neben Jalapinol (und bleibt bei diesem), bei kurzem Kochen von Jalapinsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MAYER, *A.* 95, 155). Man kocht das erhaltene Jalapinol mit Barytwasser und erhält, beim Eindampfen, zunächst jalapinolsaures Baryum und dann das Baryumsalz der Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$. — Lange, dünne Nadeln. Schmilzt, unter Wasser, bei 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, mehr in heissem. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Jalapinol und Zucker. Liefert mit HNO_3 Oxalsäure und Ipomsäure und beim Schmelzen mit Kali Jalapinolsäure und Oxalsäure. — $Ba(C_{28}H_{49}O_{13})_2$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser.

Jalapinol $C_{32}H_{62}O_7$. *B.* Jalapin und Jalapinsäure zerfallen, beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und Jalapinol (MAYER, *A.* 95, 145). $C_{68}H_{118}O_{35} + 8H_2O = 6C_6H_{12}O_6 + C_{32}H_{62}O_7$. — *D.* Man versetzt eine konzentrierte, wässrige Jalapinolsäurelösung mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure und lässt 6–8 Tage kalt stehen. — Blumenkohlartige Krystallgruppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62–62,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit starken Basen, in Jalapinolsäure über. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Isobuttersäure, welche weiter zu Oxyisobuttersäure oxydirt wird (POLECK, SAMELSON, *J.* 1884, 1447).

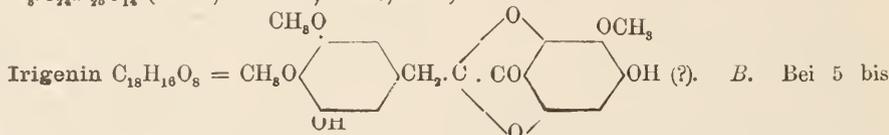
Jalapinolsäure $C_{16}H_{30}O_3$. *B.* Beim Schmelzen von Jalapin oder Jalapinsäure mit Kali. Bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von Jalapinol mit Barytwasser (MAYER; SPIRGATIS, *A.* 116, 306). $C_{32}H_{62}O_7 = 2C_{16}H_{30}O_3 + H_2O$. Nach POLECK und SAMELSON (*J.* 1884, 1447) entstehen, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Jalapinol, Jalapinolsäure $C_{16}H_{30}O_3$, Isobutylalkohol und ein Harz. — Strahlig-kristallinische Masse. Schmelzp.: 64–64,5° (M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $NH_4C_{16}H_{29}O_3 + C_{16}H_{30}O_3$. Mikroskopische Nadeln (M.). — Na_2A (bei 100°). Feine Nadeln (S.). — Ba_2A_2 (bei 120°). Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol. — Pb_2A_2 . Amorpher Niederschlag. — Cu_2A_2 (bei 100°). Amorpher, grünlichblauer Niederschlag (S.). — $2Cu_2A_2$. $Cu(OH)_2$ (bei 100°). Amorph; dunkel blaugrün (M.). — Ag_2A . Amorpher Niederschlag (S.).

Aethylester $C_{18}H_{34}O_8 = C_{16}H_{29}O_3 \cdot C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl ; entsteht auch beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Scammoniumharz und 8-tägiges Stehenlassen (SPIRGATIS). — Flache Tafeln und Streifen. Schmelzp.: 32,5°.

60. Indikan (Pflanzenindikan) $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?). *V.* Im Waid (*Isatis tinctoria*) (SCHUNCK, *J.* 1855, 659; 1858, 465). — *D.* Die getrockneten und gepulverten Waidblätter werden mit kaltem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit etwas Wasser versetzt und durch einen Luftstrom, bei gewöhnlicher Temperatur, verdunstet. Der wässrige Rückstand wird mit CuO geschüttelt, die filtrirte Flüssigkeit mit H_2S behandelt und nach dem Entfernen des CuS bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der erhaltene Syrup wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit dem doppelten Volumen Aether gefällt und das Filtrat in der Kälte verdunstet. — Hellbrauner Syrup. Schmeckt schwach bitter, widerlich. Löslich in Wasser und Alkohol. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag; in wässriger Lösung wird Indikan nur von Bleiacetat und NH_3 gefällt. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, Ammoniak. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Wird von Barytwasser schon bei gewöhnlicher

Temperatur zerlegt, unter Bildung von syrupartigem Indikanin $C_{20}H_{23}NO_{12}$. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, in Indiglucein und Indigblau. $C_{26}H_{31}NO_{17} + 2H_2O = 3C_8H_{10}O_6 + C_8H_5NO$ (Indigblau). Gleichzeitig entstehen CO_2 , Ameisensäure, Essigsäure, Indihumin $C_{10}H_9NO_3$ (sepiabraunes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien), Indifuscin $C_{24}H_{20}N_2O_9$ (dem Indihumin ähnlich), Indiretin $C_{18}H_{17}NO_5$ (dunkelbraunes Harz, löslich in Alkohol), Indirubin (dunkelbraun, amorph, unlöslich in Alkalien, löslich in Alkohol mit purpurrother Farbe) und Indifulvin (röthlichgelbes Harz, unlöslich in Alkalien). Beim Behandeln des Indikans mit HCl , im Vakuum, wird weder Indigblau, noch Indigweiß abgeschieden; fügt man aber zur Salzsäure Eisenchlorid, so wird auch im Vakuum Indigblau abgeschieden und daneben Indirubin (?) (SCHUNCK, ROEMER, B. 12, 2311).

61. Iridin $C_{24}H_{26}O_{18}$. V. In der Veilchenwurzel (*Iris florentina*) (LAIRE, TIEMANN, B. 26, 2011). — D. Man versetzt das alkoholische Extrakt aus 10 kg gepulverter Veilchenwurzel, unter Umrühren, mit 2 l lauwarmen Wassers und 1 l eines Gemenges aus Aceton und $CHCl_3$ (spec. Gew. = 0,950). Die dann ausgeschiedenen Flocken werden abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und, nach dem Trocknen bei 100° , noch mit Aether und Ligroin gewaschen. — Feine Nadeln (aus 1 Vol. Alkohol von 90 % und 2 Vol. Wasser). 100 ccm Wasser lösen ca. 0,2 g, 100 ccm Aceton ca. 0,3 g; 100 ccm eines Gemisches aus Aceton + $CHCl_3$ (spec. Gew. = 0,950) lösen ca. 0,5 g. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen der alkoholischen Lösung mit verd. H_2SO_4 , in d-Glykose und Irogenin $C_{18}H_{16}O_8$. Beim Versetzen einer Lösung von Iridin in absol. Alkohol mit 3 Mol. Natriumäthylat entsteht das Salz $Na_2.C_24H_{26}O_{14}$, mit überschüssigem Natriumäthylat entsteht das Salz $Na_3.C_24H_{26}O_{14}$; mit C_2H_5OK entstehen die Salze $K_2.C_24H_{26}O_{14}$ und $K_3.C_24H_{26}O_{14}$ (LAIRE, TIEMANN, B. 26, 2039).



6stündigem Erhitzen auf 100° , im Rohr, von 30 Thln. Iridin mit 3 Thln. Vitriolöl, 35 Thln. Wasser und 45 Thln. Alkohol (LAIRE, TIEMANN, B. 26, 2011). — Rhomböeder (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 186° . Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Ligroin. Wird von $FeCl_3$ tief violett gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. Kali, in einer Wasserstoffatmosphäre, in Iridinsäure $C_{10}H_{12}O_5$, Iretol $CH_3O.C_6H_2(OH)_3$ und Ameisensäure.

Acetylderivat $C_{20}H_{18}O_9 = C_{18}H_{16}O_8.C_2H_3O$. B. Bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung des Diacetylderivates mit Soda (LAIRE, TIEMANN). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 169° .

Diacetylderivat $C_{22}H_{20}O_{10} = C_{18}H_{14}O_8(C_2H_3O)_2$. Krystallpulver (aus Aether). Schmelzpunkt: 122° ; krystallisirt (aus $CHCl_3$) mit x Mol. $CHCl_3$, in Blättchen, die bei 82° schmelzen (LAIRE, TIEMANN). Außerst löslich in $CHCl_3$, schwer in Aether, unlöslich in Benzol.

Dibenzoylderivat $C_{32}H_{24}O_{10} = C_{18}H_{14}O_8(C_7H_5O)_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: $123\text{—}126^\circ$ (LAIRE, TIEMANN).

62. Lobelin s. Alkaloide.

63. Loganin $C_{26}H_{34}O_{14}$. V. In den flüssigen Theilen von *Strychnos nux vomica* (DUNSTAN, SHORT, J. 1884, 1409). — Prismen. Schmelzp.: 215° . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch heisse, verdünnte H_2SO_4 in Glykose und Loganetin zerlegt.

64. Lokaïn $C_{28}H_{34}O_{17}$. V. In Lo-Kao, dem Chinesisch-Grün, einem Lack, der in China aus *Rhamnus utilis* und *Rh. chlorophlorus* bereitet wird (CLOËZ, GUIONET, J. 1872, 1068). Durch Zerlegen des Lo-Kao mit Ammoniumcarbonat erhält man Lokaïn-ammoniak, das, durch Alkohol, in blauen Flocken gefällt wird. — Wird von verdünnter H_2SO_4 in Glykose, eine in Wasser lösliche, durch Bleiessig fällbare Substanz und Lokaëtin zerlegt. — $NH_4.C_{28}H_{34}O_{17}$.

Fabrikation des Lo-Kao in China: CHAMPION, J. 1869, 1169; 1871, 1106.

Lokaëtin $C_9H_8O_6$. B. S. Lokaïn. — Röthlichbraun; unlöslich in Wasser. Giebt mit HNO_3 Oxalsäure und intensiv gelbe Krystalle. Löst sich in Vitriolöl mit dunkler Purpurfarbe; Wasser fällt aus der Lösung ein gelbes Pulver $C_9H_8O_4$.

Lokaonsäure $C_{42}H_{48}O_{27}$. Durch Behandeln von Lo-Kao mit Ammoniumcarbonat und Fällen der Lösung mit Alkohol erhielt KAYSER (*B.* 18, 3419) das Ammoniumsalz der Lokaonsäure. Dasselbe wird durch Oxalsäure gefällt. — Tiefblauer, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen eine blauschwarze Masse bildet, die beim Reiben Metallglanz annimmt. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösung in Alkalien ist blau. Zerfällt, durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 , in Lokansäure $C_{36}H_{36}O_{31}$ und Lokaose $C_6H_{12}O_6$. Die Lösung in Alkalien wird beim Einleiten von H_2S blutroth. — $NH_4.C_{42}H_{48}O_{27}$ (bei 100°). Tiefblauer Niederschlag, der beim Trocknen blauschwarz und bronzeglänzend wird. — $(NH_4)_2.C_{42}H_{48}O_{27}$. Wird durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über H_2SO_4 erhalten. Gleich dem Monoammoniumsalz. — $K.C_{42}H_{48}O_{27}$. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als dunkelblaues Pulver gefällt. — $Ba.C_{42}H_{48}O_{27}$ (bei 100°). Dunkelblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_{42}H_{48}O_{27}$ (bei 100°). Tiefblauer, pulveriger Niederschlag.

Lokansäure $C_{36}H_{36}O_{31}$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen, im Kohlensäurestrom, auf dem Wasserbade von 20 g saurem lokaonsauren Ammoniak, gelöst in 600 cem H_2O , mit einem Gemisch aus 20 g H_2SO_4 und 200 cem H_2O (KAYSER, *B.* 18, 3421). $C_{42}H_{48}O_{27} = C_{36}H_{36}O_{31} + C_6H_{12}O_6$ (Lokaose). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, löst ihn dann in NH_3 und fällt die filtrirte Lösung mit concentrirter Oxalsäurelösung. — Violettschwarzes Krystallpulver, das beim Reiben bronzeglänzend wird. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe. Verliert bei 120° 1 H_2O , ohne sein Verhalten gegen Lösungsmittel zu ändern. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung des Körpers $C_{36}H_{26}O_{10}$ (s. u.). Zerfällt, beim Kochen mit concentrirter Kalilauge, in Phloroglucin und Delokansäure (s. u.). Beim Erwärmen mit verdünnter HNO_3 entsteht Nitrophloroglucin. — $NH_4.C_{36}H_{36}O_{31}$ (bei 100°). Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als blauvioletter, flockiger Niederschlag erhalten, der bei 100° zu einer kupferglänzenden Masse eintrocknet. Giebt, zerrieben, ein schwarzblaues Pulver. — $Ba.C_{36}H_{36}O_{31}$ (bei 100°). Blauer, flockiger Niederschlag, der nach einigen Tagen krystallinisch wird. Ist, nach dem Trocknen bei 100°, blauschwarz. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_{36}H_{36}O_{31}$. Wie das Baryumsalz.

Verbindung $C_{36}H_{26}O_{10}$. *B.* Beim Auflösen, unter Abkühlen, von Lokansäure in Vitriolöl (KAYSER, *B.* 18, 3426). Man fällt die Lösung mit H_2O , löst den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter NH_3 und fällt mit HCl . — Rothbraunes Pulver. — Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen rothbraunen Niederschlag $Ba.C_{36}H_{26}O_{10}$ (bei 100°).

Delokansäure $C_{15}H_9O_6$ (?). *B.* Beim Erhitzen, nahe zum Sieden, von 1 Thl. Lokansäure mit 5 Thln. Kalilauge (von 50 %) (KAYSER, *B.* 18, 3427). $C_{36}H_{36}O_{31} = 2C_{15}H_9O_6 + C_6H_{12}O_6$ (Phloroglucin) + $6H_2O$. — Braunes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die Lösung in Alkalien ist kirschroth.

65. Lupinin $C_{29}H_{32}O_{16} + 7H_2O$. *V.* In den Lupinen (*Lupinus luteus*) (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 2200). — *D.* Die getrockneten Pflanzen werden mit Alkohol (von 50 %) ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und der lupininhaltige Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Gelblichweiße, feine, krystallinische Masse. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser und in Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe; die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiacetat einen citronengelben Niederschlag. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Mineralsäuren, in Glykose und Lupigenin. $C_{29}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{12}O_6$.

Lupigenin $C_{17}H_{12}O_6$. *B.* S. Lupinin. — Gelb, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist (SCHULZE, BARBIERI). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Die Lösung in Vitriolöl nimmt, auf Zusatz von HNO_3 , eine intensiv gelbrothe Farbe an. Sehr leicht löslich in Alkalien, mit ihnen Verbindungen bildend. — $NH_3.C_{17}H_{12}O_6 + H_2O$. Citronengelbes Pulver, aus feinen Nadeln bestehend. Schwer löslich in Wasser, leicht in NH_3 . Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren rasch zerlegt unter Abscheidung von Lupigenin.

66. ⁵Lycopodienbitter s. Lycostearon (Indiff. Stoffe).

67. Melanthin $C_{20}H_{33}O_7$ (?). *V.* In den Samen von *Nigella sativa* (GREENISH, *J.* 1880, 1077). — Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, nach der Gleichung: $C_{20}H_{33}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Zucker) + $C_{14}H_{23}O_2$ (Melanthigenin).

68. Menyanthin $C_{30}H_{46}O_{14}$. *V.* Im Bitterklee (*Menyanthes trifoliata*) (KROMAYER, *J.* 1861, 749). — *D.* Der möglichst concentrirte wässrige Auszug der (getrockneten) Pflanze

wird bei 60–70° mit gekörnter Knochenkohle bis zur Entbitterung digerirt, dann die mit kaltem Wasser gewasene Kohle mit Alkohol ausgekocht und der heiß filtrirte Auszug abdestillirt. Den Rückstand schüttelt man mit Aether aus und fällt ihn hierauf mit Gerbsäure. Der Niederschlag wird mit PbO und Alkohol eingetrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen (KROMAYER, *J.* 1865, 610). — Amorphe, gelbliche Masse. Erweicht bei 60–65° und ist bei 115° dünnflüssig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Weingeist, unlöslich in Aether. Löslich in Alkalien. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Menyanthol. $C_{30}H_{46}O_{14} = C_6H_{12}O_6 + 3C_8H_8O + 5H_2O$.

Menyanthol C_8H_8O . *B.* Siehe Menyanthin. — Flüchtigtes Oel; riecht nach Bittermandelöl (KROMAYER). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verwandelt sich, beim Stehen an der Luft oder beim Schmelzen mit Kali, in eine krystallisirte Saure.

69. Murrayin $C_{18}H_{22}O_{10}$. *V.* In allen Theilen von *Murraya exotica* L. (DE VRY, BLAS, *Z.* 1869, 316). — *D.* Die Petale der Pflanzen werden mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung zum Extrakt verdunstet und dieses mit kaltem Wasser ausgezogen. Un gelöst bleibt Murrayin, das man in absolutem Alkohol aufnimmt. Die Lösung wird durch Füllen mit alkoholischem Bleiacetat von Murrayetin befreit, dann mit H_2S behandelt und verdunstet. — Pulver, aus kleinen Nadeln bestehend. Scheidet sich, aus Wasser oder wässrigem Alkohol, als amorphe Gallerte ab. Schmelzp.: 170°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Leicht löslich in freien und kohlensauren Alkalien; die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Die gelbe, alkalische Lösung hat eine grünlichblaue Fluorescenz. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Murrayetin. $C_{18}H_{22}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{12}O_5$.

Murrayetin $C_{12}H_{12}O_5$. *B.* Siehe Murrayin. — Nadeln oder rhombische Prismen. Schmelzp.: 110° (DE VRY, BLAS). Sublimirt theilweise in Krystallen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark grünblau. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen Murrayetin mit gelblicher Farbe und erhöhen die Fluorescenz. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung; Bleizucker erzeugt in der wässrigen Lösung, nach einiger Zeit, einen gelben Niederschlag.

70. Myronsäure $C_{10}H_{18}NS_2O_{10}$. *V.* An Kali gebunden im Samen des schwarzen Senfs (WILL. KÖRNER, *A.* 125, 257; vgl. LUDWIG, LANGE, *J.* 1860, 563). In den Samen von *Brassica rapa* (Rübsen) (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 273). — Darstellung des Kaliumsalzes. Zwei Pfund Senfsamen werden mit $2\frac{1}{2}$ –3 Pfund Alkohol (von 80–85 %) im Glaskolben gekocht, bis $\frac{1}{2}$ Pfund Alkohol übergegangen ist, dann heiß gepresst und dieselbe Operation mit dem Rückstande wiederholt. Der scharf getrocknete Presskuchen wird 12 Stunden lang mit dem dreifachen Gewicht kalten destillirten Wassers macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand noehmals zwei Stunden lang mit dem doppelten Gewicht Wasser behandelt. Die wässrigen Auszüge werden mit etwas $BaCO_3$ vermischt und rasch im Wasserbade zum Syrup verdunstet, den man mit 3–4 Pfund Weingeist (von 85 %) und noch einmal mit 2 Pfund Weingeist auskocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24 Stunden abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf flache Teller gebracht. Die nach 4–8 Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden mit Weingeist (von 75 %) zum dünnen Brei angerührt, abgepresst und wiederholt aus Alkohol (von 84–90 %) umkrystallisirt. Ausbeute: 0,5–0,6 % vom Gewicht des Senfsamen. — Das myronsäure Kalium $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10}$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die freie Myronsäure scheint nicht zu existiren oder ist jedenfalls höchst unbeständig. Beim Auflösen des Kaliumsalzes in rauchender Salzsäure wird sofort Schwefelsäure abgeschieden; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure werden H_2S , NH_3 , H_2SO_4 und Glykose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässrigen Auszuge von weißen Senfsamen (der schwarze Senf enthält nur wenig Myrosin) zerfällt das Salz in Glykose, Allylsenföl und Kaliumdisulfat. $K.C_{10}H_{18}.N.S_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_3H_5NCS + KH_2SO_4$. Kalilauge (spec. Gew. = 1,28) wirkt lebhaft ein und erzeugt Senföl, Allyleyamid, Glykose und NH_3 . Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit wenig Barytwasser entstehen Senföl und $BaSO_4$; mit überschüssigem Barytwasser wird auch $BaSO_4$, aber kein Senföl gebildet, sondern ein leicht zersetzbares Baryumsalz, das, in neutraler Lösung, in Zucker und Senföl, in alkalischer

Lösung in Zucker, Schwefelmetall, Allylcyanid (?) u. a. Körper zerfällt. Beim Erhitzen von myronsaurem Kalium mit Wasser auf 110–120° werden H_2S , Allylcyanid und Schwefel, aber kein Senföl gebildet. Mit $AgNO_3$ entsteht, nach einigen Minuten, ein weißer, käsiger Niederschlag $Ag_2 \cdot C_4H_5NS_2O_4$ ($= C_3H_5 \cdot NCS + Ag_2SO_4$). $K \cdot C_{10}H_{18}NS_2O_{10} + 2AgNO_3 = Ag_2C_4H_5NS_2O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose) $+ HNO_3 + KNO_3$. Durch Bleiacetat und NH_3 wird basisch-myronsaures Blei gefällt. — $Ba(C_{10}H_{18}NS_2O_{10})_2$ (bei 100°). Leicht lösliche Tafeln. Sehr unbeständig; verhält sich wie das Kaliumsalz.

71. Ononin $C_{30}H_{84}O_{18}$. *V.* In der Wurzel von *Ononis spinosa* (HLASIWETZ, *J.* 1855, 713). — *D.* Die getrocknete Wurzel wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser behandelt und das ungelöst Bleibende in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung kocht man mit PbO , filtrirt und dampft ein. — Nadeln und Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 235°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether. Löslich in siedender Kalilauge und noch leichter in Barytwasser, unlöslich in NH_3 . Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Wird in alkoholischer Lösung nur von Bleiessig gefällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Ameisensäure und Onospin und mit verdünnten Säuren in Zucker und Formonetin.

Formonetin $C_{34}H_{20}O_6$. *B.* Beim Kochen von Ononin mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, *J.* 1855, 716). $C_{30}H_{84}O_{18} = C_{24}H_{20}O_6 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser und Aether. Löst sich in Alkalien und wird beim Kochen damit zerlegt in Ononetin und Ameisensäure. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht eine violette Färbung.

Ononetin $C_{28}H_{22}O_6$. *B.* Beim Kochen von Formonetin mit Barytwasser (HLASIWETZ, *J.* 1855, 715). $C_{24}H_{20}O_6 + 2H_2O = C_{28}H_{22}O_6 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Kochen von Onospin (s. u.) mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. $C_{29}H_{34}O_{12} = C_{28}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6$ (Zucker). — Prismen. Schwer löslich in Wasser, etwas löslich in warmem Aether, leicht in Alkohol und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft allmählich dunkelgrün. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe und mit Braunstein und Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung.

Onospin $C_{29}H_{34}O_{12}$. *B.* Beim Kochen von Ononin mit Barytwasser (HLASIWETZ, *J.* 1855, 715). $C_{30}H_{84}O_{18} + H_2O = C_{29}H_{34}O_{12} + CH_2O_2$ (Ameisensäure). — Verfilzte, krystallinische Masse. — Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Aether, löslich in heißem Wasser und leicht in Alkohol. Löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelkirschrothe Färbung und mit Braunstein und Schwefelsäure eine dunkelcarminrothe Färbung. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Ononetin und Zucker.

72. Oubain $C_{30}H_{46}O_{12} + 7H_2O$. *V.* Im Oubaïholze (ARNAUD, *B.* 21 [2] 359 ff). In den Samen von *Strophantus glaber* (Gabon) (ARNAUD, *B.* 22 [2] 105). — Perlmutterglänzende Platten. Schmelzp.: 185–200°. Unlöslich in $CHCl_3$, absol. Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen 0,65 Thle. $[\alpha]_D = -34^\circ$. — $Ba(C_{30}H_{46}O_{12})_2$ (bei 100°). Zerfließlich, unlöslich in Alkohol.

73. Paridin $C_{16}H_{28}O_7 + 2H_2O$. *V.* In den Blättern von *Paris quadrifolia* (WALZ, *J.* 1858, 527). — *B.* Beim Kochen von Paristypnin mit verdünnter Schwefelsäure (WALZ, *J.* 1860, 543). $C_{38}H_{64}O_{18} + 2H_2O = 2C_{16}H_{28}O_7 + C_6H_{12}O_6$. — *D.* Die ganze Pflanze, besonders die Wurzel, wird zweimal mit 2procentiger Essigsäure warm ausgezogen, dann gepresst und mit starkem Alkohol erschöpft. Der alkoholische Auszug wird verdunstet (WALZ, *J.* 1860, 543). — Siedeglänzende Nadeln. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und HCl , in harziges Paridol $C_9H_{14}O_9$ und Zucker. $2C_{16}H_{28}O_7 + H_2O = C_{26}H_{46}O_9 + C_6H_{12}O_6$.

Paristypnin $C_{38}H_{64}O_{18}$. *V.* In *Paris quadrifolia*; bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Paridins (WALZ, *J.* 1860, 543). — Amorph. Wird durch Gerbsäure gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Paridin und Zucker.

74. Parillin $C_{40}H_{70}O_{18} + xH_2O$ (?). *V.* In der Sarsaparillawurzel (FLÜCKIGER, *J.* 1877, 906). — *D.* Die Wurzel wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,835) ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und der Niederschlag erst mit kaltem, verdünntem Alkohol gewaschen und dann aus starkem Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen oder Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210°. Löslich in 13 000 Thln. kaltem und in 20 Thln. siedendem Wasser; leicht löslich in $CHCl_3$. Wird durch Gerbsäure und

Bleissig gefällt; mit Bleizucker entsteht, nur in alkalischer Lösung, ein Niederschlag. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Zucker und flockiges Parigenin $C_{28}H_{42}O_4$, das in Wasser unlöslich ist. $C_{40}H_{70}O_{18} = C_{28}H_{42}O_4 + 2C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$.

75. Phillyrin $C_{28}H_{34}O_{11} + 1\frac{1}{2}H_2O$. V. In der Rinde von *Phillyrea latifolia* (BERTAGNINI, A. 92, 109; BERTAGNINI, LUCA, A. 118, 124). — D. Das Dekokt der Rinde wird mit gelöschtem Kalk oder mit PbO eingedampft und dann der Krystallisation überlassen. Das ausgeschiedene Phillyrin wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 160° . Löslich in 1300 Thln. Wasser bei 9° ; leicht löslich in heissem; löslich in 40 Thln. Alkohol bei 9° ; unlöslich in Aether. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Verliert schon über Schwefelsäure, alles Krystallwasser. Chlor und Brom wirken substituierend. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Glykose und Phillygenin. $C_{27}H_{34}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{24}O_6$. — B. und L. stellten aus Phillyrin dar: Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrophillyrin.

Phillygenin $C_{21}H_{24}O_6$. B. S. Phillyrin. — Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Löslich in Alkalien. B. und L. stellten folgende Derivate dar: Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrophillygenin.

In den Blättern einiger japanesischer Oleaceen (*Olea fragrans* Thunb., *Forsythia suspensa* Vahl.) hat EYKMAN (R. 5, 127) ein Glykosid $C_{26}H_{32}O_{11}$ aufgefunden, das wahrscheinlich identisch mit Phillyrin ist. Es bildet silberglänzende, wasserhaltige Blättchen. Schmelzp.: 184° . Löslich in 2000 Thln. kaltem Wasser und in 8 Thln. siedendem Wasser. Unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroin. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol. Geschmacklos. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in Zucker und einen amorphen Körper $C_{20}H_{22}O_6$, der bei 70° schmilzt, sich nicht in Wasser und NH_3 löst, aber leicht in Alkalien, Aether und in warmem $CHCl_3$. $C_{26}H_{32}O_{11} + H_2O = C_{20}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

76. Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$. V. In der Wurzelrinde des Apfel-, Kirschen- und Pflaumenbaumes (КОМНЦ, A. 15, 75 u. 258). — D. Man behandelt die Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol bei $50-60^\circ$ und destillirt, nach einigen Stunden, den filtrirten Auszug ab (STAS, A. 30, 193). — Seideglänzende, feine Nadeln. Schmilzt bei $108-109^\circ$, unter Wasserverlust, wird bei 130° wieder fest und schmilzt dann (wasserfrei) zum zweiten Male bei $158-160^\circ$ (STAS). Nach SCHIFF (B. 14, 303) findet das zweite Schmelzen bei $170-171^\circ$ statt, und zerfällt das Phloridzin hierbei in Phloretin und Glykosan. Spec. Gew. = 1,4298 bei 19° (K.). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Linksdrehend; für die Lösung von p g des krystallisirten Hydrates in 100 cem Alkohol (von 97%) ist bei 15° $[\alpha]_D = -(49,40^\circ + 2,41 \cdot p)$ (HESSE, A. 176, 117). — Geht, beim Erhitzen auf $200-275^\circ$, in Rufein $C_{21}H_{20}O_8$ über. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Glykose (RENNIE, Soc. 51, 636; E. FISCHER, B. 21, 988) und Phloretin. Emulsin wirkt nicht ein. Verbindet sich direkt mit Basen. Die Lösungen des Phloridzins in Alkalien absorbiren Sauerstoff und färben sich rothbraun; in der ammoniakalischen Lösung entsteht hierbei Phloridzein. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Verbindungen mit Basen: STAS. — $2C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 3CaO + H_2O$. Gelbe, krystallinische Masse. — $4C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 5BaO$. D. Durch Fällen der Lösungen von Phloridzin und Barythydrat in Holzgeist. — $C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 3PbO$. D. Durch Fällen von Phloridzin mit Bleissig. Bleizucker bewirkt keinen Niederschlag.

Acetylphloridzin $C_{23}H_{26}O_{11} + 2H_2O = C_{21}H_{22}(C_2H_3O)O_{10} + 2H_2O$. D. Aus entwässertem Phloridzin und Essigsäureanhydrid in der Kälte (SCHIFF, A. 156, 5). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Phloretin, Essigsäure und Glykose.

Triacetylphloridzin $C_{27}H_{30}O_{13} + H_2O = C_{21}H_{21}(C_2H_3O)_3O_{10} + H_2O$. D. Aus Phloridzin und Essigsäureanhydrid bei 70° (SCHIFF). — In Wasser leichter, in Aether weniger löslich als Pentacetylphloridzin.

Pentacetylphloridzin $C_{31}H_{34}O_{15} + H_2O = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)_5O_{10} + H_2O$. D. Durch Kochen von Phloridzin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Porzellanartige Masse, kaum krystallinisch. Löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Tribenzoylphloridzin $C_{42}H_{36}O_{18} = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)_3O_{10}$. D. Aus Phloridzin und Benzoylchlorid bei 80° (SCHIFF). — Stärkmehlartiges Pulver. Löslich in Alkohol und Aether.

Phloridzinanilid $C_{33}H_{34}N_2O_8$. D. Durch Erhitzen von entwässertem Phloridzin mit Anilin auf $150-200^\circ$ (SCHIFF). $C_{21}H_{24}O_{10} + 2C_6H_5NH_2 = C_{33}H_{34}N_2O_8 + 2H_2O$. — Gelbes Pulver, löslich in Alkohol. Verliert bei 140° 1 Molekül H_2O und bei $170-180^\circ$

noch 1 Mol. Es hinterbleibt jetzt eine braunschwarze, in Alkohol unlösliche Masse $C_{33}H_{30}N_2O_6$. — Beim Erwärmen von Phloridzinanilid mit Essigsäureanhydrid auf 100 bis 120° entstehen ein Monoacetylderivat $C_{33}H_{33}(C_2H_3O)N_2O_8$ (braunes Pulver, in kaltem Alkohol wenig löslich) und ein Triacetylderivat $C_{33}H_{31}(C_2H_3O)_3N_2O_8$ (braunrothes Pulver, leicht löslich in Alkohol).

Rufin $C_{21}H_{20}O_8$. *B.* Beim Erhitzen von Phloridzin auf 200 — 275° (STAS, *A.* 30, 198). — Dunkelroth, löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Kaum löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen.

Acetylrufrin $C_{23}H_{22}O_8 = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)O_8$. *B.* Beim Erhitzen von Rufin mit Essigsäureanhydrid oder von Pentacetylphloridzin für sich auf 200° (SCHIFF). — Rothbraun, amorph. Löslich in Essigsäureanhydrid.

Phloridzein $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. *B.* Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniakgas auf Phloridzin (STAS). $C_{21}H_{24}O_{10} + 2NH_3 + O_3 = C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. — Roth Harz. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem; unlöslich in Alkohol und Aether. Löst sich in NH_3 ; verbindet sich mit Basen. — $NH_3 \cdot C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. Amorphe, purpurblaue, kupferglänzende Masse. Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch H_2S entfärbt, die Lösung absorbiert aber an der Luft Sauerstoff und wird wieder blau. Verliert, beim Erwärmen mit Wasser, Ammoniak. — $Pb \cdot C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. Wird durch Fällern der Ammoniakverbindung mit Bleiessig erhalten. — $Ag_2 \cdot C_{21}H_{30}N_2O_{13}$ (?). Blauer Niederschlag; ist nach dem Trocknen pechschwarz.

Isophloridzin $C_{91}H_{24}O_{10}$. *V.* In den Blättern des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). — *D.* Das wässrige Dekokt der Blätter wird durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Lange, silberglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 105° . Leicht löslich in HH_3 ; die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft bald bräunlich violett und hinterlässt dann, beim Verdampfen, farblose Krystalle. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in Glykose (?) und Isophlorelin.

77. Picein $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$. *V.* In den Tannennadeln (von *Pinus picea*) (TANRET, *Bl.* [3] 11, 944). — Die zerkleinerten Nadeln werden mit Wasser und etwas $NaHCO_3$ (5 g auf je 1 kg Nadeln) ausgekocht. Man fällt den Auszug mit Bleizucker und dann mit Bleizucker und NH_3 . Der zuletzt erhaltene Niederschlag wird durch H_2SO_4 zerlegt, die freie Säure durch MgO abgestumpft und die Lösung zum Syrup verdunstet. Der Rückstand wird mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an Magnesiumsulfat vermischt und mit Essigäther erschöpft. Man verdunstet den Auszug, wäscht den Rückstand mit absol. Alkohol und krystallisirt ihn aus heissem absol. Alkohol um. — Krystallisirt (aus Wasser), mit H_2O , in seideglänzenden, prismatischen Nadeln. Schmilzt, wasserfrei, bei 194° . 1 Thl. löst sich bei 15° in 50 Thln. und bei Siedehitze in 1 Thl. Wasser; in 534 Thln. absol. Alkohol bei 15° und 33 Thln. bei Siedehitze; in 123 Thln. Essigäther bei 15° . Für $p = 2,5$ ist $[\alpha]_D = -84^\circ$. Zerfällt, beim Behandeln mit Emulsin oder beim Kochen mit verd. Säuren, in Piceol $C_8H_8O_2$ und Glykose. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch $MgSO_4$ gefällt. — $Pb_2 \cdot C_{14}H_{14}O_7$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten mit Bleizucker und NH_3 .

Tetracetylderivat $C_{22}H_{26}O_{11} = C_{14}H_{14}O_7(C_2H_3O)_4$. Schmelzp.: 170° (TANRET). Unlöslich in Wasser.

Piceol $C_8H_8O_2$. *B.* Bei mehrtägigem Behandeln von Picein mit Emulsin oder beim Kochen desselben mit verd. Mineralsäuren (TANRET, *Bl.* [3] 11, 948). $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O = C_8H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, bei 109° , unter Zersetzung. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser bei 22° und in 14 Thln. bei 100° . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $K \cdot C_8H_7O_2$. — $Ba(C_8H_7O_2)_2$.

Benzoat $C_{15}H_{12}O_8 = C_8H_7O_2 \cdot C_7H_5O$. Schmelzp.: 134° (TANRET).

78. Pinipikrin $C_{22}H_{36}O_{11}$. *V.* In den Fichtennadeln (KAWALIER, *J.* 1853, 572). In den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* (KAWALIER, *J.* 1854, 658). — Hellgelbbraune, amorphe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol, aber nicht in reinem Aether. Schmeckt intensiv bitter. Wird bei 55° weich, bei 80° dickflüssig. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und flüchtiges, öliges Ericinol. $C_{22}H_{36}O_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{16}O$.

79. Podophyllin. *V.* In den Wurzeln von *Podophyllum peltatum* *L.* (Nordamerika) (GUARESCHI, *B.* 12, 683).

80. Polychroit $C_{48}H_{60}O_{18}$ (identisch mit Crocin S. 579?). *V.* Im Safran, (den Narben der Blüten von *Crocus sativus L.*) (WEISS, *Z.* 1867, 553; vgl. QUADRAT, *J.* 1851, 532). — *D.* Der bei 100° getrocknete Safran wird mit Aether von einem Oele befreit und dann mit Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung fällt man mit absolutem Alkohol, filtrirt und fällt aus dem Filtrate, durch Aether, Polychroit. — Orangerothe, honigartige Masse; trocknet über Schwefelsäure zu einer glasglänzenden, rothen Masse ein. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose, Crocin und ein ätherisches Oel. $C_{48}H_{60}O_{18} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2C_{16}H_{18}O_6 + C_{10}H_{14}O$.

Crocin $C_{16}H_{18}O_6$. *B.* S. Polychroit. — Rothes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether; sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien (WEISS). — $Pb(C_{16}H_{17}O_6)_2$.

Bei der Spaltung des Polychroits wird auch zugleich Crocinhydrat $2C_{16}H_{18}O_6 \cdot H_2O$ gebildet, das dem Crocin gleicht, aber in Alkohol weniger und in Wasser leichter löslich ist.

Oel $C_{10}H_{14}O$. *B.* S. Polychroit. — Gelb, riecht stark nach Safran. Siedep.: 208 bis 210° (WEISS). Mit Alkohol und Aether mischbar. Wird von Wasser zersetzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Nach KAYSER (*B.* 17, 2230) finden sich im Safran zwei Glykoside: der Safranfarbstoff und das Pikrocrocine.

a. Safranfarbstoff (Crocin) $C_{44}H_{70}O_{28}$ (?). *D.* Man befreit Safran, durch Aether, vom Oel und erschöpft ihn dann durch kaltes Wasser. In den wässrigen Auszug bringt man (vorher mit Salzsäure und Weingeist gewaschene) Knochenkohle, wäscht diese, trocknet und kocht sie dann mit Alkohol (von 90%) aus. — Gelblichbraune Masse. Leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, spurenweise in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, die bald violett und zuletzt braun wird. Löst sich in conc. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) mit tiefblauer, rasch braunwerdender Farbe. Zerfällt, schon beim Erwärmen mit Kalkwasser oder Bleiessiglösung, unter Abscheidung von Crocetin. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Crocetin und Glykose (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 357; E. FISCHER, *B.* 21, 988).

Crocetin $C_{34}H_{46}O_9$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Crocin mit verd. HCl (KAYSER, *B.* 17, 2231). $2C_{44}H_{70}O_{28} + 7H_2O = C_{34}H_{46}O_9 + 9C_6H_{12}O_6$. — Rothes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Aether, nur spurenweise in Wasser, sehr leicht in verdünnten Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Kalkwasser, Aetzbaryt und Bleizucker roth gefärbt. Verhält sich gegen H_2SO_4 und HNO_3 wie der Safranfarbstoff.

b. Pikrocrocine (Safranbitter) $C_{38}H_{66}O_{17}$. *D.* Getrockneter Safran wird anhaltend mit Aether im Extraktionsapparate behandelt. Hierbei scheiden sich Krystalle im Aether aus, die man mit Aether wäscht (KAYSER, *B.* 17, 2233). — Prismen. Schmelzp.: 75°. Schmeckt bitter. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, weniger leicht in $CHCl_3$, wenig in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Erden oder Säuren, in Glykose und Safranöl. $C_{38}H_{66}O_{17} + H_2O = 2C_{10}H_{16} + 3C_6H_{12}O_6$.

81. Prophetin $C_{23}H_{36}O_7$. *V.* In *Cucumis Prophetarum L.* (WALZ, *J.* 1859, 566). — Harz. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Glykose und Prophetin (Prophetein). $2C_{23}H_{36}O_7 = C_6H_{12}O_6 + 2C_{20}H_{30}O_4$.

82. Pyosin $C_{57}H_{110}N_2O_{15}$ und **Pyogenin** $C_{66}H_{122}N_2O_{19}$ werden erhalten, wenn man Eiter (aus pleuritischen Ergüssen) mit Alkohol fällt, den Niederschlag mit viel Alkohol auskocht und die sich aus dem Alkohol ausscheidenden Antheile mit Holzgeist und Aetzbaryt behandelt, wie bei Cerebrin (KOSSEL, FREYTAG, *H.* 17, 453).

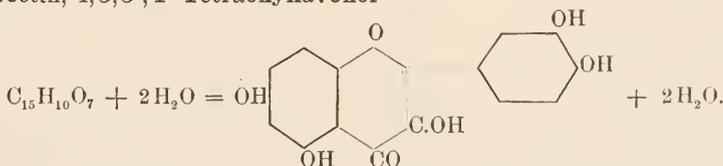
Pyosin ist in Alkohol schwerer löslich als Pyogenin und bildet ein feines Pulver, das bei 238° schmilzt. — Das Pyogenin schmilzt bei 221—222°.

83. Quercitrin $C_{31}H_{22}O_{12} + 2H_2O$. *V.* In der Quercitronrinde (die von der Oberhaut befreite Rinde von *Quercus tinctoria*) (CHEVREUL; BOLLEY, *A.* 37, 101). In den Blättern der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1859, 522). Im Hopfen (WAGNER, *J.* 1859, 585). In den Blättern von *Fraxinus excelsior* (GINTL, *J.* 1868, 801). Im Thee (siehe Quercetin). — *D.* Die zerkleinerte Quercitronrinde wird 6 Stunden lang mit 5—6 Thln. Alkohol (von 85%) gekocht, der Auszug auf die Hälfte abdestillirt, dann mit alkoholischer (nicht überschüssiger) Bleiacetalösung, unter Zusatz von wenig Essigsäure, gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst man in Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag vier- bis fünfmal aus siedendem

Wasser um. Dem zuerst ausgefällten Bleiniederschlage wird beigemengtes Quercitrinsalz durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* 12, 1179). — Darstellung nach HERZIG, *M.* 6, 877; siehe auch Quercetin. — Hellgelbe, silberglänzende Nadelchen oder sehr gestreckte Blättchen. Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, $3\text{H}_2\text{O}$, bei 100° $1\text{H}_2\text{O}$ (HLASIWETZ, *A.* 112, 109). Der letzte Rest von Wasser entweicht nur bei längerem Erhitzen auf $125\text{--}130^\circ$. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 168° (ZWENGER, DRONKE, *A. Spl.* 1, 267). Löslich in 400 Thln. (BOLLEY), in 425 Thln. (RIGAUD, *A.* 90, 287) Alkohol, in 143,3 Thln. kochendem Wasser (STEIN, *J.* 1862, 499), in 2485 Thln. kaltem Wasser (STEIN); löslich in 23,3 Thln. kaltem und in 3,9 Thln. kochendem, absolutem Alkohol (STEIN). Löslich in 280 Thln. kochendem Wasser, in 3,5 Thln. kochendem, absolutem Alkohol, in 125 Thln. gewöhnlichem Aether (SCHUNCK, *Soe.* 53, 264). Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelgelbe Färbung. Wird von Bleizucker und Bleiessig ziemlich vollständig gefällt; die gelben Niederschläge lösen sich leicht in Essigsäure. Reducirt leicht Silberlösung, aber nur sehr schwer FEHLING'sche Lösung. Liefert mit HNO_3 Oxalsäure. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Quercetin und Isodulcit. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. Emulsin ist ohne Wirkung. Färbt Thonerdebeizen hellgelb. — $\text{K}_2\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$. Wird als gelber Niederschlag erhalten beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Aetzkali und Quercitrin (LIEBERMANN, HAMBURGER).

Dibromquercitrin $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_{12}$. *D.* Aus Quercitrin und überschüssigem Brom, bei Gegenwart von Essigsäure (LIEBERMANN, HAMBURGER). — Hellgelbe, krystallinische Masse. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in Isodulcit und Dibromquercetin.

Quercetin, 1,3,3',4'-Tetraoxyflavonol



F. In den Blüten der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1859, 523). In den Gelbbeeren (BOLLEY, *A.* 115, 54). In den Beeren des Sanddorns (*Hippophaë rhamnoides*) (BOLLEY, *J.* 1861, 709). In den grünen Theilen von *Calluna vulgaris Sal.* (ROCHLEDER, *J.* 1866, 654). In der Stamrinde des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *J.* 1867, 731). In den Theeblättern (wahrscheinlich als Quercitrin) (HLASIWETZ, MALIN, *J.* 1867, 732). Im Katechu (LOEWE, *Fr.* 12, 127). In den äußeren Zwiebelschalen (PERKIN, HUMMEL, *Soe.* 69, 1295). — *B.* Quercitrin zerfällt, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in Isodulcit und Quercetin (RIGAUD, *A.* 90, 289). Auch Robinin und Rutin zerfallen, bei gleicher Behandlung, in Quercetin und Zuckerarten (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 153; *A. Spl.* 1, 261). — *D.* Man wäscht zerleinerte Quercitrinrinde mit Kochsalzlösung, zieht dann mit verd. NH_3 , in der Kälte, aus und neutralisirt den Auszug mit verd. H_2SO_4 . Die abfiltrirte Lösung wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert, gekocht und das gefällte Quercetin, noch warm, abfiltrirt (PERKIN, *Soe.* 67, 646). — Citronengelbes Krystallpulver. Wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; löslich in 18,2 Thln. kochendem und in 229,2 Thln. kaltem, absolutem Alkohol (STEIN, *J.* 1862, 499); viel schwerer löslich in Aether; sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien. Hält $3\text{H}_2\text{O}$, die bei 130° entweichen (HERZIG, *M.* 5, 73). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, unzersetzt oberhalb 250° ; sublimirt zum Theil unzersetzt. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die beim Erwärmen dunkelroth wird, und mit Bleizucker eine ziegelrothe Fällung. Reducirt Silberlösung sehr leicht, schon in der Kälte, und FEHLING'sche Lösung beim Erhitzen. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, zunächst in Phloroglucin und Quercetinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$. Bei weiterer Einwirkung des Kali entstehen Quercimerinsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ und Paradatiscetin, und schliesslich, beim Schmelzen bis zu starker Wasserstoffentwicklung Protokatechusäure und Phloroglucin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 560). Auch beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder beim Stehen mit wässriger Kalilösung an der Luft werden Protokatechusäure und Phloroglucin gebildet (HERZIG, *M.* 6, 872). Mit KClO_3 und verd. HCl entsteht Protokatechusäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin und zwei Körper $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_8$ und $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ gebildet; bei der Einwirkung, auf eine, mit HCl angesäuerte, Lösung ein rother Körper, der leicht wieder in Quercetin zurückverwandelt werden kann (HLASIWETZ, PFAUNDLER; vgl. STEIN, *J.* 1862, 500). Färbt Thonerdebeizen gelb, Eisen-

beizen grau bis schwarz. — $\text{Na.C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7$ (HLASIWETZ, PFAUNDLER; LIEBERMANN, HAMBURGER). — $\text{K.C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7$ (H., PF.). — $\text{Zn}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7)_2$ (H., P.).

Verbindungen mit Säuren: PERKIN, PATE, *Soc.* 67, 647. — $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot \text{HCl}$ (PERKIN, *Soc.* 69, 1441). — $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot \text{HBr}$ (bei 100°). Glänzende, orangegelbe Nadeln, erhalten durch Zusatz von rauch. HBr in ein Gemisch aus Quercetin und Eisessig. Wird durch Wasser zersetzt. Schwer löslich in Essigsäure. — $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (bei 100°). — *D.* Wie das Hydrobromid. — Orangefarbene, haarfeine Nadeln. Wird, durch Wasser, quantitativ in H_2SO_4 und Quercetin zerlegt. Schwer löslich in kochender Essigsäure.

Rhamnetin, Quercetinmethylläther $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7 = \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6 \cdot \text{OCH}_3$. *D.* Man erhitzt 1—2 Stunden lang eine Lösung von 100 g Xanthorhamnin in 700 g H_2O mit einem Gemisch aus 30 g H_2SO_4 und 60 g H_2O (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 313). — Intensiv citronengelbes Pulver, krystallisiert am besten aus Phenol, in welchem es in der Wärme reichlich löslich ist. Spurenweise löslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reducirt FEULING'sche Lösung beim Erwärmen, Silberlösung sofort schon in der Kälte. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunröhre Färbung; Bleiacetat bewirkt darin eine orangefarbene, Kalk- und Barytwasser röhrebraune Fällungen. Wird von HJ in CH_3J und Quercetin zerlegt (HERZIG, *M.* 9, 560). Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure (SMORAWSKI, *B.* 12, 1595). Verbindet sich mit H_2SO_4 , aber nicht mit HCl oder HBr. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge glänzend canariengelb und mit Eisensalz gebeizte Zeuge schwarz. — $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Orangefarbene, prismatische Nadeln, erhalten durch Eintragen von überschüssiger Schwefelsäure in ein kochendes Gemisch aus Rhamnetin und Eisessig (PERKIN, PATE, *Soc.* 67, 651). Zerfällt, schon an feuchter Luft, in seine Komponenten.

Tripripropionylrhamnetin (?). Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—162° (L., H., *A.* 196, 321).

Tribenzoylrhamnetin (?). *D.* Aus Rhamnetin und Benzoësäureanhydrid bei 150° (L., H.). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—212°.

Rhamnetinquerceetin. *V.* Findet sich in den Kreuzbeeren und kann auch künstlich dargestellt werden (HERZIG, *M.* 10, 561). — Amorph. Unlöslich in kaltem Alkohol. — Das Acetylderivat schmilzt bei 169—171° und das Aethylacetylderivat bei 141—142°.

Dimethyläther, Rhamnazin $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7 = \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6(\text{OCH}_3)_2$. *V.* Findet sich, als Glykosid, in den Gelbbeeren (PERKIN, GELDARD, *Soc.* 67, 499). Fällt aus beim Erwärmen des kaltbereiteten wässrigen Extraktes der Gelbbeeren auf 35°. Findet sich im rohen Rhamnetin und wird diesem, durch Kochen mit (10 Thln.) Toluol, entzogen. — Gelbe Nadeln (aus Toluol). Krystallisiert (aus Eisessig) mit 1 Mol. Essigsäure, in gelben Nadeln. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 214—215°. Mäfsig löslich in kochendem Toluol und Essigsäure, sehr schwer in Alkohol. Löslich in Alkalien. Liefert, mit Brom, ein Dibromderivat. Wird von HJ in 2 Mol. CH_3J und Quercetin gespalten. — $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Scharlachfarbene Nadeln. Sehr unbeständig; wird, schon durch Kochen mit Essigsäure, in seine Komponenten gespalten (PERKIN, PATE, *Soc.* 67, 651).

Triacetylderivat $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_{10} = (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6(\text{OCH}_3)_2$. *B.* Bei einständigem Kochen von 1 g des Dimethyläthers mit 1,5 g Natriumacetat und 3 g Essigsäureanhydrid (P., G., *Soc.* 67, 498). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°.

Tribenzoylderivat $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{O}_{10} = (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6(\text{OCH}_3)_2$. Nadelchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 204—205°. Sehr schwer löslich in Essigsäure (P., G.).

Tetramethyläther $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_7 = \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6(\text{OCH}_3)_4$. *B.* Aus Quercetin, Kali, Holzgeist und Methyljodid (HERZIG, *M.* 5, 83). Aus Xanthorhamnin mit methylschwefelsaurem Kalium und Holzgeist bei 120° (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 317; HERZIG, *M.* 6, 889). Entsteht auch aus Rhamnetin, KOH und CH_3J (HERZIG, *M.* 9, 552). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, Dimethylätherprotokatechusäure.

Tetraäthyläther $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_7 = \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. *B.* 12 g Quercetin, 300 ccm absol. Alkohol, 8 g KOH werden mit genügend $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 4—5 Stunden lang gekocht, dann giebt man, innerhalb der nächsten 4—5 Stunden, noch 4 g KOH und [die theoretische Menge $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ hinzu (HERZIG, *M.* 5, 76; 9, 541). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 120—122°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tetramethylätheracetat $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_6(\text{OCH}_3)_4$. *B.* Bei 3—4 stündigem Kochen von Quercetintetramethyläther mit 8—10 Thln. Essigsäureanhydrid und

etwas Natriumacetat (HERZIG, *M.* 5, 86; 9, 540). — Silberglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—169°. Schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Tetraäthylätheracetat. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151—153° (HERZIG, *M.* 9, 542). Nicht leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Pentacetylquercetin $C_{25}H_{20}O_{12} = C_{15}H_5O_2(C_2H_5O)_5$. *D.* Durch Kochen von Quercetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, HAMBURGER; HERZIG, *M.* 5, 88; LIEBERMANN, *B.* 17, 1682; SCHUNCK, *Soc.* 67, 31). Durch Kochen von Rhamnetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 319; HERZIG, *M.* 6, 890). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—191° (HERZIG).

Triphenylcarbamidquercetin $C_{36}H_{25}N_3O_{10} = (OH)_2.C_{15}H_5O_2(O.CO.NH.C_6H_5)_3$. *B.* Aus Quercetin und Phenylcarbonimid bei 160° (TESMER, *B.* 18, 2609). — Amorph. Unlöslich. Schmelzp.: 200—205°.

Amid. *B.* Durch Erhitzen von Quercetin mit NH_3 auf 145—150°, oder besser durch zweimonatliches Stehenlassen in der Kälte (SCHÜTZENBERGER, PARAF, *J.* 1862, 500). — Brau, amorph. Wenig löslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, NH_3 und HCl.

Dibromquercetin $C_{15}H_8Br_2O_7$. *B.* Durch Zutropfen von (2 Mol.) Brom zu (1 Mol.), mit Eisessig angeschlümmtem, Quercetin (LIEBERMANN, *B.* 17, 1683; HERZIG, *M.* 6, 866). — Citronegelbe Nadeln. Schmelzp.: 233—235° (HERZIG, *M.* 15, 685). Schwer löslich in absolutem Alkohol (Unterschied von Quercetin). Giebt an verdünnte Kalilauge alles als HBr ab. Liefert mit Brom Tribromphloroglucin.

Dibromquercetindimethyläther $C_{17}H_{12}Br_2O_7$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von Quercetindimethyläther mit (2 Mol.) Brom und CS_2 (P., G., *Soc.* 67, 499). — Seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol und Essigsäure.

Dibromquercetinteträthyläther $C_{23}H_{24}Br_2O_7 = C_{15}H_4Br_2O_3(OC_2H_5)_4$. *B.* Aus (1 Mol.) Quercetinteträthyläther, gelöst in Eisessig, und Brom, in der Kälte (HERZIG, *M.* 15, 685). — Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 169—173°. Wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen.

Acetat $C_{25}H_{26}Br_2O_8 = C_2H_5O_2.C_{15}H_8Br_2O_7(OC_2H_5)_4$. *B.* Bei einstündigem Kochen des Dibromäthers $C_{23}H_{24}Br_2O_7$ (1 Thl.) mit (1 Thl.) $ZnCl_2$ und (10 Thln.) Essigsäureanhydrid (HERZIG, *M.* 16, 317). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—157°.

Pentacetyldibromquercetin $C_{25}H_{18}Br_2O_{12} = C_{15}H_8Br_2O_7(C_2H_5O)_5$. *B.* Aus Dibromquercetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *B.* 17, 1683; HERZIG, *M.* 6, 867). — Krystallisiert schwer.

Tribromrhamnetin $C_{16}H_9Br_3O_7 = C_{15}H_6Br_3O_6.OCH_3$. *D.* Man übergießt 10 Thle. in Eisessig vertheiltes Rhamnetin, unter Abkühlen, mit 14 Thln. Brom (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 321). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Triacetyltribromrhamnetin (?). Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211 bis 212° (L., H., *A.* 196, 322). Leicht löslich in kochendem Alkohol.

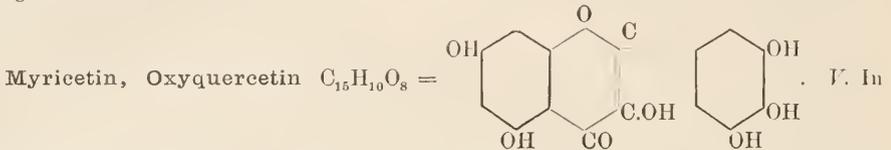
Tribromquercetinpentacetat $C_{25}H_{17}Br_3O_{12} = C_{15}H_2Br_3O_7(C_2H_5O)_5$. *B.* Man behandelt eine Eisessiglösung von Quercetin mit überschüssigem Brom (oder auch Quercetin mit trockenem Brom), zersetzt das Rohprodukt durch H_2SO_4 und führt das freie Pentabromquercetin in das Acetylderivat über (HERZIG, *M.* 6, 570). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 251—253°. Sehr schwer löslich in Eisessig.

Reduktionsprodukte des Quercetins (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 561). *D.* Man erhitzt eine Lösung von 1 Thl. Quercetin in verdünnter Natronlauge so lange mit 20 Thln. Natriumamalgam (mit 3—4% Natrium), bis die Flüssigkeit hellbräunlichgelb geworden ist, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt, wobei Phloroglucin in Lösung bleibt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S , in siedendem Wasser, und verdunstet die Lösung im Vakuum; es krystallisiert zunächst der Körper $C_{15}H_{12}O_5$ aus.

1. Verbindung $C_{18}H_{12}O_5$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. Färbt sich, in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid dunkelviolettroth. Zerfällt, bei weiterer Behandlung mit Natriumamalgam, in Phloroglucin und den Körper $C_7H_8O_3$ (?). — $Pb_3(C_{18}H_8O_5)_2$.

2. Verbindung $C_7H_8O_3$. Körnige Krystalle. Schmelzp.: 130°. Reagirt schwach sauer. Reducirt Silber- und FEHLING'sche Lösung. Färbt sich, in wässriger Lösung, mit einem Tropfen Aetzkali dunkelgelbroth, mit Eisenchlorid grün; und dann mit Soda purpurviolett. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure.

Paradaticetin $C_{15}H_{10}O_8$. *B.* Beim Schmelzen von Quercetin mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 112, 102). Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag nach einiger Zeit abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Bleizucker gefällt. Das alkoholische Filtrat wird durch H_2S entbleit, $\frac{2}{3}$ vom Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 563). — Gelbliche Nadeln. Leicht löslich, mit saurer Reaktion, in verdünntem Weingeist, schwieriger in Aether, kaum in Wasser. Die alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid violett, durch Kali gelb und an der Luft grün. Reducirt in der Wärme Silber- und FEHLING'sche Lösung. Zerlegt beim Kochen kohlen-saure Salze. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, aber keine Protocatechusäure. — $Sr(C_{15}H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) und $Ba(C_{15}H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) krystallisiren in langen Nadeln.



der Rinde von *Myrica nagi* (*M. sapida* u. A.) (Indien) (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 69, 1287). Man kocht die zerkleinerte Rinde (1 kg) zweimal mit je 10 l Wasser 6 Stunden lang, fällt aus den vereinigten Filtraten durch 60 g Bleizucker zunächst Gerbstoffe und dann, durch mehr Bleiacetat, das Myricetin. Der Niederschlag wird durch verd. H_2SO_4 zerlegt und das freie Myricetin in Aether aufgenommen. Im sicilischen Sumach (den getrockneten Blättern von *Rhus coriaria*) (PERKIN, ALLEN, *Soc.* 69, 1299). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° , unter Zersetzung. Unlöslich in $CHCl_3$ und Essigsäure, sehr schwer löslich in kochendem Wasser. Die Lösung in verd. Kalilauge ist grün und wird, an der Luft, bald violettroth. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ braunschwarz gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Gallussäure und Phloroglucin. Brom erzeugt ein Tetrabromderivat. Verbindet sich mit Mineralsäuren. — Färbt gebeizte Zeuge wie Quercetin und Fisetin. — $C_{15}H_{10}O_8 \cdot HBr$. Orangerothe Nadeln. Wird, durch Wasser, in seine Komponenten zerlegt. — $C_{15}H_{10}O_8 \cdot H_2SO_4$. Glänzende, orangegelbe Nadeln. Wird durch Wasser gespalten.

Tetrabrommyricetin $C_{15}H_6Br_4O_8$. *B.* Aus Myricetin, vertheilt in CS_2 , und (4 Mol.) Brom, in der Wärme (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 69, 1293). — Braunrothe, prismatische Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei $235-240^\circ$, unter Zersetzung. Leicht löslich in Essigsäure. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefblau gefärbt.

Hexacetylmyricetin $C_{27}H_{32}O_{14} = C_{15}H_6O_2(OC_2H_5O)_6$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Myricetin mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid (P., H., *Soc.* 69, 1291). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $203-204^\circ$. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Hexabenzoylmyricetin $C_{57}H_{34}O_{14} = C_{15}H_6O_2(O.C_6H_5O)_6$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 165° von Myricetin mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid (P., H.). — Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

84. Rhinanthin $C_{29}H_{52}O_{20}$. *V.* In den Samen von *Alectorolophus hirsutus* (*Rhinanthus buccalis* Wallr.) (LUDWIG, *J.* 1870, 876). — Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt, beim Erwärmen mit Alkohol und HCl, eine blaugrüne Lösung. Zerfällt, bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren, in Zucker und braunes, amorphes Rhinanthogenin.

85. Robinin $C_{25}H_{36}O_{16} + 5\frac{1}{2}H_2O$ (?). *V.* In den Blüten von *Robinia pseudacacia* (ZWENGER, DRONKE, *A. Spl.* 1, 257). — *D.* Die frischen Blüten werden mit Wasser ausgekocht, die wässrigen Auszüge zum Syrup verdunstet und dann mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird abdestillirt und das auskrystallisirte Robinin, nach dem Waschen mit kaltem Weingeist, in Wasser gelöst und die Lösung durch Fällen mit Bleizucker von fremden Beimengungen befreit. — Gelbliche, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 195° . Verliert bei 100° alles Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Wasser, unlöslich in Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien. Reducirt leicht FEHLING'sche Lösung, aber nur sehr langsam Silberlösung. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3 , Oxalsäure und Pikrinsäure. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Wird nur durch Bleiessig gefällt, nicht

durch Bleizucker (Unterschied von Quercitrin). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, sehr leicht in Quereetin und einen krystallisirten Zucker (Isodulcit?). Emulsin wirkt nicht ein.

86. Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14} = OH.C_{14}H_6O_2.O.C_{12}H_{14}O_8(OH)_7$. *V.* In der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) (ROCHLEDER, *A.* 80, 324; SCHUNCK, *A.* 66, 176; *J.* 1855, 666; LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2241). In der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1180). — *D.* Die Krappwurzel wird mit Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag enthält die Ruberythrinsäure. Er wird mit H_2S zerlegt, das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und etwas Baryt versetzt. Es fällt zunächst ein weißer Niederschlag aus und dann durch mehr Baryt ruberythrinsaures Baryum, das man in verdünnter Essigsäure löst. Die essigsäure Lösung wird nahezu mit NH_3 neutralisirt und dann mit Bleiessig gefällt (ROCHLEDER). — Gelbe, seidenglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzpt.: 258–260° (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2242). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Viel schwerer löslich in absolutem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Benzol. Löslich in Alkalien mit dunkelrother Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Alizarin und Glykose. $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$ (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 296; LIEBERMANN, BERGAMI). Färbt nicht gebeizte Zeuge. — $K_2C_{26}H_{27}O_{14}$ (SCHUNCK). — $Ba_2\bar{A}_2 + H_2O$ (S.). — $Pb_4.C_{26}H_{20}O_{14} + 2H_2O$ (?). Zinnoberrother, pulveriger Niederschlag (ROCHLEDER).

Oktaacetylderivat $C_{42}H_{44}O_{22} = C_{26}H_{20}O_6(C_2H_3O)_8$. *B.* Aus Ruberythrinsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2244). — Hellgelbe Nadeln (aus eisessighaltendem Alkohol). Schmelzpt.: 230°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in (heißem) Alkohol.

Hexabenzoylderivat $C_{68}H_{62}O_{20} = C_{26}H_{22}O_{14}(C_7H_5O)_6$. *B.* Aus Ruberythrinsäure, Benzoylchlorid und Natronlauge (1 Thl. NaOH, 15 Thln. H_2O) (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 65, 187).

Heptabenzoylderivat $C_{76}H_{66}O_{21} = C_{26}H_{21}O_{14}(C_7H_5O)_7$. *B.* Aus Ruberythrinsäure, Benzoylchlorid und Natronlauge (1 Thl. NaOH, 8 Thle. H_2O) (SCH., M.). — Amorph.

Wie das Alizarin, so ist auch das Purpurin in der Krappwurzel als Glykosid enthalten. Das Purpuringlykosid ist aber weit unbeständiger als Ruberythrinsäure und zerfällt bereits beim Erwärmen mit schwefliger Säure auf 50–60°, während Ruberythrinsäure von dieser Säure erst bei 100° gespalten wird (E. KOPP, *J.* 1861, 938).

87. Rubiadinglykosid $C_{21}H_{20}O_9 = OH.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH.O.C_6H_5$
(OH) $\left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_3.CH_3$. *V.* In der Krappwurzel (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 63, 969). —

D. Man kocht Krappwurzel mit Wasser aus, fällt die Lösung durch überschüssigen Bleizucker und das Filtrat davon durch NH_3 . Diesen zweiten Niederschlag zerlegt man durch verd. H_2SO_4 , entfernt die freie Schwefelsäure durch $BaCO_3$ und fällt die eingeeengte Lösung durch Aetzbarium. Das Barytsalz zerlegt man durch verd. HCl. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 270°, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Unlöslich in K_2CO_3 und in Kalkwasser. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Säuren, in Glykose und Rubiadin. — $Ba(C_{21}H_{19}O_9)_2$. Rother Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Pentaacetylderivat $C_{81}H_{80}O_{14} = C_{21}H_{15}O_9(C_2H_3O)_6$. Gelb. Schmelzpunkt: 237° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI).

88. Rutin $C_{27}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. *V.* In der Gartenraute (*Ruta graveolens*) (WEISS, *Berz. Jahresb.* 23, 513; BORNTRAEGER, *A.* 53, 385; P. FOERSTER, *B.* 15, 217). In den Kappern (HLASIWETZ, ROCHLEDER, *A.* 82, 197; FOERSTER). In vielen Blumen, z. B. Rosen (FILHOL, *J.* 1863, 594). In den Blättern des Buchweizens (SCHUNCK, *J.* 1859, 527; *Soc.* 53, 264). In den chinesischen Gelbbeeren (den getrockneten, unentwickelten Blütenknospen von *Sophora japonica L.* — *Nordehina*) (STEIN, *J. pr.* 58, 399; 85, 351; 88, 280; SPIESS, SOSTMANN, *J.* 1865, 587; P. FÖRSTER, *B.* 15, 216; SCHUNCK, *Soc.* 67, 31; vgl. PLUGGE, *B.* 27 [2] 884). — *D.* Die getrocknete Gartenraute wird mit Essig ausgekocht, die Lösung eingedampft und stehen gelassen. Das auskrystallisirte Rutin löst man in Alkohol, fällt die Lösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft. Das Rutin wird mit Aether gewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Aus Kappern wird eine sehr schwankende Ausbeute an Rutin erhalten (ZWENGER,

DRONKE, A. 123, 145). — Hellgelbe, schwach seidenglänzende Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° $\frac{1}{2}$ H_2O und bei 150 – 160° noch $2H_2O$. Schmilzt oberhalb 190° . Löslich in 10,94 Thln. kaltem und in 185 Thln. kochendem Wasser; in 358,9 Thln. kaltem und 14,4 Thln. siedendem Alkohol. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung, aber sehr leicht Silberlösung. Wird in alkoholischer Lösung von Bleizucker gefällt, in wässriger Lösung entsteht nur mit überschüssigem Bleiacetat ein orangeblauer Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Quercetin und Rhamnose. $C_{27}H_{32}O_{16} + 3H_2O = C_{12}H_{10}O_4 + 2C_6H_4O_6$. Wird von Emulsin nicht angegriffen. — $Pb_2 \cdot C_{27}H_{32}O_{16}$. Orangeblauer Niederschlag (BORNTAEGER; HLASIWETZ, ROCHLEDER).

89. Salicin $C_{13}H_{18}O_7 = (OH)_4 \cdot C_6H_7 \cdot O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. V. In den Weidenrinden (LEROUX, *Berz. Jahresb.* 11, 283), besonders in *Salix Helix*, *S. pentandra*, *S. praecox*. In den Blütenknospen der *Spiraea ulmaria* (BUCHNER, A. 88, 224) (die Blüten enthalten Salicylaldehyd). In der Rinde und den Blättern von Pappelarten (TISCHHAUSER, A. 7, 280). Im Castoreum (WÖHLER, A. 67, 360). — B. Beim Behandeln von Helicin mit Natriumamalgam (LISENKO, J. 1864, 588). — D. Man kocht 3 Thle. Weidenrinde dreimal mit Wasser aus, verdampft das Dekokt, bis es 9 Thle. beträgt, giebt dann 1 Thl. Bleiglätte hinzu, digerirt 24 Stunden lang, filtrirt und verdampft zum Syrup (DUFLOS, A. 8, 200). — Nadeln, Blättchen oder Prismen; rhombische Krystalle (SCHABUS, J. 1854, 623). Schmelzpt.: 198° (O. SCHMIDT, *Gm.* 7, 860); 201° (SCHIFF, B. 14, 304). Spec. Gew. = 1,426 bis 1,434 bei 26° (PIRIA, A. 96, 378). 100 Thle. Wasser von $11,5^{\circ}$ lösen 3,34 Thle. (PIRIA). 1 Thl. löst sich bei 0° in 34,74 Thln.; bei 11° in 29,4 Thln.; bei 15° in 28,1 Thln.; bei 56° in 9,01 Thln.; bei 75° in 3,82 Thln.; bei 95° in 1,17 Thln. Wasser (DORT, J. 1836, 1785). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt bei 230 – 240° zum Thl. in Glykosan und Saliretin. Linksdrehend; für eine wässrige Lösung, die p-Gramme Salicin in 100 cem Lösung enthält, ist $[\alpha]_D = -(65,17^{\circ} - 0,63 \cdot p)$ (HESSÉ, A. 176, 116). Für eine 5 procentige, wässrige Lösung ist bei 20° $[\alpha]_D = -62,56^{\circ}$ (WEGSCHEIDER, B. 18, 1600). Für die Lösung in Alkohol (von 50 %) ist $[\alpha]_D = -(50,30^{\circ} + 0,050 \cdot 26 \cdot q)$, worin $q =$ dem Procentgehalt an Alkohol ist (SOROKIN, *J. pr.* [2] 37, 331). Schmeckt sehr bitter. Färbt sich mit Vitriolöl purpurroth und löst sich mit gleicher Farbe darin auf. Zerfällt, durch Emulsin (PIRIA, A. 56, 36) oder durch Speichel (STAEDELER, J. 1857, 559), in Glykose und Saligenin. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Glykose und Saliretin. Liefert, beim Behandeln mit Chromsäuregemisch, CO_2 , Ameisensäure und Salicylaldehyd. Mit verdünnter Salpetersäure entstehen Helicoidin und Helicin, mit concentrirter Salpetersäure erhält man Nitrosalicylsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure (PIRIA). Zersetzt sich, beim Kochen mit Natronlauge, unter Abscheidung von Saliretin; beim Schmelzen mit Kali erhält man Salicylsäure und dann Phenol. Chlor wirkt substituierend.

Salicin wird in der Medicin verwendet. Innerlich eingenommen, geht es zum Theil unverändert in den Harn über, zum Theil wird es darin als Saligenin, Salicylaldehyd und Salicylsäure abgeschieden (LAVERAN, MILLON, A. 52, 435; RANKE, J. 1852, 711). — $Na \cdot C_{13}H_{17}O_7$. Weiße Masse, wird durch Vermischen von Salicin mit Natriumäthylat erhalten (PERKIN, J. 1868, 484). — $Pb_2 \cdot C_{13}H_{14}O_7$. Wird durch Füllen von Salicin mit Bleiessig erhalten (PIRIA, A. 30, 176). — Pulver, löslich in Kali und Essigsäure.

Teträthyläthersalicin (?) $C_{18}H_{24}(C_2H_5)_4O_7$. B. Aus Salicinblei und Aethyljodid (MOITESSIER, J. 1866, 676). — Gelbe, terpentinartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser (SCHIFF, A. 154, 14).

Tetracetylsalicin $C_{24}H_{36}O_{11} = C_{18}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$. D. Aus Salicin und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SCHIFF; vgl. MOITESSIER). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig in Aether und kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol. Vitriolöl erzeugt eine blassrothe Färbung.

Benzoylsalicin, Populin $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O = C_{13}H_{17}(C_7H_5O)_2 + 2H_2O$. V. In der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* (BRACONNOT, *Berz. Jahresb.* 11, 286); in den Pappelknospen (PICCARD, B. 6, 890; vgl. HALLWACHS, A. 101, 372). — B. Beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid; daneben entstehen Di- und Tetrabenzoylsalicin (SCHIFF, A. 154, 5). — D. Man kocht das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, fällt das Dekokt mit Bleizucker, filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft ein (BRACONNOT). — Acufserst feine Krystallnadeln. 1 Thl. wasserfreies Populin löst sich in 1896 Thln. Wasser bei 9° (PIRIA, A. 96, 376); in 2420 Thln. Wasser bei 15° und in 42 Thln. bei 100° (SCHIFF). Linksdrehend (PIOT, PASTEUR, J. 1852, 179). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 180° (PIRIA). Schmeckt süßlich, lakritzähnlich. Vitriolöl färbt das Populin amaranthroth. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt-

wasser oder Kalkmilch, in Salicin und Benzoësäure. Wird von Emulsin nicht angegriffen, aber mit faulem Käse und Kreide längere Zeit in Berührung, entstehen Glykose, Saligenin und Calciumlaktat (PİRIA). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Benzoësäure, Saliretin und Glykose (O. SCHMIDT, A. 119, 92; LIPPMANN, B. 12, 1648). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 100°, werden Salicin, Benzamid und Benzoësäureäthylester gebildet (PİRIA). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 oxydirt zu Benzoylhelicin, mit starker Säure entstehen Nitrobenzoësäure und Oxalsäure. Mit Chromsäuregemisch entsteht Salicylaldehyd. Populin löst sich in concentrirten Säuren und Alkalien; es wird durch Metallsalze nicht gefällt.

Dibenzoylsalicin $C_{27}H_{26}O_9 = C_{13}H_{16}(C_7H_5O)_2O_7$. B. Entsteht, neben Mono- und Tetrabenzoylsalicin, beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid (SCHIFF, A. 154, 5). Das Produkt kocht man mit Wasser aus und behandelt das Ungelöste mit Aether, der das Tetrabenzoylsalicin leichter auflöst. — Kaum krystallinische, flockige Masse. Kaum löslich in Wasser, schwer in Aether. Schmeckt nicht bitter. Giebt mit Vitriolöl eine schwache, rothe Färbung.

Tetrabenzoylsalicin $C_{41}H_{34}O_{11} = C_{13}H_{14}(C_7H_5O)_4O_7$. Seideglänzende, amorphe, schlackähnliche Masse (SCHIFF). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich nicht mit kaltem Vitriolöl.

Chlorsalicin $C_{13}H_{17}ClO_7 + 2H_2O$. D. Man leitet Chlor durch einen Brei von 1 Thl. Salicin und 4 Thln. Wasser (PİRIA, A. 56, 53). — Lange, seideglänzende Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt bitter. Löst sich in Vitriolöl mit röthlicher Farbe. Wird von Emulsin rasch zerlegt in Glykose und Chlorsaligenin.

Tetracetyلهlorsalicin $C_{21}H_{26}ClO_{11} = C_{13}H_{18}Cl(C_2H_3O)_4O_7$. D. Durch Erhitzen von Chlorsalicin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Prismen (aus Alkohol). Geschmacklos. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Färbt sich mit Vitriolöl strohgelb.

Dichlorsalicin $C_{13}H_{16}Cl_2O_7 + H_2O$. D. Durch Behandeln von, in Wasser suspendirtem, Salicin mit Chlor (PİRIA). — Lange, seidenartige Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem, ziemlich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Löst sich in Vitriolöl ohne Färbung. Auch mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Wird durch Synaptase gespalten in Glykose und Dichlorsaligenin.

Trichlorsalicin $C_{13}H_{16}Cl_3O_7 + H_2O$. D. Man leitet bei 80° Chlor durch, in Wasser vertheiltes, Salicin, unter gleichzeitigem Zusatz von Marmor (PİRIA). — Kleine, gelbliche Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem, ziemlich löslich in wässrigem Alkohol. Wird von Emulsin sehr langsam angegriffen.

Bromsalicin $C_{13}H_{17}BrO_7 + 2H_2O$. D. Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von 1 Thl. Salicin in 20 Thln. H_2O (O. SCHMIDT, Z. 1865, 516). — Seideglänzende, vierseitige Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 160°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. Wird von Emulsin (schwerer als Salicin) zerlegt in Glykose und Bromsaligenin.

90. Saponin, Senegin $C_{32}H_{52}O_{17}$ oder $C_{19}H_{30}O_{10}$ (?). V. Findet sich in vielen Pflanzen, namentlich den Sileneen. In der gewöhnlichen Seifenwurzel (von *Saponaria officinalis*), in der levantinischen Seifenwurzel (von *Gypsophila Struthium*) (BLEY, A. 4, 283; BUSSY, A. 7, 169, ROCHLEDER, SCHWARZ, J. 1853, 554). Im Samen der Kornrade (*Agrostemma Githago*) (MALAPERT; SCHARLINO, A. 74, 351; BUSSY, J. 1851, 565; CRAWFURD, J. 1857, 530). In der Wurzel von *Polygala senega* (QUEVENNE, *Berz. Jahrb.* 17, 309; 18, 394; BOLLEY, A. 90, 211; CHRISTOPHSOHN, J. 1875, 831). — D. Die zerkleinerte Wurzel von *Saponaria officinalis* wird mit Alkohol (von 40°) ausgekocht und das beim Erkalten auskrystallisirte Saponin in wenig Wasser gelöst und mit Aetzbaryt gefällt. Man zerlegt den Niederschlag durch CO_2 und fällt aus der Lösung, durch Aetheralkohol, Saponin (ROCHLEDER, J. 1862, 487). — Die Wurzel von *Polygala senega* wird mit einem Gemisch von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Wasser erschöpft und der etwas verdampfte Auszug wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der in Aether unlösliche Syrup wird nun durch ein Gemisch von 3 Thln. starkem Alkohol und 1 Thl. Aether gefällt, der Niederschlag in heißem Wasser gelöst und wieder mit Aetheralkohol gefällt (PROCTER, J. 1363, 393). — Der Samen von *Agrostemma Githago* hält 6,54—6,80%, die Wurzel von *Gypsophila Struthium* 14,52—14,66% und die Quillajarinde 8,51—8,83% Saponin (CHRISTOPHSOHN, J. 1875, 832). — Man kocht Quillajarinde wiederholt mit Wasser aus, verdampft die Auszüge auf dem Wasserbade zum dicken Syrup, trocknet diesen auf Porzellanplatten und kocht endlich je 1 Thl. des trockenen Extractes mit 50 Thln.

Alkohol (von 80 %) aus. Das aus dem Alkohol sich ausscheidende Saponin wird, durch wiederholtes Lösen in Alkohol (von 90 %), gereinigt. Es ist dann noch etwas aschenhaltig (Strütz, A. 218, 237). — Amorphes Pulver, das nur im unreinen Zustande heftig zum Niesen reizt. Bräunt sich bei 195°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser; die verdünnte, wässrige Lösung schäumt stark wie Seifenwasser. Zusatz von Alkohol hebt das Schäumen auf. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Sapogenin und Zucker (ROCHLEDER, Z. 1867, 632). $C_{32}H_{52}O_{17} + 3H_2O = C_{14}H_{22}O_2 + 3C_6H_{12}O_6$. Wendet man HCl an, so entsteht zunächst ein gelatinöses Zwischenprodukt, das dem Chinovin ähnelt und sich leicht in wasserhaltigem Weingeist löst. Ferner wird bei dieser Reaktion ein Körper $C_{84}H_{54}O_9$ gebildet. Wird durch Bleizucker und namentlich Bleiessig gefällt. Giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der sich in Wasser, aber nicht in Barytwasser löst. Verhalten gegen Natriumamalgam: ROCHLEDER, Z. 1867, 633. — Man benutzt die Seifenwurzel und besonders die an Saponin reichere Quillajarinde (von Quillaja Saponaria *Molin* und Q. Smegmardos *D. C.* — Peru, Chile) anstatt der Seife in der Industrie. — $2C_{15}H_{30}O_{10}$ Ba(OH)₂ (über H₂SO₄ getrocknet). Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer wässrigen Saponinlösung mit Barytwasser (Strütz). Wird durch CO₂ nicht ganz zersetzt, unter Bildung von BaCO₃.

Tetracetylsaponin $C_{32}H_{45}(C_2H_3O)_7O_{17}$ oder $C_{27}H_{38}O_{14} = C_9H_{26}O_{10}(C_2H_3O)_4$ (?). *D.* Durch halbstündiges Kochen von Saponin mit Essigsäureanhydrid (Strütz, A. 218, 250). — Pulver. Schmelzp.: 159—162°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Regenerirt, beim Kochen mit Barytwasser, Saponin.

Pentacetylsaponin $C_{32}H_{44}(C_2H_3O)_8O_{17}$ oder $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5$ (?). *D.* Durch zweistündiges Kochen von Saponin mit Essigsäureanhydrid (Strütz). — Schmelzp.: 97—100°.

Eine isomere (?) Verbindung entsteht beim Kochen von Saponin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Strütz). — Schmelzp.: 142—145°.

Verbindung $C_{32}H_{40}(C_2H_3O)_{12}O_{17}$ oder $C_{19}H_{26}O_{10}(C_2H_3O)_5 + (C_2H_3O)_2O$ (?). *B.* Bei kurzem Behandeln von Saponin mit Essigsäureanhydrid und ZnCl₂ (Str.). — Schmelzpunkt: 135—138°.

Lässt man die Wirkung des Gemenges von Essigsäureanhydrid und ZnCl₂ länger (8 Min.) andauern, so entsteht eine Verbindung $C_{32}H_{40}(C_2H_3O)_{15}O_{20}$ oder $C_{19}H_{26}O_{10}(C_2H_3O)_5 + 2(C_2H_3O)_2O$ (?). Schmelzp.: 82—84°.

Tetrabutyrilsaponin $C_{32}H_{45}(C_4H_7O)_{12}O_{17}$ oder $C_{19}H_{26}O_{10}(C_4H_7O)_4$ (?). *D.* Durch halbstündiges Kochen von Saponin mit Buttersäureanhydrid (Strütz). — Schmelzpunkt: 68—72°.

Die obigen Angaben über Saponin von Strütz beziehen sich auf ein aus Quillajarinde dargestelltes Präparat. Dem Saponin aus Saponariawurzel giebt SCHIAPARELLI (*G.* 13, 423) die Formel $C_{32}H_{54}O_{18}$. Dasselbe ist amorph, reizt zum Niesen. Es löst sich sehr leicht in Wasser und ist unlöslich in Aether, absolutem Alkohol, CHCl₃ und Benzol. Bei 13° lösen 100 Theile Alkohol (von 94 %) — 1,5 Thele. und 100 Thele. Alkohol von 90 % — 1,9 Thele. Saponin. Die wässrige Lösung löst unlösliche Salze (frisch gefälltes PbS, BaCO₃ u. s. w.). Linksdrehend; für eine 4procentige, wässrige Lösung ist $[\alpha]_D = -7,3^\circ$. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H₂SO₄, in Saponetin $C_{40}H_{66}O_{15}$ und Glykose. $2C_{32}H_{54}O_{18} + 3H_2O = 4C_6H_{12}O_6 + C_{40}H_{66}O_{15}$. Das Saponetin ist mikrokrySTALLINISCH, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. — Ba₂(C₃₂H₅₃O₁₈)₂(C₃₂H₅₂O₁₈) (bei 100°). Amorph. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt.

Sapogenin $C_{14}H_{22}O_2$. *B.* S. Saponin. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 257—260° (BARTH, HERZIG, M. 10, 170). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, löslich in Aether. Löst sich in verdünnter, wässriger Kallilauge und wird durch stärkere Lauge als Kaliverbindung in Flocken gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, viel Essigsäure, neben etwas Buttersäure und einem mit Sapogenin isomeren, krystallisirten Körper, der bei 128° schmilzt. (Sapogenin schmilzt nicht bei dieser Temperatur) (ROCHLEDER, Z. 1867, 632).

Senegin (?) $C_{32}H_{52}O_{17}$. Nach FUNARO (*G.* 19, 21) ist das Senegin aus der Wurzel von Polygala senega verschieden von Saponin (aus der Seifenwurzel u. s. w.). Dasselbe ist ein amorphes, gelbes Pulver, das, beim Kochen mit verd. HCl, in Glykose und Senegenin zerfällt. $C_{32}H_{52}O_{17} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{32}O_7$. Senegenin $C_{20}H_{32}O_7$ ist amorph, unlöslich in Wasser, Aether, CHCl₃ und Ligroin, löslich in Alkohol.

Oxysapogenin $C_{14}H_{22}O_3$. *B.* In den Blättern von *Herniaria hirsuta L.* findet sich in Glykosid, das, beim Erhitzen mit verd. HCl auf 140—150°, Oxysapogenin liefert (BARTH, HERZIG, M. 10, 172). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 290°. Unlöslich in Wasser.

91. Sapotin $C_{29}H_{52}O_{20}$. *V.* In den Fruchtkernen von *Achras Sapota L.* (MICHAUD, *Ann.* 13, 572). Die zerkleinerten und getrockneten Kerne werden, durch Benzol, von Fett befreit und dann, nach dem Trocknen bei 100°, durch Alkohol (von 90%) ausgezogen. — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 240°. $[\alpha]_D^{20} = -32,11^\circ$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt sehr bitter. Zerfällt, beim Kochen, mit schwefelsäurehaltigem Wasser, in Saporetin und Glykose. $C_{29}H_{52}O_{20} + 2H_2O = C_{17}H_{32}O_{10} + 2C_6H_{12}O_6$. — **Saporetin** $C_{17}H_{32}O_{10}$ ist amorph, unlöslich in Wasser und Aether; sehr leicht löslich in Alkohol.

92. Scillain. *V.* In *Urginea Scilla* (JARMERSTED, *J.* 1879, 914). — Bitter schmeckendes Pulver. Schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Essigäther, leicht in Alkohol. Wird beim Kochen mit HCl in Zucker und ein in Aether lösliches Harz gespalten. Wirkt auf den thierischen Organismus wie Digitalin.

93. Scopolin $C_{21}H_{30}O_{15} + 2H_2O$ oder $C_{15}H_{16}O_{10} + H_2O$ (?). *V.* In der Wurzel von *Scopolia japonica* (EYKMAN, *R.* 3, 177). Wird der Wurzel durch Alkohol entzogen. — Nadeln. Schmelzv.: 218°. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol. Reducirt, bei Siedehitze, ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 , in Glykose und Askuletin-methyläther. Die Lösung in verd. H_2SO_4 fluorescirt blau.

94. Shikimin. *V.* Im falschen Sternanis (Shikimi), den Samen von *Illicium religiosum Sieb.* (EYKMAN, *Fr.* 21, 152). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkalien, leichter in $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Ligroin. Giftig.

95. Sinalbin $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$. *V.* Neben Rhodanwasserstoffsinapin, im Samen des weissen Senfes (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 150). — *D.* Die Senfsamen werden durch Pressen und dann durch Behandeln mit CS_2 vom fetten Oel befreit, hierauf an der Luft getrocknet und mit 3 Thln. Alkohol (von 85%) $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Man filtrirt heiss und erhält, beim Erkalten, Sinalbin, während das Sinapinsalz gelöst bleibt. Das Sinalbin wäscht man mit CS_2 , löst es in wenig warmem Wasser, fällt die Lösung mit starkem Alkohol und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine, glasglänzende Nadeln. Unlöslich in CS_2 und Aether, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol, löslich in 3,3 Thln. siedendem Alkohol (von 85%). Wird durch die kleinste Spur Alkali intensiv gelb gefärbt und durch HNO_3 vorübergehend blutroth. Reducirt alkalische Kupferlösung. Wird nicht gefällt durch $BaCl_2$. Liefert, beim Kochen mit Natronlauge, Na_2SO_4 und Rhodanatrium. Zerfällt, in wässriger Lösung, durch Myrosin in Glykose, schwefelsaures Sinapin $C_{16}H_{23}NO_5$ und Sinalbinsenöl $C_8H_7NSO \cdot C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{23}NO_5 \cdot H_2SO_4 + C_8H_7NSO$. (Dieselbe Umwandlung erleidet das Sinalbin natürlich sofort, wenn man weisse Senfsamen mit Wasser anrührt). Silberlösung bewirkt in Sinalbinlösung, nach einiger Zeit, einen weissen Niederschlag, bestehend aus den Silberverbindungen von Sinapin und p-Oxybenzylsenöl $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CS$. Zerlegt man den Niederschlag durch (Wasser und) H_2S , so erhält man ein Gemenge von Schwefel und Ag_2S , während saures schwefelsaures Sinapin und Oxyphenylessigsäurenitril in Lösung gehen. Beim Versetzen von Sinalbinlösung mit $HgCl_2$ entsteht sehr bald ein krystallinischer, weißer Niederschlag, bestehend aus zwei Quecksilberdoppelsalzen des Sinapins; in Lösung bleibt Glykose.

96. Skimmin $C_{15}H_{16}O_8$. *V.* In *Skimmia japonica Thunb.* (EYKMAN, *R.* 3, 206). Wird der Pflanze durch Alkohol entzogen. — Nadeln. Schmelzv.: 210°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol; kaum löslich in $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkalien. Die alkalische Lösung fluorescirt blau. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und Skimmetin. $C_{15}H_{16}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_3$. Nicht giftig.

Skimmetin $C_9H_6O_3$. *B.* Siehe Skimmin (EYKMAN, *R.* 3, 208). — Krystalle. Schmelzpunkt: 223°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser; löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und sehr leicht in verdünnten Alkalien. Die alkoholische und alkalische Lösung fluoresciren blau. Eisenchlorid bewirkt eine blaue Färbung. Wird durch Bleiessig gefällt.

97. Solanin $C_{52}H_{93}NO_{18} + 4\frac{1}{2}H_2O$. *V.* In *Solanum nigrum* und *S. Dulcamara* (DES-FOSSÉS, *Berz. Jahresb.* 2, 114), in den Beeren von *Solanum verbascifolium* (PAYEN, CHE-VALIER, *Berz. Jahresb.* 6, 259); in den Kartoffelkeimen (BAUP, *A. ch.* [2] 31, 109; OTTO,

A. 26, 232; in den Stengeln und Blättern von Solanum Lycopersicum (KENNEDY, *J.* 1873, 818). — *D.* Man digerirt zerstampfte Kartoffeltriebe 12 Stunden lang mit Essigsäure (von 2%) und versetzt die abgepresste Lösung bei 50° mit NH₃ bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Der erhaltene Niederschlag wird, nach dem Trocknen, mit Alkohol (von 85%) ausgekocht und die heifs abfiltrirte Flüssigkeit mit wässrigem NH₃ bis zur deutlichen Trübung versetzt. Das ausgediehene Gemenge von Solanin und Solanein trennt man durch fraktionirtes Krystallisiren aus Alkohol von 85% (FIRBAS, *M.* 10, 543; vgl. ZWENGER, *KIND*, *A.* 118, 130; KROMAYER, *J.* 1863, 450). — Das Solanin findet sich nur in der Schale der gekeimten Kartoffeln und da, wo die Keime sitzen (BACH, *J.* 1873, 817). Während die Kartoffeln selbst kein oder nur äusserst wenig Solanin enthalten sollen, fand HAUF (*J.* 1865, 817) in je 500 g rohen Kartoffeln 0,21 g, geschälten Kartoffeln 0,16 g, in Kartoffelschalen 0,24 g Solanin. Nach MISSAGH (*B.* 9, 83) ist Solanum sodomaeum viel reicher an Solanin als *S. tuberosum* oder *S. Dulcamara*. — Aeusserst feine, seidenglanzende Nadeln. Schmelzp.: 244° (FIRBAS). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, fast unlöslich in Wasser. Unlöslich in Benzol, Ligroin, CHCl₃, Aether und Essigäther; wird aus einer alkalischen Lösung durch Fuselöl aufgenommen (RENTELEN, *Fr.* 21, 620). Reducirt Silberlösung, aber nicht alkalische Kupferlösung. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Solanidin und Zucker; bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure entstehen Solanein und Zucker. Die farblose Lösung des Solanins in concentrirter Salpetersäure färbt sich nach einiger Zeit bläulichroth. Eine saure Solaninlösung wird durch Jod braun gefärbt; dasselbe erfolgt beim Uebergiessen von Solanin mit einer Lösung von vanadinsaurem Ammoniak in Schwefelsäuremonohydrat (MANDELIN, *Fr.* 23, 239). In einem warmen Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und Alkohol löst sich Solanin mit rosarother Färbung (charakteristische Reaktion) (HELWIG; BACH). Eine himbeerrothe Färbung entsteht beim Erwärmen von Solanin mit 1/2 ccm eines Gemisches aus 0,3 g Na₂SO₄, 8 ccm H₂O und 6 ccm H₂SO₄ (BRANT, RENTELEN, *Fr.* 21, 620). Reagirt sehr schwach alkalisch. Die Salze sind meist amorph, leicht löslich in Alkohol und Wasser; durch viel Wasser werden sie zersetzt, unter Abscheidung von freiem Solanin. — Giftig.

Salze: ZWENGER, *KIND*. — C₄₂H₇₅NO₁₅.HCl (?). Gummiartige Masse; wird von Wasser nur schwer zerletzt. — (C₄₂H₇₅NO₁₅.HCl)₂.PtCl₄ (?). Gelbe, durchsichtige, amorphe Masse. Unlöslich in Aether, leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol. — C₄₂H₇₅NO₁₅.H₂SO₄ (?). Amorph; reagirt stark sauer, leicht löslich in Wasser. — (C₄₂H₇₅NO₁₅)₂.H₂SO₄ (?). Gummiartige Masse; reagirt schwach sauer. Wird durch überschüssiges Wasser zersetzt (das saure Salz nicht). — Oxalat (C₄₂H₇₅NO₁₅)₂.C₂H₂O₄ + 7H₂O (?). Krystallinische Krusten, leicht löslich in kaltem Wasser. Wird durch kochendes Wasser, nicht durch kaltes, zerlegt.

Diäthylsolanin (?). *B.* Das Jodür dieser Base entsteht aus Solanin und Aethyljodid bei 100° (MOITESSIER, *J.* 1856, 547). — Die freie Base bildet mikroskopische Krystalle. Sie löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. Die Salze sind gummiartig, leicht löslich; giftig.

Nach O. GMELIN (*A.* 110, 175) wirkt Aethyljodid auf Solanin nicht ein.

Diisoamylsolanin und Diäthyl-diisoamylsolanin gleichen dem Diäthylsolanin (MOITESSIER).

Hexacetylsolanin (?). *D.* Aus Solanin und Essigsäureanhydrid bei 160° (HILGER, *A.* 195, 321). — Lange Nadeln (aus Aether). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Solanein C₅₂H₈₃NO₁₈ + 3/4 H₂O. *V.* In den Kartoffelkeimen (FIRBAS, *M.* 10, 546). — *D.* Siehe Solanin. — Hornartige Masse. Schmelzp.: 208°. Löst sich in heissem Alkohol (von 85%) leichter als Solanin. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in Solanidin und Zucker.

Solanidin C₄₀H₆₁NO₂. *B.* Durch Erhitzen von Solanin (ZWENGER, *KIND*, *A.* 118, 140) oder Solanein (FIRBAS, *M.* 10, 552) mit verdünnter Salzsäure. — I. C₅₂H₈₃NO₁₈ = C₄₀H₆₁NO₂ + 2C₆H₁₂O₆ + 4H₂O. — II. C₅₂H₈₃NO₁₈ + H₂O = C₄₀H₆₁NO₂ + 2C₆H₁₂O₆. — Lange Nadeln (aus Aether); wird, aus der wässrigen Lösung, der Salze durch Alkalien gelatinös gefällt. Schmelzp.: 191° (F.). Sublimirt unter geringer Zersetzung. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in heissem Alkohol, schwerer in Aether. Kann einer angesäuerten Lösung durch CHCl₃ entzogen werden (RENTELEN, *Fr.* 21, 620). Giebt die gleiche Reaktion mit Alkohol und Schwefelsäure wie Solanin. Reducirt weder Silber-, noch Kupfersalze. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. Wird durch Vitriolöl roth gefärbt und löst sich allmählich mit dunkelrother Farbe auf, dabei in Solanein übergehend. — Ziemlich starke Base, deren Salze krystallisiren und sich in Wasser und Säuren wenig lösen.

Salze: FIRBAS. — $(C_{40}H_{61}NO_2.HCl)_3.HCl + H_2O$. Krystallpulver. Bräunt sich bei 287° , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heissem Alkohol. — $(C_{40}H_{61}NO_2.H_2SO_4)_8 + H_2SO_4 + 8H_2O$. Blättchen. Schmelzp.: 247° . Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Diacetylsolanidin $C_{34}H_{65}NO_4 = C_{40}H_{69}NO_2(C_2H_3O)_2$. B. Aus Solanidin und Essigsäureanhydrid bei 140° (FIRBAS, *M.* 10, 558; vgl. HILGER, *A.* 195, 322). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° .

Solanicin $C_{26}H_{39}NO$ (?). B. Bei mehrtägigem Stehenlassen von Solanin mit rauch. Salzsäure in der Kälte (ZWENGER, KIND, *A.* 123, 341). — Hellgelbe, amorphe Masse. Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 250° . Kaum löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 2000 Thln. kochenden Aethers. Kräftige Base; die Salze sind harzig, hell- bis rothgelb, leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. — $C_{26}H_{39}NO.HCl$. Unlöslich in Salzsäure. — $(C_{26}H_{39}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Wird, aus der alkoholischen Lösung, durch Aether in citronengelben Flocken gefällt.

98. Tampicin $C_{84}H_{54}O_{14}$. V. In der Tampico-Jalape (der Wurzel von *Ipomoea simulans* *Hamb.* — Mexiko) (SPIRGATIS, *Z.* 1870, 667). — D. Die Wurzel wird erst mit Wasser erschöpft und dann das Tampicin durch Alkohol ausgezogen. — Harzig; leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 130° . Wird von starken Basen in Tampicinsäure übergeführt. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100° . Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und Tampikolsäure. Wird nicht durch Metallsalze gefällt.

Tampicinsäure $C_{34}H_{60}O_{17}$. D. Durch Auflösen von Tampicin in heissem Barytwasser (SPIRGATIS). — Amorphe, gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerlegt Carbonate. Wird durch Bleiessig flockig gefällt, mit Bleizucker entsteht nur eine Trübung.

Tampikolsäure $C_6H_{12}O_8$. B. Bei mehrtägigem Digeriren von Tampicin mit Salzsäure (SPIRGATIS). $C_{34}H_{54}O_{14} + 7H_2O = C_{16}H_{32}O_8 + 3C_6H_{12}O_6$ (Zucker). — Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt deutlich sauer. Nur die Alkalisalze lösen sich in Wasser. — $Na.C_{16}H_{31}O_8$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_3 = C_{16}H_{31}O_3.C_2H_5$. Rhombische Tafeln (SPIRGATIS).

99. Telaescin $C_{18}H_{30}O_7$. B. Aescinsäure zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Telaescin und Zucker (ROCHLEDER, *J.* 1862, 492; 1867, 751). $C_{24}H_{40}O_{12} + H_2O = C_{18}H_{30}O_7 + C_6H_{12}O_6$. — Zerfällt, beim Einleiten von Salzsäuregas in die siedende alkoholische Lösung, in Aescigenin und Zucker. $C_{18}H_{30}O_7 + H_2O = C_{12}H_{20}O_2 + C_6H_{12}O_6$.

Aescigenin $C_{12}H_{20}O_2$. B. Siehe Telaescin. — Undeutlich krystallinisches Pulver (ROCHLEDER). Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Löst sich in Vitriolöl, bei Gegenwart von Zucker, mit blutrother Farbe. Liefert, beim Behandeln mit Acetylchlorid, ein Diacetat $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_2O_2$.

100. Teucrin $C_{29}H_{24}O_{11}$ (?). V. In *Teucrium fruticans* (OGLIALORO, *B.* 12, 296). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: $228-230^\circ$. Liefert, beim Kochen mit verd. Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Anissäure (O., *G.* 13, 498). Zerfällt, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, in Glykose und eine Säure.

101. Thevetin $C_{54}H_{64}O_{24} + 3H_2O$. V. In den Samen von *Thevetia neriifolia* *Juss.* (BLAS, *J.* 1868, 768). — D. Die vom Oel durch Pressen befreiten Samen werden erst mit Aether, dann mit Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgezogen. Aus dem alkoholischen Auszuge krystallisirt das Thevetin. — Pulver, aus kleinen Blättchen bestehend. Verliert bei 110° $1H_2O$. Schmelzp.: 170° . Schmeckt sehr bitter. Löslich in 122 Thln. Wasser bei 14° , reichlich in heissem, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend; in essigsaurer Lösung ist $\alpha = -85.5^\circ$. Löslich in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe; die Lösung wird bald kirschroth und nach einigen Stunden violett. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Theveresin und Glykose. $C_{64}H_{84}O_{24} = C_{48}H_{70}O_{17} + C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Starkes, narkotisches Gift.

Theveresin $C_{48}H_{70}O_{17} + 2H_2O$. B. Siehe Thevetin. — Weißes, leicht zusammenklebendes Pulver. Ist bei 110° wasserfrei. Schmelzp.: 140° (BLAS). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in Weingeist, sehr wenig in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Verhält sich gegen Vitriolöl wie Thevetin. — Starkes Gift.

102. Thujin $C_{20}H_{22}O_{12}$. *V.* In den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* (KAWALIER, *J.* 1858, 512). — *D.* Das Laub wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, filtrirt und das Filtrat erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der erste Niederschlag hält Thujin, der zweite Thujigenin. Den ersten Niederschlag zerlegt man, unter Wasser, mit H_2S , kocht auf, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Vakuum. Das ausgeschiedene Thujin wird wiederholt in wässrigem Alkohol gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Citronengelbe, mikroskopische, vierseitige Tafeln. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird sie vorübergehend grün und dann gelb gefärbt. Bei längerem Erwärmen mit Säuren tritt Spaltung in Zucker und Thujetin ein. $C_{20}H_{22}O_{12} + 2H_2O = C_{14}H_{14}O_8 + C_6H_{12}O_6$. Giebt mit Bleisalzen eine gelbe Fällung. Mit Barytwasser entsteht ein grüner Niederschlag; kocht man mit Baryt, so entstehen Zucker und Thujetinsäure.

Thujetin $C_{14}H_{14}O_8$. *B.* Siehe Thujin. — Gelb (KAWALIER). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tinteartig gefärbt; sie giebt mit Barytwasser einen grünen und mit Bleisalzen einen rothen Niederschlag. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Thujetinsäure über.

Thujetinsäure $C_{28}H_{22}O_{18}$. *B.* Beim Kochen von Thujin oder Thujetin mit Barytwasser (KAWALIER). — Mikroskopische Nadeln; löslich in Alkohol, nicht in Wasser.

Thujigenin $C_{14}H_{12}O_7$. *V.* Findet sich, in sehr kleiner Menge, in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis*; scheint auch, unter Umständen, bei der Einwirkung von HCl auf Thujin zu entstehen (KAWALIER). — Mikroskopische Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich; löslich in Weingeist. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von NH_3 , grün.

Acetylthujigenin $C_{16}H_{14}O_8 = C_{14}H_{11}(C_2H_5O)_2$. *D.* Durch Erhitzen von Thujigenin mit Acetylchlorid (KAWALIER). — Harzartig; leicht löslich in Alkohol.

103. Turpethin $C_{84}H_{66}O_{16}$. *V.* In der Wurzel von *Ipomoea Turpethum R. Br.* (Ceylon, Malabar) (SPIRGATIS, *A.* 139, 41). — *D.* Die mit kaltem Wasser erschöpfte Wurzel wird getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Man destillirt die alkoholischen Auszüge ab und fällt den Rückstand mit Wasser. Das gefällte Harz wird mit Wasser und dann mit Aether gewaschen, wiederholt in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. — Amorphe, bräunlichgelbe Masse. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und Turpetholsäure. $C_{84}H_{66}O_{16} + 6H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{32}O_4$. Geht, beim Erwärmen mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien, in Turpethinsäure über. Die alkoholische Lösung des Turpethins wird durch Metallsalze nicht gefällt.

Turpethinsäure $C_{34}H_{60}O_{18}$. *B.* Man erwärmt Turpethin mit Barytwasser und entfernt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 (SPIRGATIS). — Amorphe, gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Reagirt stark sauer. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Die Salze sind amorph und fast alle leicht löslich. — $Ba.C_{34}H_{58}O_{18}$ (bei 100°). Gelblich, amorph; löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba(C_{34}H_{59}O_{18})_2$ (bei 100°). Gleich dem zweibasischen Salze.

Turpetholsäure $C_{16}H_{32}O_4$. *B.* Siehe Turpethin (SPIRGATIS). — Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 87°. Geht, bei längerem Erhitzen auf 100 bis 110°, in eine zähe, terpenartige Masse $C_{16}H_{30}O_3$ über (Anhydrid?). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, viel weniger in Aether. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. — $Na.C_{16}H_{31}O_4$ (bei 100°). Seideglänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. — $Ba.A_2$. Mikroskopische Krystalle, schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in heißem, wässrigem Weingeist. — Ag.Ä. Amorph, pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_4 = C_{16}H_{31}O_4.C_2H_5$. *D.* Durch Stehenlassen einer mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spec. Gew. = 1,28) vermischten, concentrirten Lösung von Turpethin in Alkohol (SPIRGATIS). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Weingeist und Aether.

104. Urechitin $C_{28}H_{42}O_8 + xH_2O$. *V.* Ist, neben Urechitoxin, in den Blättern von *Urechites suberecta* enthalten (BOWERY, *J.* 1878, 974). Wird aus den Blättern, durch Extraktion mit Alkohol, erhalten. — Krystallisirt in Nadeln, schmeckt intensiv bitter und wirkt sehr giftig. Fast unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol, leichter löslich in

Aether, heißem Alkohol, CHCl_3 und Eisessig. Die Lösung in Vitriolöl wird, auf Zusatz einer Spur eines Oxydationsmittels, roth und endlich purpurfarben. Wird durch konc. Säure gespalten.

Urechitoxin $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5$. *V.* Siehe Urechitin. — Krystallinisch, leichter löslich als Urechitin (BOWERY). Leicht veränderlich. Schmeckt bitter; ist giftig. Wird durch Säuren gespalten in Zucker und Urechitoxetin.

105. Valdivin $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{10} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *V.* In den Früchten einer Simarubee (Simaba valdivia) (TANRET, *Bl.* 35, 104). — *D.* Man erschöpft die Früchte mit Alkohol von 70%, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit CHCl_3 . Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Hexagonale Prismen. Schmilzt, unter Färbung, bei 230°; spec. Gew. = 1,46. Inaktiv. Schmeckt äußerst bitter. Löslich bei 15° in 600 Thln. Wasser, 6 Thln. Alkohol (von 70%), 190 Thln. absoluten Alkohols; in 30 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in CHCl_3 , unlöslich in Aether. Wird von Tannin und ammoniakalischer Bleiacetatlösung gefällt, aber nicht von Bleiessig. Sehr leicht zersetzbar durch Alkalien, unter Abscheidung eines nicht gährungsfähigen Zuckers(?).

106. Vicin s. Alkaloide.

107. Vincetoxin $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$. *V.* Findet sich in einer in Wasser löslichen und in einer darin unlöslichen Modifikation in der Asclepiaswurzel (*Cynanchum Vincetoxicum*) (TANRET, *Bl.* 43, 620). — Beide Modifikationen verhalten sich, im Allgemeinen, gleich. Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzpt: 59°. Löslich in Alkohol und CHCl_3 , unlöslich in Aether. Linksdrehend. Bei der Einwirkung von Säuren wird ein Zucker abgespalten.

108. Violaquerctirin $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_{16}$. *V.* Im Kraute von *Viola tricolor* var. *arvensis* (MANDELIN, *J.* 1883, 1369). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird durch verdünnte Säuren in Quercetin und Glykose gespalten. $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_{16} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

109. Rother Farbstoff der **Weichselkirschen** (*Cerasus acida* *Borkh.*) $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_{25}$ (ROCHELEDER, *J.* 1870, 879). *D.* Der Kirschensaft wird mit Bleiessig, unter Zusatz von Alkohol, gefällt und der Niederschlag durch H_2SO_4 zerlegt. — Wird durch HCl oder H_2SO_4 in ein Kohlehydrat und einen rothen Farbstoff gespalten, der beim Schmelzen mit Kali viel Essigsäure liefert.

110. Xanthorhamnin, α -Rhamnegin $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{O}_{29} + x\text{H}_2\text{O}$. *V.* In den Gelbbeeren — Avignonkörner, *graines de Perse* —, die Früchte von *Rhamnus infectoria* *L.* und *Rh. tinctoria* (KANE, *Berx. Jahreshb.* 24, 505; GELATLY, *J.* 1858, 474; SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 774). — *D.* Man kocht die zerstoßenen Gelbbeeren 10 Stunden lang mit dem dreifachen Gewicht Weingeist (von 85%), filtrirt heiß und presst den Filterinhalt gut aus. Die erhaltenen alkoholischen Lösungen lässt man stehen und gießt sie wiederholt von dem sich abscheidenden, braunen Harze ab, bis gelbe, blumenkohllartige Ausscheidungen erfolgen. Diese werden abfiltrirt, abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 12–13% (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 307). — Krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, mikroskopischen Nadeln mit 2 Mol. Krystallalkohol $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Bei 120° bleibt die alkoholfreie Substanz zurück. Scheidet sich, aus wässriger Lösung, harzig ab; versetzt man aber die concentrirte, wässrige Lösung mit Alkohol und dann mit Aether, so krystallisirt es, bei freiwilligem Verdunsten, in Nadeln. Zerfließt fast in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, CHCl_3 . Reducirt, beim Erwärmen, Silberlösung (mit Spiegelbildung) und Fehling'sche Lösung. Bleizucker bewirkt, erst auf Zusatz von NH_3 , einen Niederschlag. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelbraune Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Isodulcit und Rhamnetin (LIEBERMANN, HÖRMANN). $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{O}_{29} + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Auch beim Erhitzen auf 130 bis 150° tritt theilweise Spaltung in Zucker und Rhamnetin ein. Färbt gebeizte Zeuge nur sehr schwach; das Färbende in den Gelbbeeren ist das Rhamnetin. — $\text{K}_4\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{O}_{29}$. Gelber Niederschlag; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (*L.*, II.). — $\text{Pb}_2\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{O}_{29}$. Gelber Niederschlag (GELATLY).

Acetylxanthorhamnin $\text{C}_{72}\text{H}_{90}\text{O}_{41} = \text{C}_{48}\text{H}_{54}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_{12}\text{O}_{29}$. *D.* Aus Xanthorhamnin und Essigsäureanhydrid bei 140° (SCHÜTZENBERGER). — Krystallisirt schwer; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{82}H_{100}O_{46} = C_{48}H_{49}O_{12}(C_2H_3O_2)_{17}$. *B.* Aus Xanthorhamnin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2245). — Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

III. Xylostein. *V.* In den Beeren von *Lonicera Xylosteum* (HÜBSCHMANN, ENZ, *J.* 1856, 691). — Krystallisirt.

XIV. Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

I. Absinthiin $C_{20}H_{28}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* Im Wermuthkraut (von *Artemisia Absinthium*) (KROMAYER, *J.* 1861, 745). — *D.* Man zieht Wermuthkraut wiederholt mit heißem Wasser aus, behandelt die wässrigen Auszüge mit frisch ausgeglühter Thierkohle und entzieht der Kohle das Absinthiin durch Alkohol. Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat durch H_2S entbleit. Es liefert dann beim Verdunsten unreines Absinthiin, das man in Alkohol löst und durch Gerbsäure fällt. Den Niederschlag zerlegt man durch PbO . — Gelbliche, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: $120-125^\circ$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmeckt intensiv bitter, wermuthartig. Löst sich in Vitriolöl zu einer bräunlichen, dann grünlichblauen Flüssigkeit. Scheidet, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, ein Harz ab. Löslich in Alkalien mit braunrother Farbe. Reducirt nicht FÉLINO'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Gerbsäure einen pflasterartigen Niederschlag.

2. Acorin (?) siehe ^{S.} 566.

3. In Agaricus atrotomentosus (der sich im Herbste in Tannenwäldungen, besonders an alten Strünken, findet) ist ein chinonartiger Körper $C_{11}H_8O_4$ enthalten (THÖRNER, *B.* 11, 533). — *D.* Der getrocknete Schwamm wird mit Aether ausgekocht, der Aether verdunstet, der Rückstand in Alkali gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann durch HCl gefällt. — Dunkelbraune, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Verkohlung, oberhalb 360° . Unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 , schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig mit weinrother Farbe. Löst sich in Alkalien mit schmutziggelber Farbe, unlöslich in Kalk- und Barytwasser. Absorptionsspektrum der rothen alkoholischen Lösung und der mit einer Spur NH_3 versetzten Lösung: THÖRNER, *B.* 12, 1630. Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3 , $KMnO_4$, konzentrirter Salpetersäure) total verbrannt; mit verdünnter Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Pikrinsäure und eine kleine Menge eines Nitrokörpers. Mit $NaHSO_3$ entsteht bei $150-160^\circ$ ein in braunschwarzen Nadeln krystallisirendes Reduktionsprodukt. Zink und Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure liefern ein gelbbraunes, krystallinisches Reduktionsprodukt, das sehr leicht — schon durch längeres Kochen mit Alkohol — wieder in den ursprünglichen Körper übergeht. Mit Zn und HCl entsteht daneben ein farbloser, in Alkohol leicht löslicher Körper, der aus Aether in Nadeln krystallisirt, bei $162-164^\circ$ schmilzt, sich aber nicht wieder in die Stammsubstanz $C_{11}H_8O_4$ umwandeln lässt. — Verbindet sich mit Basen. — Das Ammoniak Salz ist ein krystallinisches, schmutzig grünes Pulver, das sich in Wasser leicht löst mit violetter Farbe, in kochendem, absolutem Alkohol aber kaum löslich ist. — Das Baryumsalz ist ein schmutzig fleischfarbener, krystallinischer Niederschlag.

Diacetat $C_{15}H_{12}O_6 = C_{11}H_6(C_2H_3O_2)_2O_4$. *D.* Aus dem Körper $C_{11}H_8O_4$ und Essigsäureanhydrid bei 150° (TH., *B.* 11, 534). — Kleine, rothgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: $238-240^\circ$.

4. Aloin $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* Ist der wirksame (abführende) Bestandtheil der Barbadoes-Aloë (SMITH, *J.* 1850, 545; STENHOUSE, *A.* 77, 208); findet sich auch in der Socotrina-Aloë (GROVES, *J.* 1856, 680). Aloë ist der eingedickte Saft aus den Blättern einiger Aloëarten. Auf Curaçao verwendet man Aloë vulgaris, am Cap: *Al. africana* und *Al. plicatilis*, in Westindien: *Al. socotrina*, *Al. arborescens*, *Al. lingua* u. a. — In der Medicin wird nur die durchsichtige Aloë (vom Cap, früher von der Insel Socotora) benutzt. Die undurchsichtige Aloë kommt als Barbadoes-Aloë (von Barbadoes, Jamaika), Curaçao-Aloë und Leber-Aloë (Arabien, Bombay) in den Handel. Sie verdankt

ihre Undurchsichtigkeit dem größeren Gehalte an krystallisiertem Aloin. Aloë wird auch zum Färben benutzt, indem man sie durch Kochen mit Salpetersäure in Chrysamminsäure u. s. w. überführt. — *D.* 1 Thl. Leber-Aloë wird in 2 Thln. Wasser von 90 bis 95° gelöst und die abgegossene Lösung 10–12 Tage lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Aloin löst man in 2 Thln. Wasser von 60–65°, lässt wieder stehen und krystallisiert das Ausgeschiedene aus Alkohol um. — Barbadoes-Aloë wird in 1³/₄ Thln. Wasser von 90–95° gelöst und der Lösung, nach dem Erkalten, $\frac{1}{4}$ Thl. Wasser zugegeben (ORLOWSKI, *Fr.* 5, 309). — Kleine, blass schwefelgelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Hält, nach dem Trocknen im Vakuum, $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, das bei 100° entweicht. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmeckt anfangs süßlich, dann intensiv bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, viel leichter in der Wärme. Sehr leicht löslich in ätzenden und kohlen sauren Alkalien zu orangegelben Lösungen, welche an der Luft, durch Sauerstoffabsorption, dunkler werden. Giebt nur mit Bleiessig einen tiefgelben Niederschlag. Sehr leicht veränderlich; zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser. Rohe Aloë liefert bei der Destillation mit Aetzkalk: Xylolalkohol $C_8H_{10}O$, Aceton und Kohlenwasserstoffe (REMBOLD, *A.* 138, 186). Beim Schmelzen von Socotrinaloë mit Aetzkali werden Orcin, p-Oxybenzoësäure (HLASIWETZ, *A.* 134, 287) und Alorcinsäure $C_9H_8O_3$ gebildet. Aloë liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Paramarsäure $C_9H_8O_3$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë entsteht zunächst Aloëresinsäure $C_7H_5NO_5$ (bildet braune, nicht krystallisierbare Salze), dann Aloëtinsäure $C_7H_2N_2O_6$ (krystallinisches, orangegelbes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser) und zuletzt Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$, Oxalsäure und Prikrisinsäure (MULDER, *J.* 1849, 330). Das krystallisierte Aloin liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 1, 105). Chlor und Brom wirken auf Aloin substituierend. Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische (Cap-) Aloëlösung wird Chloranil C_6Cl_4O gebildet (FINCKH, *A.* 134, 241).

Reaktion auf Aloë. Man schüttelt eine alkoholische Aloëtinktur mit Benzol, gießt die Benzollösung ab, versetzt sie mit einigen Tropfen NH_3 und erwärmt, unter leichtem Schütteln. Die Ammoniakschicht färbt sich violettroth (BORNTRÄGER, *Fr.* 19, 166). — Reaktionen auf Aloin: DIETRICH, *Fr.* 26, 270. — Nachweis von Aloë in Liqueuren u. s. w.: BORNTRÄGER, *Fr.* 19, 165; DRAGENDORFF, LENZ, *Er.* 21, 226.

Trichloraloïn $C_{17}H_{16}Cl_3O_7 + xH_2O$. *D.* Durch Eintragen einer Lösung von Aloin in rauchender Salzsäure in ein Gemisch von $KClO_3$ und rauchender Salzsäure (GROVES, *Z.* 1871, 700). — Glänzende, gelbe Prismen (aus Alkohol). Ist bei 120° wasserfrei. Sehr leicht löslich in NH_3 . Beständiger als Aloin. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3 , Oxalsäure und Pikrinsäure, aber weder Chrysamminsäure, noch Aloëtinsäure.

Tribromaloïn $C_{17}H_{15}Br_3O_7$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). In kaltem Wasser und Alkohol, weniger löslich als Aloin, sehr leicht löslich in heifsem Weingeist (STENHOUSE, *A.* 77, 212).

Aloëtinsäure, Tetranitroanthrachinon $C_7H_2N_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O = C_{14}H_4(NO_2)_4O_2 + H_2O$ (?). *B.* Beim Behandeln von Aloë mit Salpetersäure (SCHUNCK, *A.* 39, 1; MULDER, *A.* 72, 286). — *D.* 1 Thl. Cap-Aloë wird in einer Retorte mit 8 Thln. konzentrierter Salpetersäure übergossen und, sobald die heftige Einwirkung vorüber ist, die Säure größtentheils abdestillirt und der Rückstand mit 4 Thln. konzentrierter Salpetersäure gekocht, bis ein starker, grünelber Niederschlag entsteht. Man verdünnt hierauf mit Wasser, filtrirt und verdampft den Niederschlag mit einer Lösung von Kaliumacetat im Wasserbade zur Trockne. Dem Rückstande entzieht man, durch kaltes Wasser, aloëtinsaures Kalium, während chrysamminsäures und pikrinsaures Kalium ungelöst bleiben. Aus dem Kaliumsalze wird, durch Baryumacetat, aloëtinsaures Baryum bereitet und dieses mit verdünnter Salpetersäure zerlegt (FINCKH, *A.* 134, 236). — Gelbes, amorphes Pulver. Verliert bei 120° das Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem, mit purpurrother Farbe; leicht löslich in Weingeist. Verpufft beim Erhitzen. Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Chrysamminsäure und dann Pikrinsäure. Schwefelalkalien geben ein blaues Reduktionsprodukt. Kräftige Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich; die übrigen Salze sind schwer oder unlöslich.

Salze: FINCKH. — $Ba(C_7H_2N_2O_6)_2$ (bei 120°). Warzige Krusten; in kaltem Wasser weniger löslich als das Kaliumsalz. (Das Kaliumsalz krystallisirt schwer.) — Ag.Ä. Schwarzrothes Pulver, unlöslich in Wasser.

Reduktionsprodukt $C_{14}H_8N_2O_7$. *D.* Durch mehrstündiges Digeriren von Aloëtium mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von K_2S oder $(NH_4)_2S$ (FINCKH, *A.* 134, 240). — Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe.

Barbaloin $C_{16}H_{18}O_7$. Während nach STENHOUSE in der Barbadoes-Aloë das Aloin $C_{17}H_{18}O_7$ vorkommt, giebt TILDEN (*B.* 8, 1600) dem Aloin aus Barbadoes Aloë (Zanzibar-Varietät) die Formel $C_{16}H_{18}O_7$, welche auch SCHMIDT (*J.* 1876, 873; vgl. *B.* 8, 1275) bestätigt fand. — Zur Darstellung von Barbaloin kocht man die Aloë mit 7–8 Thln. Wasser, das mit HCl schwach angesäuert ist, lässt 24 Stunden stehen und dampft dann zum Syrup ein (TILDEN, *J.* 1872, 481). — Das Barbaloin hält wechselnde Mengen Krystallwasser. Es liefert mit Salpetersäure Chrysamminsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub wird eine sehr kleine Menge Methylantracen gebildet. Chlor erzeugt Trichloraloin. Mit Bromwasser wird in gelben Nadeln krystallisirendes Tribromaloin erhalten (S.).

Nach GROENEWOLD (*B.* 23 [2] 207) kommt dem Aloin aus Barbadoes- oder Curaçao-Aloë die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ zu. Das Tribromaloin $C_{16}H_{13}Br_3O_7$ schmilzt bei 191°; Alointriacetat $C_{16}H_{18}(C_2H_3O)_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ schmilzt bei 92°; Aloinhexaacetat $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_6O_7$ schmilzt bei 140–141°.

Cap-Aloë. Nach KOSSMANN (*J.* 1863, 596) soll der in Wasser und Alkohol lösliche Antheil der Cap-Aloë der Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$ entsprechen. Der lösliche Antheil soll, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und zwei harzige Säuren $C_{15}H_{16}O_7$ und $C_{80}H_{34}O_{15}$ zerfallen. Auch der unlösliche Antheil soll ein Glykosid sein (?).

Nataloin $C_{22}H_{28}O_{11}$. *V.* In der Natal-Aloë (FLÜCKIGER, *Bl.* 17, 328; TILDEN, *Bl.* 18, 182). — Wasserfreie Krystalle. Fängt bei 160° an, sich zu zersetzen. Die Lösung in Vitriolöl nimmt, auf Zusatz einer Spur Salpeter, eine grüne Färbung an, die bald roth und dann blau wird. (Charakteristisch; Unterschied der Nataloë von anderen Aloëarten). Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Oxalsäure und Pikrinsäure, aber keine Chrysamminsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden β -Orcin und p-Oxybenzoësäure gebildet (T.).

Hexacetylnataloin $C_{37}H_{40}O_{17} = C_{25}H_{22}(C_2H_3O)_6O_{11}$. *D.* Aus Nataloin und Acetylchlorid (TILDEN). — Rhombische Tafeln.

Socotraloin $C_{15}H_{16}O_7$. *V.* In der Aloë von Socotra (SOMMARUGA, *J.* 1874, 899). Daneben ist eine kleine Menge (2 %) des gewöhnlichen Aloins (Barbaloins) $C_{17}H_{18}O_7$ darin enthalten (CZUMPELIK, *J.* 1865, 572). — Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Aloëtinsäure, Chrysamminsäure und Oxalsäure. Mit Chromsäuregemisch wird Aloëxantin gebildet.

Aloëxantin $C_{15}H_{10}O_6$ (?). *B.* Beim Behandeln von Barbaloin oder Socotraloin mit Chromsäuregemisch (TILDEN, *J.* 1877, 908). Der erhaltene Niederschlag wird aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt und dann sublimirt. — Orangefarbene Nadeln und Körner (aus Essigäther). Schmilzt theilweise bei 260–265°. Leicht löslich in Wasser, und daraus durch Säuren fällbar. Kaum löslich in CS_2 und $CHCl_3$, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Essigsäure und Essigäther. Löst sich in Aetznatron mit hellkirschrother Farbe, die Lösung zeigt keine Absorptionslinien. Löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure unter Bildung von Aloëtinsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, eine blaue Masse. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Methylantracen gebildet.

Acetylaloeëxantin $C_{17}H_{12}O_7 = C_{15}H_9(C_2H_3O)_2O_6$. *B.* Aus Aloëxantin und Essigsäureanhydrid (TILDEN). — Gleicht dem Aloëxantin.

5. Anemonin $C_{10}H_8O_4$. *V.* In dem Kraute von *Anemone pulsatilla*, *An. pratensis* und *An. nemorosa*; wird durch Destillation des frischen Krautes von *An. pulsatilla* mit Wasser gewonnen (LOEWIG, WEIDMANN, *A.* 32, 276; FEHLING, *A.* 38, 278; BECKURTS, *Fr.* 25, 286). — Trimetrische Prismen (FRANKENHEIM, *J.* 1850, 509; HEBERDEY, *M.* 17, 284) (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (B.); 156° (HANRIOT, *Bl.* 47, 684). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, wenig in kochendem Wasser. Fast unlöslich in Aether und Ligroin. Leicht löslich in Alkalien mit rother Farbe, dabei in Anemonensäure $C_{10}H_{12}O_6$ übergehend. Mit Natriummethylat mit CH_3J entsteht Anemonensäuredimethylester $C_{10}H_8O_5(CH_3)_2$. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure. Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit (3 Mol.) Phenylhydrazin. — $PbO \cdot C_{10}H_8O_4$. Wird durch Kochen von Anemonin mit Bleioxyd erhalten (FELLINO). Löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, aber nicht in Alkohol.

Anemonensäure $C_{10}H_{10}O_6$. *V.* In kleiner Menge im Kraute von *Anemone pulsatilla* u. a. (BECKURTS). — *B.* Beim Erwärmen von 1 g des Dimethylesters $C_{12}H_{14}O_6$ (s. S. 619) mit 20 cem verd. HCl (1 : 6) (MEYER, *M.* 17, 291). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Wasser. Die Salze sind farblos. Geht, durch Kochen mit Alkalien, nicht in Anemonensäure über.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_{10}H_8O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus Anemonin mit Natriummethylat und CH_3J bei 100° (MEYER, *M.* 17, 287). — Triklone (HEBERDEY, *M.* 17, 288) Prismen (aus Aether). Krystallisirt aus Wasser, mit $2H_2O$, in langen Nadeln, die bei $99-100^\circ$ schmelzen. Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht Anemonolsäure $C_{10}H_{14}O_6$, aber, beim Kochen mit verd. HCl, Anemonsäure $C_{10}H_{10}O_6$.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_{10}H_8O_5C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthylester, aus Anemonin, Natriumäthylat und C_2H_5J bei 100° (MEYER). Wird dem Rohprodukt, durch Waschen mit Alkali, entzogen. — Schmelzpt.: $168-170^\circ$.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = C_{10}H_8O_5(C_2H_5)_2$. Breite Nadeln. Schmelzpt.: 47° . Siedep.: 252° (M.).

Anemonolsäure $C_{10}H_{12}O_6$. *B.* Beim Auflösen von Anemonin in Alkalien (FEHLING; BECKURTS, *J.* 1885, 1813; MEYER, *M.* 17, 286). — Amorph. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Alkalisalze sind rothgelbroth oder rothbraun und amorph.

6. Angosturin $C_9H_{12}O_6$. *V.* In der Angosturarinde (von *Cusparia trifoliata Engler*) (BECKURTS, NEHRING, *B.* 25 [2] 201). — Gelblichbraunes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

7. Arnicin $C_{20}H_{80}O_4$. *V.* Im Kraut und in den Blüten von *Arnica montana* (WALZ, *J.* 1860, 544); in kleiner Menge auch in den Wurzeln dieser Pflanze (WALZ, *J.* 1861, 753). — Rothgelbe Masse. Leicht löslich in Alkalien. Ist vielleicht ein Glykosid. — Nach PAVESI (*J.* 1859, 584) ist das Arnicin ein dunkelgelbes, zähes Harz von bitterem Geschmacke. Es ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol und Aether.

8. Asclepion $C_{20}H_{34}O_3$. *V.* Im Milchsaft von *Asclepias syriaca* (LIST, *A.* 69, 125). — *D.* Man schneidet die Pflanzen zur Zeit der Blüthe dicht über dem Boden ab, sammelt den ausfließenden Saft, bringt ihn durch Erhitzen zum Gerinnen und entzieht dem Coagulum das Asclepion durch Aether. — Blumenkohlähnliche Krystallmasse. Schmelzpt.: 104° . Geschmacklos. Unlöslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in Aether. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Nicht flüchtig.

9. Asebotoxin, Andromedotoxin $C_{31}H_{50}O_{10}$. *V.* In den Blättern von *Andromeda Japonica Thunb.* (Japan) (EYKMAN, *R.* 1, 225; vgl. PLUGGE, *R.* 1, 224, 285), und von *Andr. polifolia L.* (PLUGGE, *R.* 2, 327; 4, 422). In den Blättern von *Rhododendron ponticum L.* (ZAAVER, *R.* 5, 313). Wird den Blättern durch Wasser entzogen. Der wässrige Auszug wird, nach einander, mit Bleizucker und Bleiessig gefällt, die von den Niederschlägen abfiltrirte Lösung durch H_2S entbleit und bei $36-37^\circ$ im luftverdünnten Raume auf ein kleines Volumen eingengt. Den Rückstand schüttelt man wiederholt mit $CHCl_3$, verdunstet die Chloroformlösung, wäscht den Rückstand mit Aether, löst ihn dann in Alkohol und fällt mit Aether (ZAAVER, *R.* 5, 313). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 229° (ZAAVER). Wasser löst bei 12° 2,81%, bei Siedehitze aber nur 0,87%. Bei 12° löst Alkohol (spec. Gew. = 0,821) 11,7%, Fuselöl 1,14%, $CHCl_3$ 0,26%, käuflicher Aether 0,07%, Benzol 0,004%. Unlöslich in Ligroin. Fast unlöslich in CS_2 . Die Lösung in Wasser, Alkohol und Fuselöl ist linksdrehend (für Wasser und bei $p = 2,8$, $t = 12^\circ$, ist $[\alpha]_D = -9,7^\circ$); jene in $CHCl_3$ rechtsdrehend (bei $p = 0,41$, $t = 12^\circ$ ist $[\alpha]_D = +10,1^\circ$). Reagirt neutral. Indifferent. Färbt sich, beim Erhitzen mit verdünnter HCl, roth. Mit Phosphorsäure (von 25%) entsteht eine himbeerrothe Färbung. In Natronlauge weniger löslich als in NH_3 oder Eisessig. Wird nicht gefällt durch Bleiessig und Bleizucker. Färbt sich, beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 , rosenroth. Wirkt heftig brechen-erregend. Sehr giftig.

10. Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$. *V.* In der Wurzel und den halbreifen Samen von *Athamantia Oreoselinum L.* (SCHNEDERMANN, WINCKLER, *A.* 51, 315; GEYGER, *A.* 110, 359). — *D.* Man zieht die Wurzel oder Samen mit 3 Thln. Weingeist (von 80%) bei $50-60^\circ$ aus, verdunstet den Auszug zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether. Das aus dem Aether geschiedene Athamantin wird wiederholt aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. — Wavellithähnliche Krystallgruppen. Schmelzpt.: 79° . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in schwachem Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig; entwickelt beim Erhitzen Valeriansäure. Absorbirt direkt Salzsäuregas und SO_2 , unter Bildung von krystallisirten, sehr unbeständigen Verbindungen, die beim Erwärmen zersetzt werden, unter Bildung von Oreoselin und Valeriansäure. Beim Erwärmen mit wässrigen Säuren und mit Kalilauge tritt Spaltung in Valeriansäure und Oreoselin ein. $C_{24}H_{30}O_7 + H_2O = C_{14}H_{12}O_4 + 2C_5H_{10}O_2$. — $C_{24}H_{30}O_7 \cdot 2HCl$. Krystallpulver (S., W.).

Chlorathamantin $C_{24}H_{29}ClO_7$. *D.* Durch Versetzen einer alkoholischen Athamantinlösung mit Chlorwasser (GEYGER). — Gelbes Harz.

Trinitroathamantin $C_{24}H_{27}N_3O_{13} = C_{24}H_{27}(NO_2)_3O_7$. *D.* Durch Auflösen von Athamantin in kalter, rauchender Salpetersäure (GEYGER). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether und NH_3 .

Oreoselin $C_{14}H_{12}O_4$. *B.* Beim Behandeln von Athamantin mit Säuren (SCHNEIDERMANN, WINCKLER, *A.* 51, 321). Beim Erwärmen von Peucedanin $C_{16}H_{16}O_4$ mit Säuren (HLASIWETZ, WEIDEL, *A.* 174, 70). $C_{16}H_{16}O_4 + 2HCl = C_{14}H_{12}O_4 + 2CH_3Cl$. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zerfällt Peucedanin in Oreoselin (WAGNER, *J.* 1854, 639) und Ameisensäure (HEUT, *A.* 176, 73).

Es ist noch nicht sicher festgestellt, dass das Oreoselin aus Peucedanin mit jenem aus Athamantin identisch ist. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf Oreoselin aus Peucedanin. — Aeuserst feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (H.), 170° (HL., W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, etwas weniger in CS_2 , löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und durch Bleizucker nicht gefällt. Löst sich, beim Erwärmen, in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe; schwerer in NH_3 . Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl, die Lösung hat eine charakteristische, blaugrüne Fluorescenz. Lässt sich im Wasserstoffatome, unter nur geringer Zersetzung, sublimiren. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Resorcin und Essigsäure. $C_{14}H_{12}O_4 + 2H_2O = 2C_6H_6O_2 + C_2H_4O_2$.

Acetyloreoselin $C_{16}H_{14}O_5 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Erhitzen von Oreoselin mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (HLASIWETZ, WEIDEL). — Feine, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123° .

Isovaleryloreoselin $C_{19}H_{20}O_6 = C_{14}H_{11}(C_5H_9O)_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: $95-97^{\circ}$ (H., W.). Zerfällt, beim Erwärmen im Salzsäurestrom, in Oreoselin und Isovalerylchlorid.

Oreoselon $C_{14}H_{10}O_8$. *B.* Beim Behandeln von Athamantin mit Salzsäuregas (SCHNEIDERMANN, WINCKLER, *A.* 51, 320). $C_{24}H_{30}O_7 = C_{14}H_{10}O_8 + 2C_6H_{10}O_2$ (Valeriansäure). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190° . Das geschmolzene Oreoselon scheidet sich aus den Lösungen amorph ab. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Wenig löslich in verdünnter Kalilauge.

II. Baphiin $C_{12}H_{10}O_4$. *V.* Im Holze von *Baphia nitida* (ANDERSON, *J.* 1876, 896). — Blätter, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in CS_2 und Benzol, unlöslich in Wasser. Geht, durch Kochen mit wässriger Kalilauge, in unlösliches Baphinitin (C_6H_4O)_x über; führt man das Kochen bei Luftabschluss aus, so entstehen Baphinitin, Baphiniton $C_{26}H_{26}O_6$ und ein bei $164,1^{\circ}$ schmelzender Körper. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird Baphiasäure $C_{24}H_{22}O_{10}$ (?) gebildet, die sich leicht in Alkohol und Aether löst.

12. Barbatin $C_9H_{14}O$. *V.* In *Usnea barbata* var. *ceratina* (HESSE, *A.* 284, 170). Man extrahirt die Flechte mit Ligroin, verdunstet den Auszug und behandelt den abgepressten Rückstand mit Alkohol, wobei α -Usninsäure ungelöst bleibt. Das gelöste Barbatin wird mit Ligroin gewaschen. — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 209° . Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin.

13. Bergenin $C_6H_8O_4$. *V.* In Saxifragaarten (GARREAU, MACHELART, *J.* 1880, 1072). — Krystallinisch. Schmeckt bitter. Löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt Fehling'sche Lösung. Giebt, weder beim Behandeln mit verdünnten Säuren, noch mit Fermenten, Glykose.

4. Betulin $C_6H_8O_3$. *V.* In der Birkenrinde (LOWITZ, *Crell's Annalen* 2, 312; HÜNEFELD, *J. pr.* 7, 53; HESS, *A.* 29, 135; MASON, *Berz. Jahresb.* 12, 242; STÄHELIN, HOFSTETTER, *A.* 51, 79). — *D.* Die äussere, helle Birkenrinde wird durch Auskochen mit Wasser von Gerbstoff u. s. w. befreit, dann getrocknet und wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Man destillirt den Alkohol ab und krystallisirt das ausgeschiedene Betulin zweimal aus $CHCl_3$ und dann aus Alkohol um. — Oder man löst das rothe Betulin in warmer alkoholischer Kalilauge und reinigt es noch einmal durch Umkrystallisiren aus Alkohol (WYLEZINSKY, *Nachrichten vom technologischen Institut in St. Petersburg*, 1877, 351). — Krystallbüschel, aus glänzenden, feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 251 bis 252° (W.), 258° (KOR.) (HAUSMANN, *A.* 182, 369). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung,

in langen Nadeln. Bei starkem Erhitzen entwickelt es nach Juchten riechende Dämpfe. Löslich in 148,5 Thln. kaltem und in 23,4 Thln. siedendem Alkohol (von 98 %), in 250,5 Thln. kaltem und in 32,5 Thln. siedendem Aether, in 20 Thln. siedendem Chloroform, in 417 Thln. kaltem und in 32,5 Thln. siedendem Benzol (H.). Es lösen bei 15° 100 cem Chloroform 1,38 g, 100 cem Aether 0,65 g und 100 cem Alkohol (von 90 % 0,38 g Betulin (W.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, fast gar nicht in CS₂; leicht löslich in Essigäther und in heißem Eisessig. Das bei 100° getrocknete Betulin geht bei 120–130° in das Anhydrid C₃₆H₅₈O₂ über (W.). Betulin wird, beim Kochen mit Kalilauge, nicht verändert; Natriumamalgam ist darauf ohne Wirkung. Bei der trockenen Destillation entstehen Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt von 160 bis oberhalb 300° steigt. Sie absorbiren au der Luft Sauerstoff und verharzen; sie entsprechen der Formel (C₁₀H₁₆)_x, die sehr nahe übereinstimmt mit der Formel C₃₆H₅₄ = C₃₆H₆₀O₈ – 3H₂O (W.). Bei der Destillation von Betulin mit P₂O₅ entstehen bei 140° bis über 300° siedende Oele, von denen der bei 245–250° übergehende Antheil der Formel C₁₁H₁₆ entspricht (PATERNO, SPICA, B. 11, 153). Auch beim Behandeln mit P₂S₅ resultirt ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen; das Hauptprodukt siedet bei 250–255° und entspricht vielleicht der Formel C₁₂H₁₈ (FRANCHIMONT, B. 12, 8). Von Salpetersäure wird Betulin zu Betulinamarsäure oxydirt, von CrO₃ zu Betulinsäure.

Diacetat C₄₀H₆₄O₅ = C₃₆H₅₈(C₂H₃O)₂O₃. *D.* Durch Erhitzen von Betulin mit Essigsäureanhydrid auf 125° (HAUSMANN; WYLEZINSKY). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 217° (H.). Leicht löslich in CHCl₃, sehr leicht in Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in Betulin und Essigsäure.

Betulinamarsäure C₃₆H₅₂O₁₆. *D.* Man löst Betulin in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) und verdunstet die Lösung zur Trockne (HAUSMANN). — Scheidet sich, aus der Lösung in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), krystallinisch ab. Sehr schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Erhitzen auf 110° in das Anhydrid C₃₆H₄₅O₁₄ über, welches der Säure ähnelt und bei 181° schmilzt. — K₄C₃₆H₄₀O₁₂. *D.* Man verdampft die Lösung von Betulinamarsäure in K₂CO₃ zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol (von 95 %) aus. — Gelbbraune, hygroskopische Masse. Mit CaCl₂ und BaCl₂ giebt es gelblichweiße Niederschläge: Ca₂.C₃₆H₄₀O₁₂ + Ba₂.C₃₆H₄₀O₁₂. — Durch Behandeln von Betulinamarsäure mit CaCO₃ und Wasser und Verdampfen der Lösung scheidet sich ein flockiges Salz Ca₂.C₃₆H₄₅O₁₆ ab. — Aus einer alkoholischen Betulinamarsäurelösung wird durch alkoholisches Bleiacetat ein gelblichweißer Niederschlag Pb₂.C₃₆H₄₅O₁₆ gefällt. — Cu₂.C₃₆H₄₅O₁₆. Grüner Niederschlag.

Aethylester C₄₄H₇₆O₁₆ = C₃₆H₄₈O₁₆(C₂H₅)₄. *D.* Durch Erhitzen der Säure mit Alkohol und HCl auf 120° (H.). — Hellbraune Masse. Schmelzp.: 117°. Löslich in Alkalien.

Betulinsäure C₃₆H₅₄O₆. *D.* Durch Eintragen von CrO₃ in eine eisessigsäure Betulinlösung (HAUSMANN). — Weißes Pulver. Schmelzp.: 195°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pb₈(C₆₆H₅₁O₆)₂. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat.

15. Calycanthin C₁₈H₄₀N₆O₁₁. *V.* In den Samen von Calycanthus glaucus (WILEY, Am. 11, 561). — Federförmige Krystalle (aus Aether). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in konzentrierter Salpetersäure mit grüner Farbe.

16. Calycin C₁₈H₁₂O₅. *V.* In den Flechten: Lepra candelaris *Schaerer*, Lepra chlorina *Ach.*, Callopisma vitellinum *Ehrl.*, Gyalolechia aurella *Hoffm.*, Physcia medians *Nylander* und Candelaria concolor *Dicks* (ZOFF, A. 284, 125; vgl. HESSE, B. 13, 1816). Wird aus den Flechten durch Auskochen mit Ligroin gewonnen. — Rothgelbe Prismen. Schmelzp.: 240°. Sublimirt unverändert. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroin, Aether, Alkohol, Eisessig, etwas besser in CHCl₃, und namentlich in heißem Eisessig. Geht, beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten, auch bei längerem Kochen mit BaCO₃ und Wasser, unter Wasseraufnahme, in Calycinsäure über, die goldgelb, in Wasser ziemlich leicht und in Aether leicht löslich ist. Beim Erwärmen der Lösungen zerfällt die Säure wieder in Calycin und Wasser. Calycin zerfällt, beim Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge, in Oxalsäure und α-Toluylsäure. C₁₈H₁₂O₅ + 3H₂O = C₂H₂O₄ + 2C₈H₈O₂. Essigsäureanhydrid wirkt auf Calycin nicht ein.

17. Cannabinol C₁₈H₃₄O₂ (?). *V.* Im „Charras“, der harzigen Ausschüttung des indischen Hanfes (*Cannabis indica*) (WOOD, SPIVEY, EASTERFIELD, Soc. 69, 539). — Flüssig.

Siedep.: 265° bei 20 mm; 315° bei 100 mm. Spec. Gew. = 1,0424 bei 18°; 1,009 25 bei 65°. Sehr beständig. — Giftig.

18. Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4 = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CO \end{matrix} \rangle O$ (?). *V.* In den spanischen Fliegen (*Lytta vesicatoria*) bis zu 2% (ROBQUET; THIERRY, *A.* 15, 315) und einigen anderen Käfern (*Mylabris cichorii* u. a. (WARNER, *J.* 1857, 566; FERRER, *J.* 1860, 597; BLUHM, *Z.* 1865, 676). — Nach warmen Tagen, Ende Mai und im Juni, werden die erstarrten Fliegen bei Sonnenaufgang von den Bäumen (Eschen, Hollunder, Jasmin) abgeschüttelt und durch Aetherdämpfe oder CS_2 in Flaschen getödtet. — *D.* Man rührt pulverisirte Canthariden mit $\frac{1}{3}$ Thl. gebrannter Magnesia zum Brei an, den man im Wasserbade zur Trockne bringt. Den Rückstand übersättigt man mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, das zurückgebliebene Cantharidin mit CS_2 gewaschen und aus $CHCl_3$ oder Alkohol umkrystallisirt (BLUHM). Darstellung nach DIETRICH, *J.* 1880, 1004. — Trimerische Tafeln (MARIENAC, *J.* 1855, 755; HAUSHOFER, *J.* 1882, 366). Schmelzp.: 218° (kor.) (PICCARD, *B.* 10, 1504); Dampfdichte = 6,5 (gef.) (PICCARD). Löslich in 30 000 Thln. kaltem und in 15 000 Thln. heißem Wasser, dem 1% Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) zugesetzt ist; leicht löslich in Ameisensäure, namentlich in starker (DIETRICH, *Fr.* 23, 283; 25, 251). Es lösen bei 18° 100 Thl. Alkohol (92%) — 0,03 Thle.; 100 Thl. CS_2 — 0,06 Thle.; 100 Thl. Aether — 0,11 Thle.; 100 Thl. Benzol — 0,20 Thle.; 100 Thl. $CHCl_3$ — 1,20 Thl. Cantharidin (BLUHM). Zieht auf der Haut Blasen. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 180° Cantharidinimid $C_{10}H_{13}NO_3$ (s. u.). Liefert mit NH_3O Cantharidoxim $C_{10}H_{13}NO_4$. Phenylhydrazinacetat erzeugt Cantharidinphenylhydrazon und einen Körper $C_{16}H_{20}N_2O_4$. Beim Kochen mit Natrium und Alkohol entsteht der Körper $C_{10}H_4O_8$. Bei längerem Kochen mit Alkalien geht das Cantharidin, unter Wasseraufnahme, in Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_6$ über. Beim Erhitzen mit P_2O_5 liefert Cantharidin glatt o-Xylol. $C_{10}H_{12}O_4 = C_5H_{10} + CO + CO_2 + H_2O$. Von HJ (und ebenso von SO_3HCl) wird Cantharidin in Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ umgewandelt; gleichzeitig entsteht ein jodhaltiger Körper $C_{10}H_{12}J_2O_3$. Verbindet sich direkt mit Aethylendiamin; beim Erhitzen damit entsteht eine Base $C_{12}H_{15}N_2O_3$ und ein indifferenten Körper $C_{11}H_{14}N_2O_3$. Ebenso entsteht mit o-Phenylendiamin der indifferente Körper $C_{16}H_{16}N_2O_2$.

Aethylendiamincantharidin $C_2H_8N_2 \cdot C_{10}H_{12}O_4$. Scheidet sich aus beim Kochen von Cantharidin mit (1 Mol.) Aethylendiamin und (20 Thln.) absol. Alkohol (ANDERLINI, *G.* 23 [1] 130). Schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_6 = C_8H_8O_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cantharidin mit Alkalien. — Die freie Säure ist sehr unbeständig; erwärmt man ihre wässrige Lösung auf 60–70°, so zerfällt sie in Cantharidin und Wasser. Erhitzt man das cantharidinsäure Alkali mit Natronkalk, so entweichen Cantharen C_5H_8 , o-Xylol und acetonartige Körper (PICCARD, *B.* 12, 580). Beim Versetzen der cantharidinsäuren Salze mit Säuren scheidet sich wieder Cantharidin aus.

Cantharidinsäure Salze: MASING, DRAGENDORFF, *Z.* 1868, 308. Die von MASING und DRAGENDORFF früher (*Z.* 1867, 464) beschriebenen Salze haben wahrscheinlich meist freies Cantharidin beigemischt erhalten. — $NH_4 \cdot C_{10}H_{12}O_4$. *D.* Durch Verdampfen einer Lösung von Cantharidin in NH_3 im Vakuum (MASING, *J.* 1872, 841). — $(NH_4)_2 \cdot C_{10}H_{12}O_4 + H_2O$. — $K_2 \cdot C_{10}H_{12}O_4 + H_2O$. — $Cd \cdot C_{10}H_{12}O_4 + H_2O$. — $Cu \cdot C_{10}H_{12}O_4 + K_2 \cdot C_{10}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Wird durch Versetzen des Kaliumsalzes mit Kupferacetat in kleinen, blauen Krystallen erhalten. — $Ag_2 \cdot C_{10}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Das im Vakuum getrocknete Salz hält $1H_2O$ (HOMOLKA, *B.* 19, 1083).

Dimethylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_{10}H_{12}O_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem (bei 100° entwässerten) Silbersalz und CH_3J bei 100° (HOMOLKA, *B.* 19, 1083). — Grofse, glänzende, flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Aether.

Cantharidinimid $C_{10}H_{13}NO_3$. *B.* Bei 7–8stündigem Erhitzen auf 160° von (1 Thl.) Cantharidin mit (8–10 Thln.) alkoholischem Ammoniak (ANDERLINI, *G.* 19, 457). — Kleine, monokline (NEGRI, *G.* 19, 458) Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 200–201°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absol. Alkohol. Wird, durch Aufkochen mit Alkalien, nicht verändert. Mit PCl_5O entsteht die Verbindung $C_{10}H_{11}NO_2$.

Verbindung $C_{10}H_{11}NO_2$. *B.* Bei 2½stündigem Kochen von 4 g Cantharidinimid mit 14 g $POCl_3$ (ANDERLINI, *G.* 23 [1] 126). Man gießt in Wasser. — Monokline (NEGRI, *G.* 23 [1] 127) Prismen und Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°.

Cantharidinmethylimid $C_{11}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3 \cdot N \cdot CH_3$. *B.* Aus Cantharidinimid, CH_3J , Holzgeist (+ Na_2CO_3) bei 100° (ANDERLINI, *B.* 24, 1994). Aus Cantharidin, Methyl-

amin (+ Holzgeist) bei 140–150° (A.). — Trimetrische (NEORI, *B.* 24, 1994) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Unzersetzt flüchtig.

Cantharidinäthylimid $C_{12}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3 \cdot N \cdot C_2H_5$. *B.* Wie Cantharidinmethylimid (ANDERLINI, *G.* 19, 462). — Trimetrische (NEORI, *G.* 19, 463) Krystalle. Schmelzp.: 105°.

Cantharidinisoamylimid $C_{15}H_{23}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3 \cdot N \cdot C_5H_{11}$. Schmelzp.: 46° (ANDERLINI). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Cantharidinallyimid $C_{13}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3 \cdot N \cdot C_3H_5$. Monokline (NEGRI, *G.* 19, 465) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (ANDERLINI). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Cantharidinphenylimid $C_{16}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3 \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 210–220° von 2 g Cantharidin mit 3 g Anilin und 12 ccm Benzol (ANDERLINI, *G.* 19, 466). — Monokline (NEGRI, *G.* 19, 467) Krystalle. Schmelzp.: 129°.

Cantharidin- α -Naphtylimid $C_{20}H_{19}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3 \cdot N \cdot C_{10}H_7$. Monokline (NEORI, *G.* 19, 468) Krystalle. Schmelzp.: 230–232° (ANDERLINI).

Cantharidinacetimid $C_{13}H_{17}NO_4 = C_{10}H_{12}O_3 \cdot N \cdot C_2H_3O$. *B.* Aus Cantharidinimid und Essigsäureanhydrid bei 200° (ANDERLINI). — Schmelzp.: 148°. Wird, schon durch Kochen mit Wasser, verseift.

Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 2 Mol. nicht gepulverten Cantharidin mit 1 Mol. Aethylendiamin und (20 Thln.) absol. Alkohol (ANDERLINI, *G.* 23 [1] 132). Man verjagt den Alkohol und übergießt den Rückstand mit kaltem Wasser, wobei sich die Base $C_{12}H_{18}N_2O_3$ löst und die Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$ zurückbleibt. — Perlmutterglänzende, monokline (NEGRI, *G.* 23 [1] 133) Tafeln und Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 218–220°.

Base $C_{12}H_{18}N_2O_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von frisch gefälltem (aus der Lösung in konc. HNO_3 durch Wasser) Cantharidin mit Aethylendiamin und absol. Alkohol, im Rohr, auf 100° (s. Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$) (ANDERLINI). — Krystalle. Schmelzp.: 94 bis 95°. Aeußerst leicht löslich in Wasser u. s. w. Starke Base. — $C_{12}H_{18}N_2O_3 \cdot HCl$. Triklone (NEGRI, *G.* 23 [1] 135) Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{18}N_2O_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe, glänzende Tafeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 257°, ohne zu schmelzen.

o-Phenylendiaminderivat $C_{16}H_{16}N_2O_2$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von Cantharidin mit o-Phenylendiamin und (6 Thln.) Eisessig (ANDERLINI, *G.* 23 [1] 138). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 163°. Unlöslich in verd. Säuren.

3,4-Toluylendiaminderivat $C_{17}H_{18}N_2O_2$. *B.* Bei 7stündigem Kochen von Cantharidin mit 3,4-Toluylendiamin und Eisessig (ANDERLINI, *G.* 23 [1] 139). — Schmelzp.: 180–181°.

Cantharidoxim $C_{10}H_{13}NO_4$. *B.* Bei 8–10stündigem Erhitzen auf 160–180° von (1 Mol.) Cantharidin mit (etwas mehr als 1 Mol.) $NH_3O \cdot HCl$ und (10 Thln.) Alkohol (HOMOLKA, *B.* 19, 1084). Man verdunstet die Lösung, nimmt den Rückstand in 20 Thln. Wasser auf und schüttelt mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 166°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von konc. HCl bei 150° glatt in NH_3O und Cantharidin zerlegt. — Ag. $C_{10}H_{12}NO_4$. Viersseitige Prismen.

Methyläther $C_{11}H_{15}NO_4 = C_{10}H_{12}NO_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (HOMOLKA). — Große Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cantharidoximsäure $C_{10}H_{15}NO_5$. Wenn man cantharidinsaures Natrium mit überschüssigem $NH_3O \cdot HCl$ und der (entsprechenden Menge) Soda 24 Stunden bei 30–40° stehen lässt, so entsteht cantharidoximsaures Natrium (HOMOLKA). Säuert man die Lösung an, so fällt sofort Cantharidoxim aus.

Cantharidinsäurephenylhydrazid $C_{16}H_{20}N_2O_4 = OII \cdot CO \cdot C_6H_{12}O \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cantharidin und überschüssigem Phenylhydrazin in der Kälte (SPIEGEL, *B.* 25, 2960). — Schmilzt gegen 100°, erstarrt dann und schmilzt wieder gegen 236° (kor.). Zerfällt allmählich in Cantharidin und Phenylhydrazin.

Cantharidphenylhydrazonhydrat $C_{16}H_{20}N_2O_4 = C_9H_{12}O_3 \cdot C(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf 100° von (2 Thln.) Cantharidin mit einer Lösung von (3 Thln.) salzsaurem Phenylhydrazin und (4,5 Thln.) Natriumacetat in (30 Thln.) Wasser (SPIEGEL, *B.* 25, 1469). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 194° (kor.). Geht, beim Erhitzen für sich auf 120° oder mit alkoholischem Kali (Anilin, Phenylhydrazin), in Can-

tharidphenylhydrazon über (Sp., *B.* 25, 2960). Liefert, mit Brom und Eisessig, Dibromcantharidinphenylhydrazon und Dibromdiacetylcantharidinphenylhydrazonhydrat.

Cantharidinphenylhydrazon $C_{16}H_{18}N_2O_3 = C_8H_5 \cdot N_2H : C_{10}H_{12}O_3$. *B.* Bei zwei-stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Cantharidin mit (4 Thln.) Phenylhydrazin und (2 Thln.) Essigsäure (von 50 %) auf 135–140° (ANDERLINI, *G.* 19, 455). Man krystallisiert das abgepresste Reaktionsprodukt wiederholt aus Alkohol um. — Trimetrische (NEORI, *G.* 19, 456) Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 237–238°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton.

Dibromcantharidinphenylhydrazon $C_{16}H_{18}Br_2N_2O_3 = C_{10}H_{12}Br_2O_3 \cdot N_2H \cdot C_8H_5$. *B.* Aus Cantharidinphenylhydrazon und Brom, beides gelöst in Eisessig (SPIEGEL, *B.* 26, 140). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 245° (kor.).

Dibromdiacetylcantharidinphenylhydrazonhydrat $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_6 = C_{16}H_{16}Br_2N_2O_4 (C_2H_5O)_2$. *B.* Entsteht, neben Dibromcantharidinphenylhydrazon, beim Versetzen einer siedenden eisessigsauren Lösung von Cantharidinphenylhydrazonhydrat mit Brom, gelöst in Eisessig (SPIEGEL, *B.* 26, 140). Man trennt die beiden Körper durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol. — Rhombische Säulen. Schmelzp.: 194°.

Nitrocantharidinphenylhydrazon $C_{16}H_{17}N_3O_5 = C_{16}H_{17}(NO_2)N_2O_3$. *B.* Man tröpfelt konc. Salpetersäure bei 0° in eine Lösung von Cantharidinphenylhydrazon in Eisessig (SPIEGEL, *B.* 26, 141). — Canariengelbe, seidglänzende Nadeln (aus Aceton + Alkohol). Schmilzt nicht bei 320–330°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Giebt mit salzsaurem $SnCl_2$ Cantharidinimid.

Dinitrocantharidinphenylhydrazon $C_{16}H_{16}N_4O_7 = C_{10}H_{16}N_2O_8(NO_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Mononitrocantharidinphenylhydrazon, aus Cantharidinphenylhydrazon und rauchender HNO_3 , bei 0° (SPIEGEL, *B.* 26, 141). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Viel leichter löslich in Alkohol als das Mononitroderivat. Wird durch die geringste Spur Alkali intensiv roth gefärbt.

Dinitrocantharidinphenylhydrazon $C_{16}H_{16}N_4O_7 = C_{16}H_{16}N_2(NO_2)_2O_3$. *B.* Beim Eintragen von 2 g Cantharidinphenylhydrazon in 20 g abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (ANDERLINI, *G.* 23 [1] 123). — Gelbe Kryställchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 320°. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Cantharidinimid $C_{10}H_{13}NO_3$. Mit Natrium und Alkohol wird Cantharidin zurückgebildet.

Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_{11}O \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cantharidin mit Jodwasserstoffsäure (PICCARD, *B.* 10, 1505; 11, 2121; 19, 1405). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. möglichst fein vertheiltes Cantharidin mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) 2 1/2 Stunden lang auf 100°, verdünnt dann mit Wasser und übersättigt schwach mit NH_3 . Man filtrirt, säuert das Filtrat mit verdünnter HCl schwach an und schüttelt kräftig um. Die abermals filtrirte Lösung wird auf 50–60° erwärmt und mit 6 Thln. Bleizucker gefällt. Das Filtrat vom PbJ_2 wird durch H_2S entbleit und eingedampft. Die auskrystallisirte Cantharsäure kocht man mit Benzol aus und krystallisirt sie aus Wasser um (HOMOLKA, *B.* 19, 1086). — Eine Lösung von 2 g Cantharidin in 10 g SO_3HCl bleibt 4 Stunden lang im Exsiccator stehen und wird dann auf Eis gegossen (ANDERLINI, GHIRA, 21 [2] 52). — Grobe, orthorhombische (NEGRI, *G.* 21 [2] 53) Krystalle (bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung). Schmelzp.: 278° (kor.). Löslich in 120 Thln. kalten und in 12 Thln. siedenden Wassers; äußerst leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, CS_2 , Benzol. Wirkt nicht blasenziehend. Zerfällt, beim Glühen mit CaO , in CO_2 und Cantharen C_8H_{12} . Beim Erhitzen des Baryumsalzes für sich entweichen CO_2 , Cantharen und wenig Xylol; im Rückstande bleiben Buttersäure und Xylolsäure $C_9H_{10}O_2$. Liefert mit NH_3 (bei 150°) das Imid $C_{10}H_{13}NO_3$. Wird von Acetylchlorid bei 135° in Isoantharidin umgewandelt. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Cantharoximsäure $C_{10}H_{13}NO_4$. Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf 140° entsteht eine Base $C_{25}H_{32}N_2O$, die sich an der Luft grünlich färbt (HOMOLKA). Verhalten der Cantharsäure gegen PCl_5 : PICCARD, *B.* 19, 1407. — Starke, einbasische Säure. — $K \cdot C_{10}H_{11}O_4$. Feine Nadeln. — $Pb \cdot \bar{A}_2 + xH_2O$. Krystallisirt, aus essigsäurehaltigem Wasser, in langen Nadeln. — $Cu \cdot \bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, blaue, schwerlösliche Nadeln. — $Ag \cdot \bar{A}$. Niederschlag (H.).

Methylester. Flüssig. Siedep.: 210–220° bei 50 mm (HOMOLKA).

Der Aethylester siedet unzersetzt bei etwa 300° (P.).

Imid $C_{10}H_{13}NO_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Cantharsäure mit 56 Thln. alkoholischem NH_3 auf 150° (ANDERLINI, GHIRA, *G.* 21 [2] 56). — Monokline (NEORI, *G.* 21 [2] 56) Täfelehen (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°.

Cantharoximsäure $C_{10}H_{13}NO_4$. *B.* Bei 3–4 tägigem Erwärmen auf 80° von cautharsaurem Natrium mit überschüssigem $NH_3O.HCl$ und (der berechneten Menge) Soda (ГОМОЛКА, *B.* 19, 1987). Man übersättigt das Produkt mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Blättchen (aus Wasser). Monokline (NEGRI, *G.* 21 [2] 55) Täfelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei $175\text{--}180^\circ$ (H.); 166° (ANDERLINI, GHIRA).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* In eine kochende Lösung von 2 g Cantharidin und 40 cem absol. Alkohol trägt man allmählich 10 g Natrium und noch 40–50 cem absol. Alkohol ein (ANDERLINI, *G.* 23 [1] 122). Man verdünnt mit Wasser, verjagt den Alkohol, säuert den Rückstand mit HCl an und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug, löst den Rückstand in Benzol und fällt fraktionirt durch Ligroin. — Krystalle (aus Wasaer). Schmelztp.: 129° . Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Verbindung $C_{10}H_{12}J_2O_3$. *B.* Aus Cantharidin und HJ (PICCARD, *B.* 12, 577). — Feine Nadeln (aus Alkohol); große, trikline (?) Krystalle (aus Benzol oder $CHCl_3$). Schmelztp.: 131° . Sehr leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Kalilauge (Trennung von Cantharsäure). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in CO_2 , HJ und Cantharen. $C_{10}H_{12}J_2O_3 + H_2O = C_8H_{12} + 2CO_2 + 2HJ$.

Isocantharidin $C_{10}H_{12}O_4$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 135° von 1 Thl. Cantharsäure mit 3 Thl. Acetylchlorid (ANDERLINI, GHIRA, *G.* 21 [2] 58). — Monokline (NEGRI, *G.* 21 [2] 59) Krystalle (aus Alkohol). Schmelztp.: $75\text{--}76^\circ$. — Ba. $C_{10}H_{12}O_5 + 5H_2O$ (im Vakuum). Kryställchen, erhalten durch Kochen von Isocantharidin mit Bariumacetat. Verliert bei 120° $2H_2O$. — $Ag_2.C_{10}H_{12}O_5 + 3H_2O$ (im Vakuum). Niederschlag, erhalten durch Kochen von Isocantharidin mit Wasser und darauf folgenden Zusatz von NH_3 und $AgNO_3$.

Isocantharidinsäuredimethylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_{10}H_{12}O_6(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalze $Ag_2.C_{10}H_{12}O_6$ und CH_3J (A., GN., *B.* 24, 1999). — Schmelztp.: $81\text{--}82^\circ$.

19. Capsaicin $C_9H_{14}O_2$. *V.* Im spanischen Pfeffer (die Früchte von *Capsicum annuum*) (THRESH, *J.* 1878, 958). Wird daraus durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen; man reinigt es durch Lösen in Kalilauge, Fällen der Lösung mit CO_2 und Behandeln des Niederschlages mit Ligroin. Das in das Ligroin übergegangene Capsicin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelztp.: 59° ; verdampft unzersetzt bei $115,5^\circ$ (THRESH, *J.* 1876, 894). Liefert, bei der Oxydation, Oxalsäure, Bernsteinsäure, eine fast unlösliche, krystallinische Säure und ein Oel. Chlor wirkt substituierend. Verbindet sich mit Metalloxyden.

20. Cardol $C_{21}H_{30}O_2$. *V.* In dem Pericarpium der Früchte von *Anacardium occidentale* (STAEDELER, *A.* 63, 141). — *D.* Man befreit *Anacardiumnüsse* von ihren Kernen und zieht die Fruchthüllen mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann, nach dem Lösen in 15–20 Thln. Alkohol, mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, wobei Anacardsäure abgeschieden wird, und Cardol in Lösung bleibt. — Farbloses Oel; spec. Gew. = 0,978 bei 23° . Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Neutral. Leicht löslich in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe. Wirkt blasenziehend. — $Pb(C_2H_3O_2).C_{21}H_{29}O_2.PbO$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Cardollösung mit Bleiessig.

21. Carotin $C_{40}H_{56}$ [Ergänzung des in Bd. II, S. 243 Mitgetheilten.] *V.* In der rothen Mohrrübenwurzel (*Daucus carota*) (WACKENRODER, *Berz. Jahresber.* 12, 277; ZEISE, *A.* 62, 380). In den Blättern verschiedener Pflanzen (ARNAUD, *Bl.* 48, 67). — *D.* Die zerriebenen Mohrrüben werden ausgepresst, der Rückstand mit Wasser angerührt und wieder gepresst und die erhaltenen Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Gallustinktur gefällt. Den Niederschlag presst man aus, kocht ihn sechs- bis siebenmal mit der 5–6fachen Volumen Alkohol (von 80%) (wodurch Hydrocarotin ausgezogen wird), trocknet und behandelt ihn mit CS_2 . Der Schwefelkohlenstoff wird größtentheils abdestillirt und zum Rückstande das gleiche Volumen absoluten Alkohols gesetzt. Dadurch fällt Carotin aus, das man mit heißem Alkohol (von 80%) auswäscht (HUSEMANN, *A.* 117, 202). Man kann nur Mohrrüben verarbeiten, welche einen Winter hindurch gelagert haben (ARNAUD, *Bl.* 48, 65). — Rothbraune, goldgrünlänzende, quadratische Krystalle. Schmelztp.: $167,8^\circ$. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwer in Alkohol, Aether, Ligroin und $CHCl_3$. Riecht in der Wärme stark nach Veilchenwurzel. Wird an der Sonne sehr bald farblos, ist dann amorph, in Benzol und CS_2 sehr schwer löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Carotin absorhirt, an der Luft, Sauerstoff. Nimmt

direkt Jod auf. Carotin löst sich langsam in Vitriolöl mit indigblauer Farbe; aus der Lösung wird, durch Wasser, amorphes Carotin in grünen Flocken gefällt, das sich, wie das krystallisirte, in CS_2 mit dunkelrother Farbe löst. Wird in alkoholischer Lösung durch Metallsalze nicht gefällt. Färbt sich durch Schwefligsäuregas dunkel indigblau.

Jodid $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{J}_2$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine Benzollösung von Carotin (ARNAUD, *Bl.* 48, 65). — Dunkelgrüne, kupferglänzende Krystalle. Fast unlöslich in Aether.

Tetrachlorcarotin $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{O}$ (?). *D.* Durch Ueberleiten von trockenem Chlorgase über Carotin (HUSEMANN). — Farbloses Pulver, leicht löslich in Aether, CS_2 , Benzol und in kochendem Alkohol. Schmelzp.: 120° .

Hydrocarotin $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ (?). *V.* Findet sich in sehr kleiner Menge in der Möhre (HUSEMANN, *A.* 117, 206); in der Angelikawurzel (BRIMMER, *A.* 180, 272). — *D.* Siehe Carotin. Das aus den alkoholischen Auszügen der Möhre sich ausscheidende Hydrocarotin wird aus Alkohol (von 80%) umkrystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton kann Hydrocarotin von Carotin getrennt werden (REINITZER, *M.* 7, 598). — Monokline Blätter. Hält $1\text{H}_2\text{O}$ (REINITZER). Schmelzp.: $137,4^\circ$ (R.). Für die Lösung von 4,1312 g Substanz in 100 ccm Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = -37,4^\circ$ (R.). Giebt mit CHCl_3 und H_2SO_4 , NHO_3 und NH_3 , Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 , HCl und FeCl_3 dieselben Reaktionen wie Cholesterin. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, sehr leicht in CS_2 , CHCl_3 , Aether, Benzol. Das amorphe Hydrocarotin ist in CS_2 viel schwerer löslich als das krystallisirte und scheidet sich aus Lösungen immer amorph ab. Wird von Metallsalzen nicht gefällt. Sehr beständig; Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel wirken kaum ein.

Ist nach ARNAUD (*Bl.* 46, 488) identisch mit dem Cholesterin der Pflanzen (siehe Bd. II, S. 1075), was REINITZER bestreitet.

Acetylderivat. Kleine Schuppen. Schmelzp.: $127,6^\circ$ (REINITZER, *M.* 7, 601). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Tetrachlorhydrocarotin $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{O}$. *D.* Man leitet trockenes Chlorgas anhaltend über Hydrocarotin (HUSEMANN). — Weißes Pulver, leicht löslich in Benzol und CS_2 . Verliert, beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, Chlor.

Tribromhydrocarotin $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{Br}_3\text{O}$. Hellgelbes Pulver (HUSEMANN). Leicht löslich in CS_2 und Benzol, sehr schwer in Aether, gar nicht in Alkohol. Giebt an alkoholisches Kali leicht alles Brom ab.

Jodhydrocarotin $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{JO}$. *D.* Man setzt Hydrocarotin, an der Sonne, Joddämpfen aus (HUSEMANN). — Gelblichweißes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, CS_2 , Benzol.

22. Caryophyllin $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$. *V.* In den (ostindischen) Gewürznelken (die geschlossenen Blütenknospen von *Caryophyllus aromaticus* L.). — *D.* Die Gewürznelken werden mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und das ausgeschiedene Caryophyllin aus Alkohol umkrystallisirt (MYLIUS, *Berz. Jahreshb.* 22, 452). Man reinigt es durch Behandeln mit Ammoniak (MUSPRATT, *J.* 1850, 510). — Krystalle. Fängt bei 280° zu sublimiren an, ohne zu schmelzen. Geruch- und geschmacklos. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird von Salpetersäure zu Caryophyllinsäure oxydirt. Giebt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° , ein Acetylderivat, das monokline Krystalle bildet und bei 184° schmilzt (HJELT, *B.* 13, 800). Mit PCl_5 entstehen zwei Chloride $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{Cl}_2$; vielleicht ist daher die Formel des Caryophyllins zu verdoppeln (HJELT).

Caryophyllinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6$. *D.* Man trägt Caryophyllin in rauchende Salpetersäure ein, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), löst sie in NH_3 , fällt die Lösung durch HCl und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (E. MYLIUS, *B.* 6, 1053). — Kann nur aus Salpetersäure in Krystallen erhalten werden; scheidet sich aus anderen Lösungsmitteln amorph aus. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. — $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$. Pulver; die wässrige Lösung schäumt wie Seifenwasser. — $\text{Ba}\cdot\text{A} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $\text{Ag}_2\cdot\text{A}$. Amorpher, gelber, pulveriger Niederschlag.

23. Cascarillin $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$. *V.* In der Cascarilliarinde (von *Croton Eluteria*) (E. und C. MYLIUS, *B.* 6, 1051). Wird der Rinde, durch Auskochen mit Wasser, entzogen. — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205° . Schmeckt sehr bitter. Nicht

flüchtig. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,127 Thle.; 100 Thle. Alkohol lösen bei 8° 3,33 Thle. Löst sich mit dunkelrother Farbe in Vitriolöl; Wasser fällt aus der Lösung grüne Flocken. Verändert sich nicht beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Brom und Salpetersäure wirken substituierend ein.

24. Cascarin $C_{12}H_{10}O_5$. *V.* In der Rinde von Cascara sagrada (Rhamnus Purshiana) (LEPRINCE, *B.* 25 [2] 730). — Identisch mit Rhamnetin?

25. Ceratophyllin. *V.* In der Flechte *Parmelia ceratophylla* var. *physodes* (HESSE, *A.* 119, 365). — *D.* Die mit kaltem Wasser abgewaschene Flechte wird mit klarem Kalkwasser extrahirt, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkohol (von 75 %) und dann mit Sodalösung ausgekocht. Das aus der Sodalösung auskrystallisirte Ceratophyllin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Dicke Prismen. Schmelzpunkt: 147°. In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette, mit wenig Chlorkalk eine blutrothe Färbung. Wird durch Metallsalze nicht gefällt.

26. Cerin $C_{29}H_{48}O_4$ (?). *V.* In der Rinde der Korceiche (*Quercus suber* L.) (CHEVREUL; DOEPPING, *A.* 45, 286). — *D.* Man zieht die zerkleinerte Rinde mit Aether oder starken Weingeist aus und krystallisirt das ausgeschiedene Cerin wiederholt aus Weingeist um (DOEPPING). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Kalilauge; wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Salpetersäure oxydirt zu

Cerinsäure $C_{13}H_{20}O_4$ (?). Gelbbraune, wachsartige Masse (DOEPPING). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Wird durch Bleisalze nicht gefällt.

Nach KÜGLER (*J.* 1884, 1461) zieht $CHCl_3$ aus dem Kork ein Cerin $C_{20}H_{32}O$ aus, das in Nadeln krystallisirt, bei 250° schmilzt und sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 löst. Aus dem mit $CHCl_3$ erschöpften Kork nimmt alkoholisches Kali, außer anderen Stoffen, noch Phellonsäure $C_{22}H_{42}O_3$ auf, die bei 96° schmilzt, sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

27. Characin. *V.* In Algen (*Chara foetida* u. a.) (PHIPSON, *J.* 1879, 578). — *D.* Man lässt *Palmella cruenta* 36 Stunden in Wasser liegen und schüttelt dann das Wasser mit Aether aus. — Amorph, fettig. Riecht intensiv sumpfig. Verflüchtigt sich an der Luft. Schwimmt auf Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nicht verseifbar, liefert aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, eine bei 83° schmelzende, wachsartige Substanz.

28. Bestandtheile der Chekenblätter (*Myrtus Cheken*) (WEISS, *B.* 21 [2] 840). — 1. Chekenon $C_{20}H_{22}O_4$. Schmelzp.: 204—205°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w.

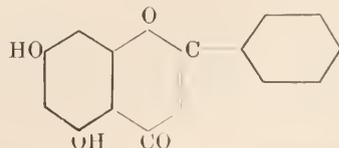
2. Chekenin $C_{12}H_{11}O_8$ (?). Schmelzp.: 224—225°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aether.

Das Acetylderivat $C_{12}H_{10}O_8 \cdot C_2H_3O$ schmilzt bei 142°.

3. Chekenitin $C_{11}H_7O_8 + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 300°.

29. Chimaphilin. *V.* In Blättern und besonders in Stengeln von *Pirola* (*Chimaphila*) *umbellata* (FAIRBANK, *J.* 1860, 547). Kann der Pflanze, durch Extraktion mit verdünntem Alkohol oder durch Destillation mit Wasser, entzogen werden. — Lange, goldgelbe Nadeln. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird durch concentrirte Salpetersäure und Salzsäure nicht angegriffen.

30. Chrysin, 1,3-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4 =$



. *V.* In

den Knospen verschiedener Pappelarten, besonders in den frischen Winter- und Herbstknospen der nordamerikanischen Art *Populus monilifera* s. *balsamifera* (PICCARD, *B.* 6, 884). — *D.* Der alkoholische Auszug von 100 Thln. frischer Knospen wird mit der alko-

holischen Lösung von 12 Thln. krystallisirtem Bleizucker bei 70° versetzt, nach 24 Stunden filtrirt, das Filtrat durch H_2S entbleit und abdestillirt. Das ausgeschiedene Harz löst man in wenig kochendem Alkohol und reinigt das auskrystallisirte Chrysin durch Auskochen erst mit wenig absolutem Alkohol, dann mit Aether, CS_2 und Benzol. Man erhitzt es nun zum Schmelzen, löst in Alkohol und entfernt Beimengungen durch einige Tropfen Bleiessig. — Hellgelbe, dünne, glänzende Tafeln. Schmelztp.: 275°. Sublimirt unzersetzt in feinen Nadeln. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Benzol, CS_2 , $CHCl_3$, Ligroin; ziemlich reichlich in kochendem Eisessig und Anilin, weniger in Aether; löslich in 180 Thln. kalten und in 50 Thln. heißen Alkohols. Leicht löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig violett gefärbt; sie giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels und ebenso in wenig Essigsäure leicht löslich ist. Bildet leicht Substitutionsprodukte. Mit HNO_3 entstehen, außer Nitrochrysin, Oxalsäure und Benzoëssäure. Zerfällt, beim Kochen mit concentrirter Kalilauge, in Acetophenon, Essigsäure, Benzoëssäure und Phloroglucin (PICCARD, *B.* 7, 888). $C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_6O_2 + C_6H_6O_3$ und $C_{15}H_{10}O_4 + 2H_2O = CO_2 + C_6H_6O_3 + CH_3.CO.C_6H_5$.

Dibromchrysin $C_{15}H_8Br_2O_4$. *D.* Durch Vermischen einer Chrysinlösung mit überschüssigem Brom (PICCARD, *B.* 6, 886). — Glänzende, hellgelbe, verfilzte Masse.

Dijodechrysin $C_{15}H_8J_2O_4$. *D.* Durch Versetzen einer alkoholischen Chrysinlösung mit Jod und einigen Tropfen Jodsäure (PICCARD). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich schon bei 100°.

Dinitrochrysin $C_{15}H_8N_2O_8 = C_{15}H_8O_4(NO_2)_2$. *B.* Bei 20–30 Minuten langem Kochen von Chrysin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (DARIER, *B.* 27, 21; vgl. PICCARD, *B.* 6, 888). — Rosenrothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelztp.: 272°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Natronlauge. — $K_2C_{15}H_6N_2O_8 + H_2O$ (bei 100°). — $CaC_{15}H_6N_2O_8$ (bei 140°). Niederschlag.

Chrysinmethyläther, Tectochrysin $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3O.C_{15}H_9O_3$. *V.* In den Pappelknospen (PICCARD, *B.* 6, 890). — *B.* Beim Behandeln von Chrysin mit Aetzkali und Methyljodid (PICCARD, *B.* 10, 176). — Schwefelgelbe, dicke, monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelztp.: 163–164° (PICCARD, *B.* 7, 891). In Alkohol viel weniger löslich als Chrysin, leicht löslich in Benzol und äußerst leicht in $CHCl_3$ (Trennung von Chrysin). Leicht löslich in Benzol und CS_2 , unlöslich in Alkalien. Wird von Kali viel schwerer zerlegt als Chrysin; dabei entstehen Acetophenon, Essigsäure und Benzoëssäure.

Dibromtectochrysin $C_{16}H_{10}Br_2O_4$ (*P.*, *B.* 6, 892).

Chrysinäthyläther $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_5O.C_{15}H_9O_3$. Lange, seideglänzende, dünne Nadeln. Schmelztp.: 146° (PICCARD, *B.* 10, 177).

Isoamyläther $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_{11}O.C_{15}H_9O_3$. Dünne Nadeln. Schmelztp.: 125° (*P.*).

Dibromchrysinisoamyläther $C_6H_{11}O.C_{15}H_7Br_2O_2$. Nadeln (*P.*).

Acetylchrysinmethyläther $C_{18}H_{14}O_5 = CH_3O.C_{16}H_9O_3(O.C_2H_5O)$. *B.* Aus Chrysinmethyläther und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 26, 2903). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 149°.

Diacetylchrysin $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_2(O.C_2H_5O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 185° (KOSTANECKI, *B.* 26, 2902).

Dinitrodiacetylchrysin $C_{19}H_{12}N_2O_{10} = C_{15}H_6O_2(NO_2)_2(O.C_2H_5O)_2$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelztp.: 229° (DARIER, *B.* 27, 22). Unlöslich in Alkohol.

31. Chrysophanin. *V.* In den Sennesblättern (BOURGOIN, *J.* 1871, 821). — *D.* Das wässrige, concentrirte Dekokt der Blätter wird erst mit Alkohol und dann mit Bleizucker gefällt. Man filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S , dampft zum Syrup ein und vermischt denselben mit Alkohol von 90%, wobei Chrysophanin zurückbleibt. — Weiß.

32. Cnicin $C_{42}H_{66}O_{15}$. *V.* In den Blättern von *Cnicus benedictus L.* und von *C. Calcitrapa* (SCRIBE, *A.* 44, 298). — Atlasglänzende Nadeln. Nicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmeckt sehr bitter. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe; concentrirte Salzsäure färbt sich damit grün.

33. Coccognin $C_{20}H_{22}O_8$. *V.* In den Samen von *Daphne Mezereum* (CASSELMANN, *Z.* 1870, 681). — *D.* Die Samen werden, durch Pressen, von Oel befreit, dann mit Aether, und hierauf mit starkem Alkohol ausgezogen. In den letzteren geht das Coccognin über.

— Farblose Krystalle, die beim Erhitzen nach Cumarin riechen. Sublimirbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

34. Columbin $C_{21}H_{22}O_7$. *V.* In der Columbowurzel (von *Menispermum palmatum L.*) (WITTSTOCK, *Berx. Jahresb.* 11, 288), neben Berberin, Colombosäure (BOEDEKER, *A.* 69, 37) und einer in Alkohol weniger als Columbin löslichen Substanz, die aus Eissig in, bei 218—220° schmelzenden, Prismen krystallisirt (PATERNO, *OGLIALORO, B.* 12, 685). — *D.* Die Wurzel wird mit Alkohol (von 75 %) ausgekocht, der alkoholische Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser angerührt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Man verdunstet den Aether und krystallisirt das ausgeschiedene Columbin aus Aether um (BOEDEKER). — Rhombische Säulen und Nadeln (G. ROSE, *P.* 19, 441). Schmelzpunkt: 182° (P., O.). Schmeckt sehr bitter. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in 30—40 Thln. kochenden Alkohols (W.); reichlich löslich in Essigsäure. Löslich in Kalilauge; beim Kochen mit Kali entsteht eine Säure. Wird nicht gefällt durch Metallsalze.

Columbosäure $C_{21}H_{22}O_6 + H_2O$ (?). *D.* Das trockene alkoholische Extrakt der Columbowurzel wird mit Kalkwasser behandelt und die Lösung mit HCl gefällt (BOEDEKER). — Amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Essigsäure, leicht in Alkohol. In der alkoholischen Lösung bewirkt Bleizucker einen gelben Niederschlag.

35. Cornin. *V.* In der Wurzelrinde von *Cornus florida* (GEIGER, *A.* 14, 206). — *D.* Die Rinde wird mit kaltem Wasser erschöpft, die Lösung mit feuchtem Bleioxydhydrat zur Trockne verdampft und der Rückstand erst mit Aetheralkohol und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. — Atlasglänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Schmeckt bitter. Wird nur durch Bleiessig gefällt.

36. Bestandtheile von Cyclopia-Arten, aus denen der Cap-Thee, Buch-Thee, Honigthee (am Cap der guten Hoffnung) bereitet wird (GREENISH, *J.* 1881, 1019). 1. **Cyclopin** $C_{25}H_{26}O_{13} + H_2O$. Wird durch verdünnte Säuren gespalten in Zucker und Cyclopiaroth. $C_{25}H_{26}O_{13} + 3H_2O = C_{19}H_{22}O_{10} + C_6H_{12}O_6$.

2. **Cyclopiofluorescin** $C_{14}H_{18}O_{12}$. Krystallinisch. Fluorescirt in alkalischer Lösung grün.

3. **Oxycyclopin** $C_{25}H_{30}O_{16}$. Wird durch verdünnte Säuren gespalten in Zucker und Oxycyclopiaroth. $C_{25}H_{30}O_{16} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{19}H_{22}O_{12}$.

37. Bestandtheile der Ditarinde (von *Echites scholaris L.*) (JOBST, HESSE, *A.* 178, 58).

1. **Echikautschin** $C_{26}H_{40}O_2$. *D.* Die Ditarinde wird mit Ligroin ausgezogen, das Ligroin abdestillirt und der Rückstand so oft mit Alkohol ausgekocht, bis aus der alkoholischen Lösung, beim Erkalten, keine Krystalle mehr sich abscheiden. Das ungelöste Echikautschin wäscht man mit kaltem Ligroin. — Bernsteinengelbe, zähe Masse. Wird unter 0° spröde. Spurenweise löslich in heissem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether, Ligroin und Benzol. Unlöslich in Kalilauge; wird von schmelzendem Kali wenig angegriffen.

2. **Echicerin** $C_{30}H_{48}O_2$. *D.* Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung, welche bei der Darstellung des Echikautschins gewonnen wird, gemischt mit Echinin aus. Durch wenig Ligroin wird dem Gemische vorzugsweise Echicerin entzogen. Man krystallisirt dasselbe wiederholt aus Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 157°. Aeußerst leicht löslich in Aether, Ligroin, $CHCl_3$, Benzol; löslich bei 15° in 1990 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether (spec. Gew. = 0,72) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +63,75^\circ$. Wird weder von alkoholischem, noch schmelzendem Kali angegriffen. Brom wirkt substituierend. Natrium, in die warme Lösung von Echicerin in Ligroin eingetragen, erzeugt allmählich Echicerinsäure.

Aus der Milch des amerikanischen Kuhbaumes (*Galactodendron americanum Kth.*, Palo de vaca) isolirte HEINTZ (*P.* 65, 240) ein Harz, das die Zusammensetzung und auch die Eigenschaften des Echicerins besitzt. — Für ein Harz aus dem Milchsafte der in Guyana wachsenden *Tabernaemontana utilis* fand HEINTZ genau dieselbe Formel wie für das Echicerin und auch ganz dessen Eigenschaften.

Bromechicerin $C_{30}H_{47}BrO_2$. *D.* Durch Eintragen einer Chloroformlösung von Brom in eine Lösung von Echicerin in $CHCl_3$ (J., H.). — Scheidet sich, aus kochendem Alkohol,

in mattweißen Kügeln ab, die allmählich krystallinisch werden. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Aether, CHCl_3 und Ligroin.

Echicerinsäure $\text{C}_{80}\text{H}_{46}\text{O}_4$. *D.* Man lässt eine Lösung von Echicerin in Ligroin längere Zeit bei 60° mit Natrium stehen (J., H.). — Amorph, geruchlos. Leicht löslich in Kalilauge, quillt in Ammoniak auf und löst sich allmählich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit BaCl_2 einen flockigen Niederschlag.

3. **Echitin** $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$. *D.* Siehe Echicerin. Man löst das rohe Echitin in kochendem Alkohol; beim Erkalten krystallisiert zunächst Echitin und erst später das noch beigemengte Echicerin (J., H.). — Blättchen. Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, viel weniger in Aether, Aceton und Ligroin; sehr leicht in CHCl_3 . Löslich bei 15° in 1430 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = 72,72^\circ$. Indifferent. Wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen.

Bromechitin $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{BrO}_2$. Scheidet sich aus heißem Alkohol in gallertartigen, kugligen Massen ab, die allmählich krystallinisch werden. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether, CHCl_3 und Benzol.

4. **Echitein** $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_2$. *D.* Bleibt zum Theil in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Echicerin und scheidet sich theilweise auch mit diesem aus. Durch Lösen des Gemenges in Aceton und langsames Verdunsten werden erst schwere, warzenförmige Krystalle von Echicerin und Echitin und dann leichte Nadeln von Echitein erhalten. Man kann diese Krystalle durch Schlämmen trennen. Man wäscht sie mit wenig Ligroin und krystallisiert sie aus Alkohol um (J., H.). — Nadeln oder Prismen (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Sehr leicht löslich in Aether und CHCl_3 , schwerer in Ligroin und Aceton. Löslich bei 15° in 960 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +88^\circ$. Indifferent. Wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen.

Tribromechitein $\text{C}_{42}\text{H}_{67}\text{Br}_3\text{O}_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Echitein. — Scheidet sich, aus kochendem Alkohol, als Gallerte ab und ist getrocknet ein gelbes Pulver. Schmelzp.: 150°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in CHCl_3 und Aether. Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

5. **Echiretin** $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_2$. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Echiteins u. s. w. und scheidet sich, beim Verdampfen derselben, ölig ab. Man löst es in Aceton, lässt die Lösung an der Luft stehen und filtrirt, sobald sich, außer dem Oele, Krystalle (Echitein) abzuscheiden beginnen (J., H.). — Trocknet zu einer amorphen Masse ein. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Aether, CHCl_3 , Ligroin, kochendem Aceton und heißem Alkohol. Rechtsdrehend; in Aether gelöst und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +54,82^\circ$.

Aus der Milch des Kubbaumes isolirte HEINTZ (s. oben) ein Harz, welches dieselbe Zusammensetzung und auch die gleichen Eigenschaften wie Echiretin besaß.

38. Drimin $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_1$. *V.* In der Rinde von *Drimys granatensis* L. (HESSE, A. 286, 370). — Krystallpulver. Schmilzt gegen 256° unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in heißem Alkohol, CHCl_3 und Eisessig, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin, NH_3 und Natronlauge.

Drimol $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$. *V.* In den Blättern von *Drimys granatensis* L. (HESSE, A. 286, 373). — Nadeln und mikroskopische Krystalle (aus heißem Alkohol). Schmelz-p.: 73—74°. Siedet unersetzt. Leicht löslich in Aether, CHCl_3 und heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Natronlauge und Salzsäure.

Acetylderivat $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_3 = \text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Drimol mit Essigsäureanhydrid auf 85° (HESSE). — Blättchen. Schmelzp.: 42—43°. Leicht löslich in Aether, CHCl_3 und heißem Alkohol.

Drimoljodid $\text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{JO}$. *B.* Beim Erhitzen von Drimol mit HJ (spec. Gew. = 1,7) (HESSE). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in CHCl_3 , Aether und heißem Eisessig.

39. Elaterin $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_6$. *V.* In den Früchten von *Ecbalium Elaterium* Rich. (PARIS; MORRIS, A. 2, 366). — *D.* Elaterin (*Elaterium nigrum*, der ausgepresste und eingedickte Saft der Früchte) wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung — um Harze zu entfernen — mit Ligroin geschüttelt und dann verdampft (POWER, J. 1875, 829). — Sechseckige Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 200° (ZWENGER, A. 43, 360). Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol.

Wird nicht gefällt durch Metallsalze. Versetzt man die Lösung einiger Elaterinkristalle in 1—2 Tropfen flüssiger Carbonsäure mit 2—3 Tropfen Vitriolöl, so entsteht eine intensiv karminrothe Färbung, die sich in Orange und, nach einiger Zeit, in Scharlach verwandelt (LINDO, *Fr.* 17, 500). Reaktionen des Elaterins: JOHANNSON, *Fr.* 24, 156.

40. Erythrocentaurin $C_{27}H_{24}O_8$. *V.* Im Tausendgüldenkraut (*Erythraea centaurium*) (MÉHU, *Z.* 1866, 336) und in *Er. chilensis* (MÉHU, *J.* 1870, 877). — *D.* Die Pflanze wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung zum Syrup verdunstet und dieser mit dem 4—5fachen Gewicht an Alkohol behandelt. Man verduunstet die alkoholische Lösung und schüttelt den Rückstand wiederholt mit 4 Vol. Aether. Die aus dem Aether ausgeschiedenen Krystalle löst man in 40 Thln siedenden Wassers und krystallisirt sie noch einmal aus Aether um. — Große Krystalle. Schmelzp.: 136° . Nicht flüchtig. Inaktiv; geruch- und geschmacklos. In säurehaltigem Wasser leichter löslich als in reinem. Löslich in 35 Thln. siedendem und in 1630 Thln. kaltem Wasser; in 48 Thln. Alkohol (von 86%) bei 15° ; in 245 Thln. Aether, in 13 Thln. $CHCl_3$; leicht löslich in Benzol und CS_2 . Färbt sich am Sonnenlichte bald roth; durch Schmelzen oder Umkrystallisiren verschwindet die Rothfärbung. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

41. Eupatorin $C_{20}H_{26}O_{36}$ (?). *V.* In *Eupatorium perfoliatum* (SHAMEL, *Am.* 14, 224). — Zersetzt sich bei 250° . Unlöslich in Wasser. Giftig. — $C_{20}H_{26}O_{36} \cdot HNO_3$. Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 102 — 103° . Leicht löslich in Wasser.

42. Euphorbon $C_{15}H_{24}O$. *V.* Im Euphorbiumharz (FLÜCKIGER, *J.* 1868, 809). — *D.* Gröblich gepulvertes Euphorbium wird in der Kälte mit Ligroin behandelt, die Lösung an der Luft verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle in heißem Alkohol gelöst. Die erkaltete Lösung wird vom ausgeschiedenen Harze abgeseigt und das später auskrystallisirte Euphorbon zweimal aus Aceton umkrystallisirt (HESSE, *A.* 192, 193). — Krystalle. Schmelzp.: 113 — 114° . Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Fast unlöslich in Wasser; löst sich bei $17,5^\circ$ in 59 Thln. Alkohol von 87% (F.). Nicht flüchtig. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = +18,8^\circ$ (H.). Bleibt, beim Schmelzen mit Kali, unverändert. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Brom wirkt heftig ein.

Nach HENKE (*J.* 1886, 1821) besitzt Euphorbon die Formel $C_{20}H_{36}O$; es schmilzt bei 67 — 68° ; $[\alpha]_D = +15,88^\circ$.

43. Excretin $C_{20}H_{36}O$. *V.* In den Fäces der Menschen (und Thiere) (MARCET, *J.* 1854, 713). — *D.* Je 214 g der frischen Exkremente werden mit 350 ccm und dann nochmals mit 175 ccm Alkohol (von 90%) ausgekocht und die alkoholischen Lösungen, nach acht-tägigem Stehen, abfiltrirt. Der Niederschlag besteht aus Excretin und einem Salze $Mg_2C_{56}H_{118}NO_{11}$. Zum Filtrate giebt man 20 ccm Kalkmilch (1,5 g CaO enthaltend) und 500 ccm Wasser und filtrirt nach 24 Stunden das gefällte Excretin ab. Je 35 g des getrockneten Kalkniederschlags werden zweimal mit einem Gemisch von 75 ccm Alkohol (90%) und 75 ccm Aether ausgekocht, die Lösung 8 Tage lang bei 0° stehen gelassen und dann das Excretin wiederholt aus Alkohol (von 95%) umkrystallisirt (HINTERBERGER, *A.* 166, 213). Ausbeute: 0,016% vom Gewicht der Fäces. — Gelbe, halbkugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 95 — 96° (M.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Dibromexcretin $C_{20}H_{34}Br_2O$. *D.* Man übergießt Excretin mit Brom (HINTERBERGER). — Kugelförmige Krystallaggregate (aus Aetheralkohol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in alkoholhaltigem Aether. Schmilzt in Wasserbade.

44. Bestandtheile der Galgantwurzel. 1. **Kämpferid** $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$. *V.* Neben Galangin und Alpinin in der Galgantwurzel, *Radix Galangae* (von *Alpinia officinarum Hanc.*) (China) (JAHNS, *B.* 14, 2385). — *D.* Die Wurzel wird mit Alkohol (von 90%) ausgezogen, der alkoholische Auszug verdunstet und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt die ätherische Lösung ab und giebt zum Rückstand etwas Wasser. Die, nach einigen Tagen, ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit $CHCl_3$, presst, wäscht sie mit 50procentigem Weingeist, presst sie wieder ab und trocknet. Man krystallisirt sie nun zweimal aus Alkohol (von 90%) um und löst sie dann in 30—40 Thln. heißem Weingeist (von 75%). Beim Erkalten krystallisirt Kämpferid; das Filtrat, mit $\frac{1}{6}$ des Gewichts heißen Wassers versetzt, giebt eine Ausscheidung von Galangin und Alpinin; gelöst bleibt nur noch Galangin. Das Kämpferid wird wiederholt aus Alkohol (von 90%)

unkrystallisirt und von einem hoch schmelzenden Körper, durch Lösen in möglichst wenig kaltem, absolutem Alkohol, befreit. Galangin und Alpinin werden durch fraktionirtes Krystallisiren aus absolutem Alkohol geschieden. — Schwefelgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 221—222°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Eisessig, wenig löslich in siedendem Chloroform und Benzol. Löst sich in 400 Thln. kaltem Alkohol (von 90%), leichter in siedendem. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien, wenig in Soda. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die beim Stehen eine blaue Fluorescenz annimmt. Löst sich in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe, die, auf Zusatz überschüssiger Säure, in roth übergeht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. Reducirt Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Liefert mit Brom Substitutionsprodukte; bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Anissäure und Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden Phloroglucin, Oxalsäure und Ameisensäure gebildet. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 120° wird eine Sulfonsäure gebildet. Kämpferid verbindet sich mit Basen. — $(C_{16}H_{12}O_6)_2 \cdot Ca(OH)_2$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Kämpferidlösung mit NH_3 und $CaCl_2$ erhalten. — $C_{16}H_{12}O_6 \cdot Ba(OH)_2$ (bei 120°). Orange gelber, bald braun werdender Niederschlag. — $Pb \cdot C_{16}H_{10}O_6$ (bei 120°). Orange gelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Kämpferidlösung mit alkoholischem Bleiacetat.

Diäcetylderivat $C_{20}H_{16}O_8 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$. *D.* Durch Kochen von Kämpferid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JAHNS). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{20}O_8 = C_{16}H_{10}(C_7H_5O)_2O_6$. *D.* Durch Erhitzen von Kämpferid mit Benzoesäureanhydrid (JAHNS). — Gelbliche Nadeln (aus einem Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Dibromkämpferid $C_{16}H_{10}Br_2O_6$. *D.* Durch Zutropfen von 1 Thl. Brom zu einer Lösung von 2 Thln. Kämpferid in Eisessig (JAHNS). — Gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 224—225°. Schwer löslich in Weingeist.

2. Galangin $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. *D.* Siehe Kämpferid. Man trennt das Galangin vom Alpinin durch Krystallisation aus absolutem Alkohol, in welchem Alpinin leichter löslich ist (JAHNS, B. 14, 2807). — Krystallisirt, aus absolutem Alkohol, in hellgelben, schmalen, sechsseitigen Tafeln, oder bei langsamer Abscheidung, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallalkohol, in flachen Säulen, die an der Luft bald verwittern. Krystallisirt aus Weingeist (von 60 bis 80%) mit H_2O , in gelblichweißen Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, wenig in siedendem Chloroform, schwer in Benzol. 1 Thl. $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ löst sich in 68 Thln. kaltem Alkohol (von 90%) und in 34 Thln. absol. Alkohol. Gleich dem Kämpferid. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien, in geringem Maße auch in Soda. Verhält sich gegen Eisenchlorid, Blei-, Kupfer- und Silberlösung wie Kämpferid. Löst sich in Vitriolöl und in rauchender Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung fluorescirt nicht. Wird, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, nicht verändert. Beim Kochen von Galangin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) und ebenso beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoesäure und Oxalsäure. Verbindet sich mit Basen. — $Pb \cdot C_{15}H_8O_5$ (bei 120—130°). Orange gelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heißen, alkoholischen Galanginlösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *D.* Durch Kochen von Galangin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (J.). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 140—142°. Unlöslich in Wasser und verdünnter, kalter Kalilauge; leicht löslich in Alkohol.

Dibromgalangin $C_{16}H_8Br_2O_5$. *D.* Durch Eintröpfeln von 1 Thl. Brom in eine eisessigsäure Lösung von (2 Thln.) Galangin (JAHNS). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Kalilauge mit gelber Farbe.

3. Alpinin $C_{17}H_{12}O_5 + H_2O$. *D.* Siehe Kämpferid. Wird vom beigemengten Galangin durch fraktionirtes Krystallisiren aus Alkohol (von 70—80%) getrennt (JAHNS, B. 14, 2810). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 172—174°. Wird bei 130—140° wasserfrei. Gleich sehr dem Kämpferid und verhält sich namentlich gegen Schwefelsäure wie dieses.

45. Gardenin $C_{14}H_{12}O_6$. *V.* Im Dekamali- (Decamalee) Gummi, der harzigen Aussonderung der *Gardenia lucida Roxb.* (STENHOUSE, GROVES, A. 200, 311; vgl. STENHOUSE, A. 98, 316). — *D.* 8 Theile des Gummis werden mit 15 Thln. und dann noch dreimal mit je 10 Thln. Alkohol ausgekocht. Der dritte und vierte Auszug scheiden schon beim

Erkalten, die beiden ersten Auszüge erst nach 2—3 Wochen, Gardenin ab. Dasselbe wird zweimal mit je 5 Thln. Weingeist angerührt, abgepresst und mit 8 Thln. verd. Ammoniak (2% Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. = 0,88 enthaltend) gekocht. Das nunmehr abfiltrirte Gardenin wird erst aus Benzol (12 Thle.) und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das aus den Mutterlaugen gewonnene, stark fetthaltige Gardenin wird in dem 6fachen Gewicht kochenden Benzols gelöst, die Lösung, nach dem Erkalten, filtrirt und eingedampft, der Rückstand mit kochendem Ligroin gewaschen und nach einander aus Benzol (12 Thle.) und Alkohol (60 Thle.) umkrystallisirt. — Glänzende, tiefgelbe Krystalle. Schmelzp.: 163—164°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Unlöslich in Alkalien, löslich in heißer Salzsäure. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Gardeniasäure.

Gardeniasäure $C_{14}H_{10}O_6$ (?). *D.* Man übergießt 1 Thl. feinvertheiltes Gardenin mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), läßt 10 Minuten in kaltem Wasser stehen, filtrirt dann die gebildete Säure ab, wäscht sie mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser und krystallisirt sie aus Chloroform um (STENHOUSE, GROVES). — Tief carmoisinrothe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 223°. Unlöslich in Wasser, Ligroin und CS_2 , fast unlöslich in Aether und Benzol; leicht löslich in verdünnten Alkalien mit tiefgelber Farbe. Wird von Salpetersäure leicht oxydirt. SO_2 reducirt zu Hydrogardeniasäure.

Acetylardeniasäure $C_{18}H_{14}O_8 = C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_6$. *D.* Man kocht 1 Thl. Gardeniasäure 2 Stunden lang mit 20 Thln. Eisessig und krystallisirt die gebildete Verbindung aus 32 Thln. Eisessig um (Sr., G.). — Hellorangerothe, lange, dünne Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 244°. Unlöslich in Ligroin, CS_2 , fast unlöslich in Aether und Benzol; sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in verdünnter Sodalösung mit Purpurfarbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Hydrogardeniasäure $C_{14}H_{14}O_6$. *D.* Man läßt frisch gefällte Gardeniasäure 24 Stunden lang mit einer konc. wässrigen Lösung von SO_2 stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (Sr., G.). — Glänzende, platte, dem Jodblei ähnelnde Nadeln. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, CS_2 , Ligroin, wenig löslich in Aether, leicht in heißem Benzol, Weingeist oder Eisessig. Löslich in verdünnter Sodalösung mit blass orangerother Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen. Geht, bei vorsichtiger Oxydation, wieder in Gardeniasäure über.

46. Gentiol $C_{30}H_{48}O_3 = C_{30}H_{46}(OH)_2$. *V.* Neben einem Körper $C_{38}H_{64}O_8$, in den Blütenblättern von *Gentiana verna* (GOLDSCHMIEDT, JAHODA, *M.* 12, 480). — *D.* Man extrahirt die Blütenblätter mit Alkohol (von 80%), destillirt den Alkohol ab und behandelt den Rückstand mit viel Wasser. Das hierbei Ungelöste wird in Alkohol aufgelöst, aus welchem sich zunächst Gentiol abscheidet. — Amorph. Schmelzp.: 215—219°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether und Benzol. Unlöslich in siedender Kalilauge.

Triacetylderivat $C_{36}H_{54}O_6 = C_{30}H_{46}(O.C_2H_3O)_3$. Amorph. Schmelzp.: 175—180° (GOLDSCHMIEDT, JAHODA).

Körper $C_{38}H_{64}O_8$. *V.* In den Blütenblättern von *Gentiana verna* (GOLDSCHMIEDT, JAHODA, *M.* 12, 484). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—117°.

47. Hartin $C_{10}H_{16}O$. *V.* In der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz (SCHRÖTER, *Berz. Jahresb.* 24, 588). Wird aus der Braunkohle durch Aether ausgezogen. — Glänzende Krystallfitter. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 230°. Spec. Gew. = 1,120. Schwer löslich in siedendem, absolutem Alkohol, etwas mehr in Aether, leichter in Petroleum.

48. Heraclin $C_{92}H_{22}O_{10}$. *V.* In den Samen von *Heracleum giganteum* (GUTZEIT, *J.* 1879, 905). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), die am Lichte allmählich gelb werden. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether; in 1200 Thln. kaltem und 400 Thln. siedendem CS_2 ; in 700 Thln. kaltem und 60 Thln. siedendem, absolutem Alkohol. Indifferent.

49. Idrialin $C_{80}H_{54}O_2$ s. Bd. II, S. 279.

50. Ilixanthin $C_{17}H_{22}O_{11}$. *V.* In den Blättern von *Ilex aquifolium* (MOLDENHAUER, *A.* 102, 346). — *D.* Die im August gesammelten Blätter werden mit Alkohol (von 80%) ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt und das nach einigen Tagen

ausgeschiedene Ilixanthin, nach dem Waschen mit Aether, aus Alkohol umkrystallisirt. Das in den Mutterlaugen enthaltene Ilixanthin gewinnt man durch Fällen mit Bleiessig und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S . — Strohgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 198° . Nicht sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine chlorophyllgrüne Färbung. Wird durch Bleisalze gelb gefällt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert. Färbt ähnlich wie Quercitrin.

In den Blättern von *Ilex aquifolium* fand MOLDENHAUER außerdem

Ilexsäure und Ilicin. Die Ilexsäure ist, an Kalk gebunden, in den Blättern enthalten. Ihr Calciumsalz bildet mikroskopische Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen. Es wird durch Bleisalze gefällt. — Das Ilicin kann aus der Lösung durch Bleiessig gefällt werden; es schmeckt bitter.

Buchweizengelb $C_{15}H_{20}O_{10}$. *V.* In den Blättern des Buchweizens (*Polygonum fagopyrum*) (SCHUNCK, *J.* 1859, 527). — *D.* Man kocht die Blätter mit Wasser, giebt zum Dekokt etwas Bleizucker, kocht auf, filtrirt und setzt zum Filtrat etwas Essigsäure. Die sich ausscheidenden Nadeln krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um. Ausbeute: 0,1% (SCHUNCK, *J.* 1857, 489). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in siedendem Alkohol, löslich in Alkalien und Erden. Giebt, mit Eisenchlorid eine olivenbraune Färbung und mit Bleizucker einen chromgelben Niederschlag. Liefert, beim Kochen mit HNO_3 , Oxalsäure. — $Pb.C_{15}H_{18}O_{10}$.

Buchweizengelb hat dieselbe Zusammensetzung wie Ilixanthin und ist vielleicht mit diesem identisch.

51. Ivaïn $C_{24}H_{42}O_8$. *V.* In der Iva, dem vor der Blüthe gesammelten Kraut (ohne Wurzeln) der *Achillea moschata* (PLANTA, *A.* 155, 150). — *D.* Das durch Destillation mit Wasser von flüchtigem Oele befreite Kraut wird getrocknet und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit H_2S entbleit und eingedampft. Dem Rückstande entzieht man, durch verdünnte Essigsäure, Achilleïn und Moschatin. — Dunkelgelbe, terpentinarartige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung schmeckt äußerst bitter.

52. Karakin. *V.* In den Kernen der Beeren des Karakabaumes (*Corynocarpus laevigata*) (SKEY, *J.* 1873, 860). — *D.* Die zerquetschten Kerne werden mit kaltem Wasser erschöpft, die wässrige Lösung mit Essigsäure angesäuert und, nach dem Filtriren, mit Thierkohle behandelt. Aus der Thierkohle zieht kochender Alkohol das Karakin aus. — Weiß, perlgläzend. Schmelzp.: 90° . Schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, Säuren und Alkalien, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether. Wird nicht durch Gerbsäure gefällt.

53. Kosin $C_{31}H_{38}O_{10}$. *V.* Im Kosso (Kusso, die weiblichen, getrockneten Blüthenrispen von *Brayera anthelmificha Kunth.* = *Hagenia Abyssinica Willd.*) (FLÜCKIGER, BURI, *J.* 1874, 900; vgl. PAVESI, *J.* 1859, 585; BEDALL, *J.* 1859, 586; 1862, 513). — Schwefelgelbe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 142° . Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol, Eisessig, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid geröthet. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht ein; mit konzentrierter Säure entstehen rothe, amorphe Körper $C_{23}H_{21}O_{10}$ und $C_{23}H_{22}O_{10}$. Natriumamalgam erzeugt ein flüchtiges Oel $C_{23}H_{46}O_2$ und eine amorphe Substanz $(C_6H_5O)_x$, von der Farbe des Goldschwefels. Beim Schmelzen mit Kali werden Ameisensäure, Buttersäure und Oxalsäure gebildet. — Scheint der wirksame Bestandtheil des als Bandwurm-mittel benutzten Kossos zu sein.

Acetylkosin $C_{43}H_{50}O_{16}$ = $C_{31}H_{32}(C_2H_5O)_6O_{10}$. *D.* Aus Kosin und Essigsäureanhydrid (F., B.).

54. Lactucerin $C_{20}H_{32}O_2$. *V.* Das Lactucerin aus (deutschem) *Lactucarium* (dem eingetrockneten Milchsafte aus den Stengeln von *Lactuca virosa*) (THIEME, LUDWIG, *J.* 1847/48, 824) besteht aus den Essigsäureestern von α - und β -Lactuceryl (siehe Bd. II, S. 1067) (HESSE, *A.* 234, 243).

Lactucerin, Lactucon $C_{28}H_{44}O_2$ (?). Findet sich nach LENOIR (*A.* 60, 83) und KASSNER (*A.* 238, 220) im deutschen *Lactucarium*. Man wäscht dasselbe mit Benzol und kocht es dann wiederholt mit Alkohol aus. Die aus dem Alkohol sich ausscheidenden Krystalle löst man in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Kalilauge, vermischt

hierauf die filtrirte, ätherische Lösung mit Weingeist und fällt durch Zusatz von Wasser (K.). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 210°. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Lactucol $C_{13}H_{20}O$. Rechtsdrehend.

Lactucol $C_{13}H_{20}O$. *B.* Beim Schmelzen von Lactucerin mit Kali (KASSNER, *A.* 238, 224). $C_{28}H_{44}O_2 + 2H_2O = 2C_{13}H_{20}O + C_2H_4O_2 + H_4$. — Nadeln. Schmelzp.: 160 bis 162°. Rechtsdrehend.

Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = C_2H_8O_2 \cdot C_{13}H_{19}$. *B.* Aus Lactucol und Essigsäureanhydrid (KASSNER). — Krystalle. Schmelzp.: 198—200°. Rechtsdrehend. Ziemlich löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und CS_2 .

Gallactuon $C_{14}H_{24}O$. *V.* Im französischen Lactucarium aus *Lactuca altissima* (FRANCHIMONT, *B.* 12, 10). — *D.* Französisches Lactucarium wird nacheinander mit Wasser, verdünntem Alkohol und Alkohol von 90% ausgezogen. In den letzteren geht das Gallactuon über und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (FRANCHIMONT). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 296°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Ligroin. Lässt sich im Kohlensäurestrome größtentheils unzersetzt sublimiren. Geschmacklos; nicht giftig. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Essigsäureanhydrid wirkt selbst bei 200° nicht ein. Liefert, beim Behandeln mit P_2S_5 , einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$.

Lactucin. *V.* Im Lactucarium von *Lactuca sativa* (AUBERGIER, *Berz. Jahresh.* 24, 522) und besonders von *L. altissima* (AUBERGIER, *A.* 44, 299; vgl. WALZ, *A.* 32, 85). — *D.* Man rührt Lactucarium mit $1\frac{1}{2}$ Thln. heissen Wassers an, filtrirt nach vier Tagen ab, behandelt den Rückstand nochmals mit kaltem Wasser und kocht ihn dann fünfmal mit erneuten Wassermengen aus. Die wässrigen Auszüge werden auf die Hälfte des Volumens verdampft, die beim Stehen sich ausscheidende terpenartige Masse in heissem Wasser gelöst und heifs mit Bleiessig gefällt. Man entbleit das Filtrat durch H_2S , dampft ein und reinigt das ausgeschiedene Lactucin durch Umkrystallisiren aus Weingeist (LÜNWIG, KROMAYER, *J.* 1862, 493). — Perlmutterglänzende Blättchen oder rhombische Tafeln (KROMAYER, *J.* 1861, 744). Schmeckt rein bitter. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und Wasser. Nicht flüchtig.

55. Laserpitin $C_{24}H_{36}O_7$. *V.* In der Wurzel von *Laserpitium latifolium* (FELDMANN, *A.* 135, 236). — *D.* Die trockene Wurzel wird zweimal mit dem doppelten Gewicht Alkohol (von 80%) bei 60° ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und vom Rückstande die harzige, obere Schicht abgessogen. Dieselbe scheidet nach mehrtägigem Stehen Laserpitin ab, das man mit schwachem Weingeist wäscht, dann in Alkohol löst und mit alkoholischem Bleiacetat fällt. Es werden hierdurch harzige Beimengungen entfernt. — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 114°. Sublimirt unzersetzt. Geruch- und geschmacklos. 1 Thl. Laserpitin löst sich bei 17,5° in 3,59 Thln. Aether; in 8,99 Thln. absolutem Alkohol; in 12,34 Thln. CS_2 ; in 21,73 Thln. Alkohol (von 85%); sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Verdünnte Mineralsäuren wirken nicht ein. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, in Laserol und Angelikasäure. $C_{24}H_{36}O_7 + H_2O = C_{14}H_{22}O_4 + 2C_5H_8O_2$.

KÜLZ (*J.* 1883, 1361) giebt dem Laserpitin die Formel $C_{15}H_{22}O_4$. Er stellt es dar durch Ausziehen der Wurzel von *Laserpitium latifolium* mit Ligroin. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 118°. Durch concentrirte Kalilauge oder Vitriolöl wird Angelikasäure abgespalten; beim Schmelzen mit Kali entsteht Methylcrotonsäure. Brom liefert das Derivat $C_{30}H_{39}Br_5O_5$. Concentrirte Salpetersäure erzeugt ein Dinitroderivat. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen CO_2 , HCN und Oxalsäure.

Acetat $C_{16}H_{22}O_4 \cdot C_2H_4O_2$. Feine, seideglänzende Nadeln oder Prismen (KÜLZ). Verliert an der Luft einen Theil der Säure.

Acetylaserpitin $C_{17}H_{24}O_5 = C_{15}H_{21}O_4 \cdot C_2H_4O$. *B.* Aus Laserpitin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KÜLZ, *J.* 1883, 1361). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 113°. Unlöslich in Wasser.

Dinitrolaserpitin $C_{15}H_{20}N_2O_8 + H_2O = C_{15}H_{20}(NO_2)_2O_4 + H_2O$. *B.* Beim Lösen von Laserpitin in gekühlter Salpetersäure (KÜLZ, *J.* 1883, 1361). — Amorph. Schmelzp.: 100—115°.

Laserol $C_{14}H_{22}O_4$. *B.* Siehe Laserpitin. — Bräunliche, harzige Masse, die bei längerem Stehen krystallinisch wird (FELDMANN). Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

56. Laurin, Lorbeercampher $C_{22}H_{30}O_8$. *V.* In den Lorbeeren (BONASTRE, *Berz. Jahresb.* 5, 263; DELFFS, *A.* 88, 354). MARSSON (*A.* 41, 329) fand kein Laurin in den Lorbeeren, und ist daher das Vorkommen desselben vielleicht vom Alter u. s. w. der Lorbeeren abhängig. — *D.* Die entschälten und zerstoßenen Lorbeeren werden zweibis dreimal mit Alkohol (von 85–90 %) ausgekocht und die Auszüge heiß filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt Laurostearin aus, und das Filtrat von diesem giebt bei freiwilligem Verdunsten Laurin, das man abpresst und aus Alkohol umkrystallisirt (DELFFS). — Prismatische Krystalle. Geschmack- und geruchlos. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Weingeist. Indifferent.

57. Leucodrin $C_{18}H_{20}O_9$. *V.* In den Blättern von *Leucodendron concinuum* (Capland) (MERCK, *Privatmittl.*; HESSE, *A.* 290, 315). Wird den Blättern durch Aether entzogen. — Prismen. Schmelzp.: 212°. In alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -15,45^\circ$. Schmeckt intensiv bitter. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, leicht in heißem Wasser.

Triacetylderivat $C_{24}H_{26}O_{12} = C_{18}H_{17}O_9(C_2H_3O)_3$. Nadeln. Schmelzp.: 188–190° (MERCK). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

58. Ligustron. *V.* In der Rinde von *Ligustrum vulgare* (REINSCH, *J.* 1847/48, 787). *D.* Die Rinde wird mit heißem Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat, nach dem Behandeln mit H_2S , zum Syrup verdunstet. Durch Kohle entzieht man dem Syrup Ligustropikrin und dann, durch Aether, Ligustron (KROMAYER, *Gm.* 7, 1095). — Nadeln. Schmilzt etwas über 100° und destillirt bei 260–280°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

59. Limettin $C_{11}H_{10}O_4 = (CH_3O)_2C_6H_3C_3HO_2$. *V.* Scheidet sich aus beim Stehen des ätherischen Oeles von *Citrus limetta* (TILDEN, BECK, *Soc.* 57, 323; TILDEN, *Soc.* 61, 345). — Kleine Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147,5°. Destillirt theilweise unzerlegt bei 200°. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig. Die verd. Lösungen fluoresciren violett. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht ein Körper $C_{11}H_{12}O_5$. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und den Körper $C_9H_8O_3$. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phloroglucin und Essigsäure.

Trichlorlimettin $C_{11}H_7Cl_3O_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsäure Lösung von Limettin (TILDEN, *Soc.* 61, 348). — Seideglänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 188,5°.

Dibromlimettin $C_{11}H_5Br_2O_4$. Schuppen oder Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 257° unter Zersetzung (T., *Soc.* 57, 324; 61, 348). Liefert, beim Chloriren, bei 202° schmelzendes Chlordibromlimettin $C_{11}H_7ClBr_2O_4$.

Nitrolimettin $C_{11}H_9(NO_2)O_4$. *B.* Beim Erwärmen von Limettin mit einem Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 8 Vol. Wasser (T., *Soc.* 61, 350). — Kleine, gelbe Prismen (aus Holzgeist).

Verbindung $C_9H_6O_6$ (?). *B.* Beim Kochen von Limettin mit konc. Kalilauge (TILDEN, BECK, *Soc.* 57, 325). Man fällt durch HCl . — Schmelzp.: 147°.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_6$. *V.* Scheidet sich aus beim Stehen von Citronenöl (TILDEN, BECK, *Soc.* 57, 326). — Gelbe glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115–116°.

60. Limonin $C_{25}H_{26}O_7$. *V.* In den Apfelsinen- und Citronenkernen (BERNAYS, *A.* 40, 317; SCHMIDT, *A.* 51, 338). — *D.* Die zerschlagenen Kerne werden mit kaltem Wasser ausgezogen und die alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 275° (PATERNO, OGLIALORO, *B.* 12, 685). Sehr schwer löslich in Wasser, Aether und Ammoniak, etwas leichter in Mineralsäuren, viel leichter in Alkohol und Essigsäure, am leichtesten in Kalilauge und daraus durch Säuren unverändert fällbar. Schmeckt bitter. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Wird nicht durch Metallsalze, wohl aber durch Pikrinsäure gefällt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Zerlegt nicht $BaCO_3$ (SCHMIDT), bildet aber mit Aetzbaryt eine Verbindung, welche nicht durch CO_2 zerlegt wird (P., O.).

61. Linin. *V.* In *Linum catharticum* (SCHRÖDER, *J.* 1860, 546; vgl. PAGENSTECHE, *Berz. Jahresb.* 21, 389; 23, 504; 24, 528). — *D.* Die Pflanze wird mit verdünnter Kalkmilch digerirt, die Lösung mit HCl gefällt, das Ganze mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. — Seideglänzende Kryställchen. Sehr wenig löslich in Wasser,

sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in Essigsäure und CHCl_3 . Schmeckt intensiv bitter.

62. Lycostearon $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_5$. *V.* Findet sich, neben Lycopodienbitter und Lycocresin, in Lycopodium Chamacyparissus (KAMP, A. 100, 300). — *D.* Das Kraut wird mit Alkohol ausgezogen, der meiste Alkohol verdunstet, die ausgeschiedene Masse erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und hierauf wiederholt in kochendem Alkohol gelöst. — Amorphe, stärkemehlartige Masse. Geschmacklos. Fängt bei $75-76^\circ$ zu schmelzen an und ist bei 100° geschmolzen. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in kochendem und scheidet sich beim Erkalten gallertartig ab. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Alkalien.

Lycocresin $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Lycostearons (KAMP). — Mikroskopische Nadeln und Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170° . Äußerst wenig löslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kalten Alkalien. Beim Erhitzen mit Alkalien tritt Zersetzung ein.

Lycopodienbitter. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Schmeckt äußerst bitter. Färbt sich mit Jodtinktur ponceauroth; in concentrirten Lösungen entsteht ein bräunlichrother, flockiger Niederschlag. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und ist daher wahrscheinlich ein Glykosid.

63. Mangostin $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$. *V.* In den Fruchtschalen von *Garcinia mangostana* (Ostindien) (SCHMID, A. 93, 83). — *D.* Die Fruchtschalen werden erst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgekocht. Aus den alkoholischen Auszügen scheidet sich, beim Stehen, Mangostin ab, das man in heißem Alkohol löst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Dann scheidet sich zunächst ein Harz und später Mangostin ab. — Dünne, goldgelbe Blättchen. Geschmacklos. Schmelzp.: 190° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrün-schwarze Färbung. Löslich in Alkalien. Reducirt die Lösungen edler Metalle. Wird von concentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Wird nur durch Bleiessig gefällt; versetzt man eine alkoholische Mangostinlösung mit alkoholischem Bleiacetat und etwas NH_3 , so entsteht ein gelber, gelatinöser Niederschlag $5\text{PO}_4\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

64. Marrubiin. *V.* In *Marrubium vulgare* (KROMAYER, J. 1861, 747). — *D.* Man erschöpft das Kraut dreimal mit heißem Wasser, behandelt die zum Syrup verdampften Auszüge wiederholt mit Alkohol und schüttelt die alkoholische Lösung, nach Zusatz von viel NaCl , mit $\frac{1}{3}$ Volumen Aether, der bei freiwilligem Verdunsten das Marrubiin hinterlässt (HARMS, J. 1863, 593). — Große Tafeln (aus Aether), Nadeln (aus Alkohol). Scheidet sich, aus heißen Lösungen, zum Theil amorph ab; durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösungen geht das amorphe Marrubiin aber wieder in den krystallinischen Zustand über. Schmelzp.: 160° (K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien nicht verändert. Wird von Metallsalzen nicht gefällt.

65. Masopin $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$. *V.* Im Harze eines in Mexiko Dschilte genannten Baumes (GENTH, A. 46, 124). Wird dem Harze durch absoluten Alkohol entzogen. — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 155° . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert, bei der trockenen Destillation, ein Terpen (?) und eine krystallisirte Säure.

66. Moradin $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (oder $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8$?). *V.* In einer falschen Chinarinde von *Pogonopus febrifugus Benth.-Hook.* („China morada“) von Bolivia (ARATA, CANZONERI, G. 18, 409). — *D.* Man zieht die Rinde mit wässrigem Alkohol aus, fällt die Lösung durch alkoholische Bleizuckerlösung, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft ein. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $201-202^\circ$. 1 Thl. Moradin löst sich bei 18° in 1640 Thln. Wasser, in 106 Thln. Alkohol, in 728 Thln. Aether, in 268 Thln. CHCl_3 , in 478 Thln. Benzol, in 146 Thln. Essigsäure. Die Lösungen, namentlich die alkoholischen, fluoresciren blau. Die wässrige Lösung wird durch FeCl_3 grün gefärbt. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung. Bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entstehen Chinon und Oxalsäure. Die wässrige Lösung von Moradin wird durch einen Tropfen KMnO_4 violett gefärbt und fluorescirt blau; die Färbung verschwindet nicht nach dem Zusatz von Vitriolöl.

67. Morrenol $C_{14}H_{22}O$ oder $C_{15}H_{24}O$. *V.* Im Milchsaft der Früchte von *Morrenia brachystephana* *Grieseb.* (ARATA, GELZER, *B.* 24, 1852). — Krystallinisch. Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Ligroin.

68. Myristicin $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2O_2 \cdot C_6H_5(OCH_3) \cdot C_4H_7$. *V.* Im Muskatblüthenöl (SEMMLER, *B.* 23, 1806). — *D.* Man destillirt die oberhalb 114° bei 10 mm siedenden Theile des Oels über Natrium (S.). — Krystallmasse. Schmelzp.: 30,2°. Siedep.: 142–149° bei 10 mm. Spec. Gew. = 1,1501 bei 25°. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Benzol. Wird von Natrium nicht angegriffen. $KMnO_4$ erzeugt Myristicinaldehyd $C_9H_{18}O_4$ und Myristicinsäure.

Myristeindibromid $C_{12}H_{14}Br_2O_3$. Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 105° (SEMMLER, *B.* 23, 1809).

69. Myroxocarpin $C_{24}H_{34}O_3$. *V.* Im weissen Perubalsam (STENHOUSE, *A.* 77, 306). — *D.* Man digerirt den Balsam mit Alkohol, lässt die alkoholische Lösung 12 Stunden stehen und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol. — Lange, breite, dünne, rhombische Prismen. Schmelzp.: 115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Aether. Sublimirt unter starker Zersetzung und Bildung von Essigsäure und Harz. Sehr beständig; wird von Säuren und Alkalien wenig angegriffen. Concentrirte Salpetersäure erzeugt allmählich Oxalsäure.

70. Oenocarpol $C_{26}H_{42}O_3 + H_2O = C_{26}H_{39}(OH)_3 + H_2O$. *V.* Findet sich, an Palmitinsäure gebunden, in den Traubenschalen (ETARD, *B.* 25 [2] 215). Man extrahirt die Schalen durch CS_2 und verseift den in den CS_2 übergegangenen Palmitinsäureester. — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 304°. $[\alpha]_D = +60,8^\circ$. Destillirt bei 405°, dabei in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{36}$ zerfallend. Bei der Oxydation durch CrO_3 entsteht eine amorphe Säure $C_{26}H_{42}O_5$. — $K_2C_2H_4O_3 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. — $2C_{26}H_{42}O_3 \cdot 3PbO \cdot H_2O$. — $2C_{26}H_{42}O_3 \cdot 3Ag \cdot OH + 4H_2O$. — Das Acetylderivat schmilzt bei 215°.

71. Olivil $C_{14}H_{18}O_5 + H_2O$. *V.* Im Gummi des Olivenbaumes (PELLETIER, *A.* 6, 31; SOBRERO, *A.* 54, 67). — *D.* Man erschöpft das Gummi mit Aether und entzieht dem Rückstande das Olivil durch kochenden Alkohol. — Krystallisirt, aus absolutem Alkohol, wasserfrei; aus Wasser mit 1 Mol. H_2O . Verliert im Vakuum $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . Schmelzp.: 118–120°; die erstarrte Masse schmilzt wieder bei 70°; krystallisirt man sie aber aus Alkohol um, so nimmt sie wieder den Schmelzpunkt 118–120° an (S.). Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, leicht in Alkalien. Liefert bei der Destillation Eugenol. Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen; mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Reducirt sehr leicht Kupfer- und Silbersalze. Beim Erwärmen im Salzsäurestrom oder beim Uebergießen mit Vitriolöl entsteht ein rother, amorpher Körper (Olivirutin), der in Alkalien löslich ist. Beim Erhitzen mit 25 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) entstehen Methyljodid, Aethyljodid und eine schwarze, amorphe Substanz (AMATO, *B.* 11, 1251). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Vanillin oxydirt.

72. Onocerin $C_{12}H_{20}O$. *V.* In der Wurzel von *Ononis spinosa* (HLASIWETZ, *J.* 1855, 717). — *D.* Man verdampft das alkoholische Dekokt der Wurzel zum dünnen Syrup und krystallisirt die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um. — Verfilzte Krystallhärechen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in kochendem Alkohol. Wird von Alkalien und Säuren nicht verändert. Durch Chlor entsteht

Dichloronocerin $C_{12}H_{18}Cl_2O$, ein in Wasser und Alkohol unlösliches, in Aether leicht lösliches Harz (H.).

73. Ophioxilin $C_{16}H_{12}O_6$ (?). *V.* In der Wurzel von *Ophioxylon serpentinum* (Indien) (BETTINK, *R.* 8, 319). — *D.* Man zieht die Wurzel mit Chloroform aus, verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Wasser und dann wiederholt aus Alkohol um. — Nadelförmige Krystalle des quadratischen Systems. Schmelzp.: 71,8°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 3280 Thln. Wasser, in 21 Thln. kalten, absol. Alkohols. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löst sich in Alkalien und in kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe.

74. Ostruthin $C_{18}H_{20}O_3$. *V.* In der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* (GORUP, *A.* 183, 321; JASSOY, *Privatmitth.*). — *D.* Ein- bis zweijährige Imperatoriawurzel wird mit

Alkohol von 85—90 % bei 50—60° digerirt; die alkoholischen Auszüge verdampft man zum Syrup und behandelt diesen mit einem Gemisch aus 5 Thln. Aether und 1 Thl. Ligroin. Die ätherische Lösung wird mit Ligroin versetzt, so lange noch Harz ausfällt, und dann die Lösung an der Luft verdunstet. Das ausgeschiedene Ostruthin wird noch einmal mit Aether und Ligroin gereinigt und dann aus Aether umkrystallisirt. Ausbeute: 0,6 %. — Triklüne Krystalle. Schmelzp.: 118—119°. Fast geschmacklos. Kaum löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in wässrigem Alkohol fluorescirt blau. Inaktiv. Löst sich in kalihaltigem Wasser mit gelber Farbe und stark blauer Fluorescenz; wird aus dieser Lösung durch CO₂ gefällt. Wird von Metallsalzen nicht gefällt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Verbindet sich mit Salzsäure. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Styphninsäure, Chlor und Brom wirken substituierend. Beim Schmelzen mit Kali werden Resorcin, Essigsäure und wenig Buttersäure gebildet. — C₁₈H₂₀O₃·2HCl. *D.* Man leitet bei 0° trockenes Salzsäuregas in eine alkoholische Ostruthinlösung. — Krystalle. Sehr unbeständig. — Die Verbindung mit HBr bildet kugelige Aggregate und ist viel zersetzbarer, als die salzsaure Verbindung. — HJ scheidet mit Ostruthin sofort Jod ab.

Acetylostruthin C₂₀H₂₂O₄ = C₁₈H₁₉O₃·C₂H₃O. *D.* Aus Ostruthin und Essigsäureanhydrid (GORUP; JASSOY). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 81°. Unlöslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol; in jedem Verhältniss löslich in Aether, Benzol und CHCl₃.

Propionylostruthin C₂₁H₂₄O₄ = C₁₈H₁₉O₃·C₃H₅O. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100° (JASSOY).

Isobutyrylostruthin C₂₂H₂₆O₄ = C₁₈H₁₉O₃·C₄H₇O. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81° (JASSOY).

Benzoylostruthin C₂₅H₂₄O₄ = C₁₈H₁₉O₃·C₇H₅O. Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 93° (JASSOY).

Tribromostruthin C₁₈H₁₅Br₃O₃ (?). *B.* Aus Ostruthin, gelöst in CHCl₃, und Brom (JASSOY; vgl. GORUP). — Glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 168°.

75. Otobit C₂₄H₂₆O₅. *V.* In der Otoba, dem Fette aus den Früchten von Myristica Otoba (URICOECHEA, *A.* 91, 370). Scheidet sich mit der Myristinsäure ab, beim Darstellen dieser Säure aus dem Otobafett und wird von der Säure durch Alkohol getrennt, in welchem es viel weniger löslich ist als Myristinsäure. — Grofse, glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 133°. Geschmacklos. Unlöslich in Wasser.

76. Oxycannabin C₂₀H₂₀N₂O₇. *B.* Durch Behandeln des Extractes von Cannabis indica erst mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,32 und dann vom spec. Gew. = 1,42 (BOLAS, FRANCIS, *Z.* 1870, 86; *J.* 1871, 786). — Lange, flache Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 175—176°. Sublimirt in langen, asbestähnlichen Nadeln. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, löslich in Benzol und CHCl₃, unlöslich in Aether und CS₂. Wird von Alkalien nicht verändert. Löst sich unzersetzt in Salpetersäure.

77. Pachymose C₁₀H₂₄O₁₄. *V.* In Pachyma pinctorum, einem chinesischen Schwamme (CHAMPION, *J.* 1872, 789). In Pachyma Cocas (WINTERSTEIN, *B.* 28, 776). — *D.* Man behandelt den fein gemahlenen und mit verd. NH₃ gewaschenen Pilz längere Zeit mit Natronlauge (von 6 %), filtrirt, und fällt den filtrirten Auszug durch CO₂ (oder verd. HCl). — Amorph. Unlöslich in Wasser und kalten, verd. Säuren. Wird durch Vitriolöl und Jod gelb gefärbt. Beim Kochen mit verd. H₂SO₄ entsteht Traubenzucker. Die Lösung in Kalilauge giebt mit Kalk- und Bleisalzen unlösliche Verbindungen. Reducirt, nach dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, alkalische Kupferlösung und ist daher vielleicht ein Glykosid.

78. Panaquilon C₂₀H₂₂O₁₅. *V.* In der amerikanischen Ginsangwurzel (von Panax quinquefolius (GARRIGUES, *A.* 90, 231). — *D.* Man erhitzt den kaltbereiteten, wässrigen Auszug der Wurzel, filtrirt, dunstet das Filtrat stark ein und fällt es mit Glaubersalz. Der Niederschlag wird in absolutem Alkohol gelöst. — Amorphes, gelbes Pulver. Schmeckt bittersüfs. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird nicht durch Metallsalze, wohl aber durch Tannin gefällt. Löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe; aus der Lösung wird, durch, Wasser Panakon gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salz- oder Salpetersäure, in CO₂ und Panakon. C₂₀H₄₂O₁₅ = CO₂ + C₁₉H₃₀O₇ + 6H₂O.

Panakon $C_9H_{30}O_7$ (?). *B.* Siehe Panaquilon. — Mikroskopisches Krystallpulver (GARRIGUES). Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Giebt mit heifser, konzentrierter Salpetersäure Oxalsäure.

79. Paracotoïn $C_{12}H_8O_4 = CH_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} C_6H_3 \begin{matrix} \diagup C:CH:CH \\ \diagdown O:CO:CH \end{matrix}$. *D.* Paracotorinde wird mit

Aether ausgezogen und der Aether verdunstet. Die auskrystallisirte Masse wird abgepresst und in heifsem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisirt zunächst Paracotoïn (JOBST, HESSE, *A.* 199, 31; CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 195). — Blassgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 152°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton und kochendem Alkohol, schwer in Benzol und Essigsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° wird etwas Protokatechusäure gebildet. Löst sich unzersetzt in warmem Ammoniak, geht aber beim Erwärmen mit Kalilauge in Paracotoïnsäure über. Beim Schmelzen von Paracotoïn mit Kali erhält man Piperonylsäure. Bildet mit HBr ein unbeständiges Additionsprodukt. Brom und konc. HNO_3 wirken substituierend. Mit $KHO + CH_3J$ entsteht ein Dimethylderivat. Liefert, mit Anilin, das Anilid $C_{24}H_{22}N_2O_4$ und mit Phenylhydrazin das Derivat $C_{24}H_{22}N_4O_8$.

Bromparacotoïn $C_{14}H_7BrO_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Paracotoïn in $CHCl_3$ mit Brom (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 199). — Diamantglänzende, dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Entwickelt, mit Alkalien, Acetylpiiperon.

Nitroparacotoïn $C_{12}H_7(NO_2)_4O_4$. *B.* Bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 g Paracotoïn mit 10 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,42) (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 198). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Aceton.

Dimethylparacotoïn $C_{14}H_{12}O_4$. *B.* Aus 10 g Paracotoïn, gelöst in 75 ccm Holzgeist, 15 g KHO und 15 g CH_3J (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 203). — Monokline (NEORI, *G.* 23 [2] 204), gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Nimmt direkt Brom und HBr auf. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht ein bei 38,5° schmelzendes Keton $C_{10}H_{10}O_3$.

Paracotoïnanilid $C_{24}H_{22}N_2O_4 = C_{12}H_8O_4 \cdot 2C_6H_5NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Paracotoïn mit Anilin (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 201). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 162°.

Paracotoïnphenylhydrazid $C_{24}H_{22}N_4O_8 = C_{12}H_8O_4(N_2H_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Paracotoïn mit Phenylhydrazin (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 200). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°.

Paracotoïnsäure $C_{12}H_{10}O_5$. *D.* Man erwärmt Paracotoïn mit Kalilauge, schüttelt die Lösung mit Aether und fällt dann mit HCl . Der Niederschlag wird in NH_3 gelöst und mit HCl gefällt (JOBST, HESSE, *A.* 199, 38). — Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzpunkt: 108°. Zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen auf 100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind amorph. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 110°) und $Ba.\bar{A}_2$ sind gelbe, amorphe Niederschläge, die sich ziemlich gut in reinem Wasser lösen. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 110°). Gelber, amorpher Niederschlag.

80. Parmelin $C_{16}H_{16}O_7$. *V.* In *Parmelia perlata* (HESSE, *A.* 284, 174). — *D.* Man extrahirt mit $CHCl_3$, verdampft den Auszug und wäscht den abgepressten Rückstand mit wenig lauwarmen Weingeist, dann mit Aceton, und schließlicly mit $KHCO_3$. — Kleine Oktaëder (aus Eisessig), Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Aether, kochendem Alkohol und Ligroïn. Löslich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelbraunroth gefärbt.

81. Peucedanin, Imperatorin $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.O.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$ (?). *V.* In der Wurzel von *Peucedanum officinale* (SCHLATER, *A.* 5, 201; BOTHE, *J.* 1849, 475) und von *Imperatoria Ostruthium* (WACKENRODER, WAGNER, *J.* 1854, 638). — *D.* 1 Thl. der zerkleinerten Wurzel von *Peucedanum officinale* wird sechs Tage lang mit 3 Thln. Alkohol (von 90 %) in gelinder Wärme digerirt und die alkoholische Lösung verdunstet. Das ausgeschiedene Peucedanin wird in Aether gelöst, die Lösung mit Ligroïn versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet (HEUT, *A.* 176, 71). — Kleine, sechsseitige, rhombische Prismen. Schmelzp.: 76° (HEUT); schmilzt bei 81—82° und, nach dem Erstarrten, wieder bei 74—75° (HLASIVETZ, WEIDEL, *A.* 174, 69). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sehr leicht in CS_2 und $CHCl_3$, weniger leicht in heifsem Eisessig, löslich in Aether. Geschmacklos. Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Nitropeucedanin, Oxalsäure und Styphninsäure. Zerfällt, beim

Erhitzen mit Salzsäure, sehr leicht in Oroselon $C_{14}H_{12}O_4$ und Methylchlorid. $C_{16}H_{16}O_4 + 2HCl = C_{14}H_{12}O_4 + 2CH_3Cl$. Auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Oroselon abgespalten. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Ameisensäure und Oroselon; beim Schmelzen mit Kali wird wenig Resorcin gebildet.

Nitropeucedanin $C_{16}H_{15}NO_6$. *D.* Man lässt Peucedanin mit wenig Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) 12 Stunden lang kalt stehen und trägt dann das Gemenge allmählich in erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,21) ein, bis jedesmal völlige Lösung erfolgt (HEUT; BOTHE). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 100° . Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitropeucedaninamid $C_{16}H_{16}N_2O_6$. *B.* Beim Erwärmen von Nitropeucedanin in einem Strome Ammoniakgas auf 100° (BOTHE). — Glänzende, rhombische Prismen (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, löslich in Aether. Zerfällt mit Säuren in NH_3 und Nitropeucedanin.

Das von BOTHE in der Peucedanumwurzel aufgefundene **Oxypeucedanin** $C_{14}H_{22}O_7$ ist nach HLASIWETZ und WEIDEL ein Gemenge von Peucedanin und Oroselon. — HEUT will in der Wurzel von Imperatoria Ostruthium Oxypeucedanin aufgefunden haben, identisch mit dem von BOTHE.

82. Physalin $C_{14}H_{16}O_5$. *V.* In den Blättern von Physalis Alkekengi (DESSAIGNES, CHAUTARD, *J.* 1852, 670). — *D.* Man zieht die Blätter mit Wasser aus und schüttelt den wässrigen Auszug mit Chloroform, welches das Physalin auflöst. Es wird in Aether gelöst und mit Wasser niedergeschlagen. — Gelbliche, amorphe Masse. Erweicht gegen 180° und kommt bei 190° in teigiges Schmelzen. Schmeckt bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in siedendem, wenig in Aether, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und Ammoniak. — Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat und NH_3 einen gelblich-flockigen Niederschlag $Pb(C_{14}H_{16}O_5)_2 \cdot 2PbO$.

83. Physcion, Physciasäure $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2 \cdot C_{15}H_7O_2 \cdot OCH_3$. *V.* In *Parmelia parietina* Ach. (HESSE, *A.* 284, 180). Man extrahirt die Flechte mit Aether (spec. Gew. = 0,728), verdampft den Auszug, kocht den Rückstand mehrfach mit Ligroin auf und filtrirt heiß. Das Ungelöste wird zweimal mit Sodalösung ausgekocht und der Rückstand zweimal aus Eisessig umkrystallisirt. — Glänzende, ziegelrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelztp.: 207° . Löslich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe. Löslich in Kalilauge mit dunkelkirschrother Farbe, unter Bildung eines dunkelblauen Niederschlags. Liefert, mit HNO_3 , Mono- und Dinitrophyscion. Beim Kochen mit HJ entstehen Protophyscion $C_{15}H_{10}O_5$ und CH_3J . Beim Kochen mit Soda entstehen Physcinan $C_{10}H_{12}O_4$ und Physciol $C_7H_8O_3$. Beim Schmelzen mit KOH entsteht Physciasäure $C_{16}H_8O_4$. Liefert, mit Zinkstaub (+ Eisessig) Physcihydrion. — $C_{16}H_{12}O_5 \cdot KOH$. *B.* Beim Auflösen der Verbindung $C_{16}H_{12}O_5 \cdot 2KOH$ in heißem Alkohol (H.). — Purpurne Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich rasch an der Luft. $BaCl_2$ erzeugt einen braunen, amorphen Niederschlag. — $C_{16}H_{12}O_5 \cdot 2KOH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von (1 Mol.) Physcion, gelöst in Alkohol, mit (2 Mol.) KOH (H.). — Blauvioletter, amorpher Niederschlag. Wird durch Wasser zerlegt.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_7 = C_{15}H_7O_2(OCH_3)(OC_2H_3O)_2$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 183° (HESSE). Kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer in kochendem.

Monobenzoylderivat $C_{23}H_{16}O_6 = CH_3O \cdot C_{15}H_7O_2(OH) \cdot OC_7H_5O$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf 85° von (1 g) Physcion mit (5 g) Benzoylchlorid (HESSE). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelztp.: 171° . Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{20}O_7 = C_{15}H_7O_2(OCH_3)(OC_7H_5O)_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von (1 Thl.) Physcion mit (5 Thln.) Benzoylchlorid (HESSE). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Wenig löslich in kaltem Eisessig und heißem Alkohol.

Nitrophyscion $C_{16}H_{11}NO_7 = C_{16}H_{11}O_5 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Erwärmen von Physcion mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,38) (HESSE). Man fällt die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und löst den, mit wenig Wasser gewaschenen, Niederschlag in heißem Eisessig. Auf Zusatz von wenig heißem Wasser krystallisirt zunächst das Mononitroderivat. — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt gegen 210° . Löslich in Alkalien mit kirschrother Farbe.

Dinitrophyscion $C_{16}H_{10}N_2O_9 = C_{10}H_{10}O_5(NO_2)_2$. *B.* Siehe das Mononitroderivat (HESSE). — Krystallinisch. Schmelztp.: 96° . Leicht löslich in starkem Alkohol und Eisessig, wenig in Aether. Löslich in NH_3 mit purpurvioletter Farbe.

Protophyscion $C_{15}H_{10}O_5$. *B.* Beim Kochen von Physcion mit HJ (spec. Gew. = 1,7) (HESSE, *A.* 284, 185). — Glänzende, bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelztp.:

198°. Ziemlich leicht löslich in Aether. Löslich in Kalilauge (und NH_3) mit dunkelkirschrother Farbe.

Physconsäure $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6$. *B.* Beim Erhitzen von 2 g Physcion mit 8 g KOH und 4 g Wasser (HESSE, *A.* 284, 186). — Bläulich-schwarzes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w.

Physcihydron $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4 = (\text{OH})_2 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_9\text{O} \cdot \text{OCH}_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in die kochende Lösung von Physcion in Eisessig (HESSE, *A.* 284, 187; 286, 376). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 180–182°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Liefert, mit HJ, Protophyscihydron $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Protophyscihydron $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$. *B.* Aus Physcihydron und rauch. HJ (HESSE, *A.* 284, 188; 286, 376). — Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin.

Physcianin $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{OCH}_3$. *B.* Entsteht neben Physciol, beim Kochen von Physcion mit Soda (HESSE, *A.* 284, 188). Man übersättigt mit HCl, extrahirt mit Aether, verdampft den Auszug und behandelt den Rückstand, in der Wärme, mit Kalkmilch. Die filtrirte Lösung wird mit HCl übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und der Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in Eisessig und versetzt mit heißem Wasser bis zu beginnender Trübung. Es krystallisiren dann Physcianin und Physciol, die man durch Auslesen trennt. — Prismen (aus verd. Eisessig). Schmelzp.: 143°. Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Die alkoholische Lösung wird durch wenig FeCl_3 blauviolett, durch Chlorkalklösung blutroth gefärbt.

Physciol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$. *B.* Siehe Physcianin (HESSE, *A.* 284, 190). — Nadeln. Schmelzpunkt: 107°. Leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Eisessig und Alkohol. Wird durch wenig FeCl_3 grünlich-schwarz gefärbt.

84. Physodin $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_7$ (?). *V.* In der Flechte *Parmelia physodes* (GERDING, *J.* 1856, 686). — Krystallinisch. Geht, beim Behandeln mit Vitriolöl oder durch Erwärmen auf 125°, in rothes Physodein $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$ über.

85. Phytolaccatoxin $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$. *V.* In den Wurzeln von *Phytolacca acinosa* var. *esculenta* (Japan) (NAGAI, *B.* 24 [2] 648). — Pulver. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

86. Pikrolichenin $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$. *V.* In der Flechte *Variolaria amara* (ALMS, *A.* 1, 61; VOGEL, *J.* 1857, 515). — *D.* Man zieht die Flechte rasch mit Alkohol, bei gelinder Wärme, aus, verdunstet das alkoholische Extrakt und krystallisirt das nach einiger Zeit ausgeschiedene Pikrolichenin aus Alkohol um. — Kleine, glänzende, rhombische Pyramiden. Spec. Gew. = 1,176. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 . Löslich in Alkalien, wenig in Pottasche. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft roth. Schmeckt intensiv bitter.

87. Pikrotoxin $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$. *V.* In den Kokkelskörnern (den Samenkörnern von *Menispermum cocculus*) (BOULLAY; PELLETIER, COUERBE, *A.* 10, 181), neben Pikrotin und Anamirtin (BARTH, KRETSCHY, *M.* 1, 98) (s. u.). — *D.* Die Kokkelskörner werden zweimal mit siedendem Alkohol ausgezogen, die alkoholischen Lösungen verdunstet, der Rückstand mit Wasser gekocht und die wässrige Lösung mit etwas Bleizucker gefällt. Das mit H_2S entbleite Filtrat wird eingedampft und das ausgeschiedene Pikrotoxin zunächst aus Wasser, dann aus Benzol und endlich wieder aus Wasser wiederholt umkrystallisirt (BARTH, *J.* 1863, 586; BARTH, KRETSCHY). — Durch wiederholtes sechsstündiges Aufkochen mit der 50fachen Menge Benzol lässt sich aus käuflichem Material das reine, in Benzol leichter lösliche Pikrotoxin ausziehen. Ungelöst bleibt Pikrotin (SCHMIDT, LÖWENHARDT, *B.* 14, 818). — Stark glänzende, rhombische Prismen. Schmelzp.: 201° (B., K.). Wird von Vitriolöl allmählich intensiv orangeroth gefärbt. Schmeckt ausnehmend bitter; sehr giftig. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich, beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung, in isomeres Pikrotoxin um. Beim Einleiten von HCl in eine siedende alkoholische Lösung entsteht ein klebriger Körper. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser oder Benzol, in Pikrotoxinin um. Zersetzt sich, in verdünnter Kalilauge gelöst, schon nach 2 Stunden völlig. Verhalten von Pikrotoxin gegen Salpeterschwefelsäure: BARTH, KRETSCHY, *M.* 2, 803.

Pikrotoxinin $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_{18}$. Nach PATERNO und OGLIALORO (*G.* 11, 41), SCHMIDT (*A.* 222, 322) sind Pikrotoxinin $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8$ und Pikrotin nur Spaltungsprodukte des in den Kokkels-

körnern vorkommenden Pikrotoxins. $C_{30}H_{34}O_{13} = C_{15}H_{16}O_6 + C_{15}H_{18}O_7$ (P., O., *G.* 11, 49). — Das „Pikrotoxin“ $C_{36}H_{40}O_{16}$ hält kein Krystallwasser. Schmelzp.: 199—200°. 1 Thl. Pikrotoxin löst sich bei 15° in 400 Thln. und bei 20° in 350 Thln. Wasser; 100 Thle. Benzol (Siedep.: 80°) lösen bei 21—22° 0,346 Thle. (SCHMIDT, *A.* 222, 317, 322). Wenig löslich in $CHCl_3$ und Aether; reichlich in Alkalien, kochendem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit Natronkalk und Zinkstaub entsteht Aceton (?). Schmeckt ausnehmend bitter. Sehr giftig. Verhält sich gegen Vitriolöl, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung wie oben bei Pikrotoxin angegeben. Zersetzt sich, schon beim Kochen mit Benzol, in Pikrotoxinin und Pikrotin. Noch rascher, und sogar schon in der Kälte, erfolgt die Spaltung durch Chloroform. Mit Acetylchlorid, in der Kälte, in Berührung entstehen Pikrotoxid und acetyliertes Pikrotin; beim Kochen mit Acetylchlorid wird kein Pikrotoxid gebildet, sondern ein bei 182—185° schmelzendes, fein krystallines Acetylderivat u. a. Körper (SCHMIDT, *A.* 222, 333). Liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einen bei 227° schmelzenden Körper $C_{19}H_{22}O_9$ (P., O., *G.* 11, 51). Auf dieselbe Weise entsteht aus Pikrotoxinin die bei 245° schmelzende Verbindung $C_{19}H_{20}O_8$, welche mit Brom ein bei 180° schmelzendes Produkt $C_{19}H_{20}O_8Br_2$ liefert (P., O.). Salzsäuregas, in eine ätherische Pikrotoxinlösung geleitet, liefert Pikrotoxid und Pikrotin. Mit Brom entstehen sofort Brompikrotoxinin und Pikrotin (SCH.). Beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit Kali werden Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Harze gebildet. Eine trockene Mischung von 1 Thl. Pikrotoxin und 3—4 Thln. KNO_3 wird mit Vitriolöl durchfeuchtet und dann mit starker Kalilauge übersättigt; Niederschlag und Lösung färben sich hierbei lebhaft rothgelb (LANGLEY, *J.* 1862, 628).

Nachweis von Pikrotoxin (im Bier): LANGLEY; SCHMIDT, *J.* 1862, 629; KÖHLER, *J.* 1868, 796 und 893; BLAS, *J.* 1872, 936; DEPAIRE, *J.* 1872, 946; PALM, *Fr.* 24, 556; 27, 99. Weil die chemischen Reaktionen auf Pikrotoxin unsicher sind, wird allgemein anempfohlen, mit dem durch Aether u. s. w. ausgezogenen Pikrotoxin physiologische Versuche anzustellen.

Pikrotoxid $C_{15}H_{16}O_6$. *B.* Beim Behandeln von Pikrotoxin mit Acetylchlorid oder beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Pikrotoxinlösung (PATERNO, OGLIALORO, *B.* 10, 83, 1100). — Krystallinisch. Schmilzt oberhalb 310°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Nach SCHMIDT (*A.* 222, 333) entsteht bei 10tägigem Stehen von 1 Thl. Pikrotoxin mit 5 Thln. Acetylchlorid, in der Kälte, Pikrotoxid, neben acetyliertem Pikrotin. Beide Produkte können durch Alkohol getrennt werden, in welchem Pikrotoxid viel weniger löslich ist. Pikrotoxid bildet feine Nadeln, die sich bei 210° bräunen und bei 225° schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Beim Einleiten von HCl in eine ätherische Pikrotoxinlösung entstehen Pikrotin und verschiedene andere Körper; darunter eine Verbindung von den Eigenschaften des Pikrotoxids von PATERNO und OGLIALORO, aber von anderer Zusammensetzung (SCH.).

Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Pikrotin, beim Kochen von Pikrotoxin mit Benzol oder $CHCl_3$ (BARTH, KRETSCHY) und bei der Einwirkung von HCl, Brom oder Acetylchlorid auf Pikrotoxin (SCHMIDT, *A.* 222, 340). — Krystallisirt, aus Wasser, mit H_2O in rhombischen Tafeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 200—201° (SCH.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0,138—0,148 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0,316—0,359 Thle. Leicht löslich in heissem Wasser, siedendem Benzol, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Färbt Vitriolöl orangeroth. Giebt mit KNO_3 , H_2SO_4 und KOH die LANGLEY'sche Reaction. Liefert, mit Benzoylchlorid, einen aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden Körper $(C_{15}H_{16}O_6)_2(C_7H_5O_2)_2O$ (?), der bei 237—238° schmilzt (SCH.). Pikrotoxinin ist sehr giftig.

Brompikrotoxinin $C_{15}H_{15}BrO_6$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Pikrotoxin oder Pikrotoxinin (PATERNO, OGLIALORO, *B.* 10, 1100; SCHMIDT, *A.* 222, 331, 341). — Starkglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250—255° (SCHM.). In Wasser fast unlöslich. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

Pikrotin $C_{25}H_{30}O_{12}$ oder $C_{15}H_{18}O_7$ (?). *V.* Findet sich in den Kockelskörnern in doppelt so großer Menge wie Pikrotoxin (BARTH, KRETSCHY). — *B.* Beim Kochen von Pikrotoxin mit $CHCl_3$ oder mit viel Benzol (PATERNO, OGLIALORO; SCHMIDT, *A.* 222, 344). Bei der Einwirkung von HCl auf eine ätherische Lösung von Pikrotoxin; bei der Einwirkung von Brom auf Pikrotoxin (SCHMIDT). — Krystallisirt mit $3\frac{1}{2}H_2O$ in rhombischen Krystallen; krystallisirt auch mit $2\frac{1}{2}H_2O$ und mit $5\frac{1}{2}H_2O$. Beginnt, unter starker Gelbfärbung, bei 245° zu schmelzen und ist bei 250—251° völlig geschmolzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0,156 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0,0226 Thle.

(SCHMIDT). Schmeckt sehr bitter. Nicht giftig. Färbt Vitriolöl, in der Kälte blassgelb, beim Erwärmen aber orangeroth. Wird von Brom, in der Kälte, kaum angegriffen. Liefert, mit Benzoylchlorid, bei 230° schmelzendes Benzoylpikrotin $C_{15}H_{17}O_7(C_7H_5O)$ (P., O.). Nach SCHMIDT entsteht mit Benzoylchlorid die Verbindung $C_{15}H_{15}O_6(C_7H_5O)$, welche (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirt und bei 245° schmilzt. Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bleibt, beim Kochen mit Wasser oder Benzol, unverändert. Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Pikrotinlösung tritt keine Umwandlung ein. Zersetzt sich, in verdünnter Kalilauge gelöst, langsamer als Pikrotoxin (erst nach 24 Stunden). Beim Kochen mit HJ (+ Phosphor) entsteht Pikrotoxinsäure. Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure: BARTH, KRETSCHY, *M.* 2, 802.

Das von PATERNO und OGLIALORO (*B.* 10, 1100) beschriebene Pikrotoxidhydrat ist durch Pikrotoxin verunreinigtes Pikrotin (BARTH, KRETSCHY). Es liefert, beim Behandeln mit Acetylchlorid, Acetylpikrotid $C_{15}H_{17}(C_2H_3O)_2$, das aus Alkohol in, bei 202° schmelzenden, Blättchen krystallisirt (PATERNO, OGLIALORO, *B.* 12, 685; *G.* 11, 51).

Pikrotoxinsäure $C_{15}H_{15}O_6$. *B.* Bei 10stündigem Kochen von 25 g Pikrotin mit 150 ccm HJ (Siedep.: 126°) und 25 g rothem Phosphor (OGLIALORO, FORTE, *G.* 21 [2] 213). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Ag.Ä. Krystallinischer Niederschlag.

Anamirtin $C_{18}H_{24}O_{16}$. Findet sich, in sehr kleiner Menge, in den Kockelskörnern und sammelt sich in den wässrigen Mutterlaugen von der Darstellung des Pikrotoxins und Pikrotins an. Es ist durch seine Schwerlöslichkeit in $CHCl_3$ und Benzol ausgezeichnet. Schmeckt nicht bitter. Nicht giftig. Reducirt weder Kupfer-, noch Silberlösung. Bräunt sich bei 260°, schwärzt sich vollständig, ohne zu schmelzen, bei 280° (BARTH, KRETSCHY).

Die früheren Untersuchungen über Pikrotoxin sind mit dem Gemenge der drei angeführten Körper angestellt und dürften sich wesentlich auf das in größerer Menge vorkommende Pikrotin beziehen. „Pikrotoxin“ löst sich in 25 Thln. siedenden Wassers und in 150 Thln. Wasser von 14° (PELLETIER, COVERBE); leichter löslich in Alkalien; beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein. Wird der alkalischen Lösung nicht durch Aether entzogen, dies geschieht erst nach dem Ansäuern. Linksdrehend; $\alpha_D = -28,10$ (BOUCHARDET, BOUDET, *J.* 1853, 194); spec. Rotationsvermögen (in alkoholischer Lösung) für eine Säule von 1 mm Länge = $-0,3827$ (PFAUNDLER, *J.* 1863, 587). — Nach BARTH (*J.* 1863, 586) liefert Pikrotoxin, beim Behandeln mit HNO_3 , Oxalsäure. Mit Brom entsteht ein leicht zersetzbarer Körper $C_{12}H_{12}Br_2O_5$ (?). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht eine Säure $C_{12}H_{16}O_6$. Durch Salpeterschwefelsäure wird Nitropikrotoxin $C_{12}H_{13}(NO_2)O_5$ gebildet, das (aus Alkohol) in kleinen Nadeln krystallisirt. Verhalten von Pikrotoxin (Pikrotin?) gegen Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid: PATERNO, OGLIALORO, *B.* 12, 685.

Cocculin $C_{19}H_{26}O_{10}$. *V.* In kleiner Menge in den Kockelskörnern (LÖWENHARDT, *A.* 222, 353). — *D.* Findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Pikrotoxins und wird durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt. — Feine Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Färbt Vitriolöl nur schwach gelb. Giebt nicht die LANGLEY'sche Reaktion mit Salpeter.

Identisch mit dem von BARTH (*J. pr.* 91, 155) in den Kockelskörnern aufgefundenen Körper $C_9H_{12}O_6$ (?).

88. Piscidin $C_{29}H_{44}O_6$. *V.* In der Rinde von *Piscidia Erythrina* (Jamaika) (HART, *Am.* 5, 39). — *D.* Das Extrakt der Rinde wird mit etwas Kalkhydrat und Wasser zum dicken Brei angerührt, auf $\frac{1}{2}$ Stunde in die Wärme gestellt und dann filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich, nach dem Zusatz von Wasser und Stehen, Piscidin aus. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich unzersetzt in concentrirter HCl und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird nicht gefällt durch alkoholische Bleilösung. Giftig.

89. Bestandtheile der Wurzel von *Podophyllum peltatum* Linn. (PODWYSSOTZKI, *B.* 15 [2] 377; KÜRSTEN, *B.* 24 [2] 645; vgl. GUARESCHI, *B.* 12, 683).

1. Podophylotoxin $C_{28}H_{24}O_9 + 2H_2O = C_{20}H_{16}O_6(OCH_3)_3 + 2H_2O$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 93–95° (K.). Wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol. Geht, durch Kochen mit alkoholischem NH_3 , in das isomere Pikropodophyllin über, das bei

227° schmilzt. Bei der Oxydation durch eine alkalische Chamäleonlösung entstehen ein bei 170° schmelzender Körper und Podophyllsäure $C_{20}H_{24}O_9$ (Nadeln; Schmelzp.: 158—160°).

2. **Pikropodophyllinsäure.** Identisch mit Podophyllsäure (s. o.) (?).

3. **Podophylloquereetin** $C_{28}H_{16}O_{10}$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 275—277°. Liefert ein Acetylderivat $C_{28}H_{12}(C_2H_5O)_6O_{11}$ (Schmelzp.: 180—182°) und ein Benzoylderivat $C_{28}H_{12}(C_7H_5O)_6O_{11}$ (Schmelzp.: 239°) (K.).

90. Bestandtheile von *Polyporus officinalis* (SCHMIEDER, *J.* 1886, 1823): Verbindung $C_{15}H_{24}O$ (Schmelzp.: 75°) Agaricol $C_{10}H_{16}O$ (Schmelzp.: 223°), $C_{29}H_{54}$ (Schmelzp.: 125 bis 126°), $C_{22}H_{46}$ (Schmelzp.: 45°, Oel $C_9H_{18}O$, Verbindung $C_{11}H_{18}O$, Harze u. s. w.

91. Primulacampher $C_{11}H_{12}O_6$. *V.* In der Wurzel von *Primula veris*. Wird durch Destillation der Wurzel mit Wasser erhalten (MUTSCHLER, *A.* 185, 222). — Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 49°. Siedet oberhalb 200° unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Riecht anisartig. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge oder beim Behandeln mit Chromsäuregemisch, Salicylsäure.

92. Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Guajakharzes (PELLETIER, DEVILLE, *A.* 52, 402; EBERMAYER, *J.* 1854, 612; HLASIWETZ, *A.* 106, 381) und der Guajakharzsäure (HLASIWETZ, *A.* 119, 277). — *D.* Man destillirt gröblich zerstoßenes und mit Bimssteinstücken gemischtes Guajakharz aus einer gusseisernen Retorte und unterwirft die Oelschicht des Destillates der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen. Hierbei geht zunächst Guajol, dann Guajakol und zuletzt Pyroguajacin über. Aus dem Guajakol scheidet sich, nach mehrmonatlichem Stehen, noch Pyroguajacin ab. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (WIESER, *M.* 1, 595). — Rhombische Krystallblättchen. Schmelzp.: 180,5°; Siedep.: 258° bei 80—90° mm; Dampfdichte = 9,53 (ber. = 9,76) (WIESER). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol, nicht sehr leicht in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe; aus der Lösung werden, durch Wasser, dunkelblaue Flocken gefällt. Liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Guajen $C_{12}H_{12}$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht zunächst ein Körper $C_{12}H_{12}O_2$ und bei längerer Einwirkung eine kleine Menge einer in Nadeln krystallisirenden Säure. — $K_2.C_{18}H_{16}O_3$. Scheidet sich als Pulver ab, beim Eintragen von Kalium in eine Lösung von Pyroguajacin in absolutem Aether (W.).

Diacetylpyroguajacin $C_{22}H_{22}O_6 = C_{18}H_{16}(C_2H_5O)_2O_3$. *D.* Aus Pyroguajacin und Acetylchlorid (WIESER). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Dibenzoylpyroguajacin $C_{28}H_{26}O_6 = C_{18}H_{16}(C_7H_5O)_2O_3$. Krystallisirt schwer und undeutlich (aus Eisessig). Schmelzp.: 179° (W.).

Tribrompyroguajacin $C_{18}H_{15}Br_3O_3$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsäure Lösung von Pyroguajacin (WIESER). — Röthlichgelbe, kugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 172°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$. *B.* Beim Schütteln von Pyroguajacin mit Kali (WIESER). — Krystalle. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sowie in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau; nach einiger Zeit entsteht ein blaugrauer Niederschlag, und die Lösung wird farblos. Geht, beim Erhitzen mit Zinkstaub, in Guajen $C_{12}H_{12}$ über. Liefert mit Acetylchlorid ein krystallisirtes Acetylderivat.

93. Pyrokresol $C_{15}H_{11}O$. *V.* Im Steinkohlentheer. Wird bei der Darstellung von Phenol und Kresol als Nebenprodukt gewonnen (H. SCHWARZ, *B.* 15, 2201; 16, 2141). — *D.* Die bei der Destillation von Rohphenol bei 320—350° überdestillirenden Antheile werden zwischen warmen Pressen gepresst, wodurch das niedrig schmelzende γ -Pyrokresol abgeschieden wird. Die höher schmelzenden Antheile krystallisirt man wiederholt aus Benzol um. Dabei scheidet sich zunächst α -Pyrokresol ab.

α -Pyrokresol. Silberweiße, atlasglänzende, dünne Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 195°. Sublimirt äußerst leicht.

β -Pyrokresol. Erstarrt bei 124°.

γ -Pyrokresol. Nadeln. Erstarrt bei 104—105°. In Benzol u. s. w. löslicher als α -Pyrokresol; sublimirt auch nicht so leicht wie dieses.

Beim Glühen mit Zinkstaub werden die drei Pyrokresole nicht verändert. Durch CrO_3 und Essigsäure werden sie in Pyrokresoloxyde übergeführt. Beim Versetzen der

eisessigsäuren Lösung mit überschüssigem Brom fallen braungelbe, mikroskopische Nadeln von Additionsprodukten $C_{15}H_{13}BrO.Br_2$ heraus, die sehr unbeständig sind und, schon beim Erwärmen mit Wasser, in HBr und Dibrompyrokresole $C_{15}H_{12}Br_2O$ zerfallen. Das Dibromderivat aus dem α - und γ -Pyrokresol krystallisiren in rhombischen Blättchen; Schmelzp.: 215° . Salpetersäure wandelt die Pyrokresole in Pyrokresoloxyde um; mit Salpeterschwefelsäure entstehen Tetranitropyrokresoloxyde. Mit Schwefelsäure liefern die Pyrokresole Sulfonsäuren.

Trichlorpyrokresol $C_{15}H_9Cl_3O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von α -Pyrokresol in $CHCl_3$ (BOTT, MILLER, *Soc.* 55, 52). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Fängt gegen 225° zu schmelzen an. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig, löslich in $CHCl_3$.

Pyrokresoloxyde $C_{15}H_{12}O_2$. *B.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsäure Lösung der Pyrokresole (SCHWARZ).

α -Oxyd. Lange Nadeln. Erstarrt bei 168° . In Alkohol viel löslicher als α -Pyrokresol. Destillirt ohne Verkohlung. Giebt, in essigsaurer Lösung, mit Brom ein Additionsprodukt, das, beim Kochen mit Kali, in das in Nadeln krystallisirende Oxyd $C_{15}H_{12}O_3$ (?) übergeht, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. α -Pyrokresoloxyd liefert keine Sulfonsäure. Wird durch Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 180° in α -Pyrokresol zurückverwandelt.

β -Oxyd. Krystalle. Erstarrt bei 95° .

γ -Oxyd. Rhombische Täfelchen (aus Ligroin). Erstarrt bei 77° .

α -Dinitropyrokresoloxyd $C_{15}H_{10}N_2O_6 = C_{15}H_{10}(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von α -Pyrokresoloxyd in kalte, konc. HNO_3 (BOTT, MILLER, *Soc.* 55, 53). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt, unter geringer Zersetzung, gegen 235° . Schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Nitrobenzol.

Tetranitropyrokresoloxyd $C_{15}H_6N_4O_{10} = C_{15}H_6(NO_2)_4O_2$. *D.* Man kocht die Pyrokresole mit einem Gemisch aus 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. konc. Salpetersäure bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure. Dann wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag erst aus Nitrobenzol und dann aus Salpetersäure umkrystallisirt (SCHWARZ).

α -Derivat. Feine, hellgelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in Eisessig, konc. HNO_3 u. s. w. Unlöslich in Kalilauge.

β -Derivat. Gleicht dem α -Derivat. In Lösungsmitteln löslicher als das α -Derivat.

γ -Derivat. Gelbe Wärzchen (aus Alkohol).

α -Diaminopyrokresoloxyd $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_{15}H_{10}(NH_2)_2O_2$. *B.* Aus dem Dinitroderivat mit Sn und HCl (BOTT, MILLER, *Soc.* 55, 54).

α -Tetraminopyrokresoloxyd $C_{15}H_{16}N_4O_2 = C_{15}H_8(NH_2)_4O_2$. *B.* Aus dem α -Tetranitroderivat mit Sn + HCl (BOTT, MILLER). — Grünlichgelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 300° . Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Aether.

94. Quassiin $C_{32}H_{42}O_{10}$ (?). *V.* In dem Holze von Quassia amara und Q. excelsa (WIEGERS, *A.* 21, 41). — *D.* 1 Thl. fein geraspelttes Quassiaholz wird in $4\frac{1}{2}$ Thln. kochendes Wasser eingetragen, das Gemisch 6 Stunden lang warm gehalten, dann dekantirt und der Rückstand ein zweites Mal in der gleichen Weise behandelt. Die gesammten wässrigen Auszüge werden, in gelinder Wärme, bis auf 10 l verdunstet und dann mit Tannin gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird mit Wasser angerührt und mit $PbCO_3$ im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand kocht man wiederholt mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und krystallisirt das ausgeschiedene Quassiin wiederholt aus wässrigem Alkohol um (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 1). Ausbeute: $0,03\%$ vom Quassiaholze. — Perlmutterglänzende, feine Nadeln; monokline Krystalle. Schmilzt bei 210 – 211° und erstarrt amorph (O., *D.*). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,2529 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, $CHCl_3$ und Essigsäureanhydrid; wenig in Aether. Nach CHRISTENSEN (*J.* 1882, 1116) löst sich Quassiin bei 15° in 1530 Thln. Wasser, in 30 Thln. Weingeist (von 80%) in 2,1 Thln. $CHCl_3$; für die Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = +37,8^\circ$. Löslich in freien Alkalien und concentrirten Säuren, aber nicht in Alkalicarbonaten. Wird durch Alkalien verharzt. Die wässrige Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung; wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird durch Tannin gefällt. Geht, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 , in Quassid über. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Anhydrid $C_{32}H_{38}O_8$. Mit PCl_5 wird HCl entwickelt; behandelt man das Produkt mit Wasser, so resultirt ein Pulver $C_{32}H_{29}Cl_5O_8$, das bei 119 – 120° , unter Zersetzung, schmilzt (OLIVERI, DENARO, *G.*, 15, 8). Mit Brom entsteht Tribromquassid. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter HCl auf 100° , in CH_2Cl und Quassiasäure. Beim Erhitzen von Quassiin mit Jodwasserstoffsäure (spec.

Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf 150—280° entstehen 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$ (Siedep.: 220—240°) u. a. Körper (OLIVERI, *G.* 17, 575).

Das Harz, welches bei der Darstellung von Quassiin als Nebenprodukt gewonnen wird und wahrscheinlich von einer Zersetzung des Quassiins herrührt, liefert beim Glühen mit Zinkstaub: Naphtalin, einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 173—178°), neben kleinen Mengen anderer Kohlenwasserstoffe (O., D.).

Phenylhydrazinderivat $C_{45}H_{52}N_4O_8$. *B.* Kanariengelbes, amorphes Pulver, (OLIVERI, *G.* 18, 169). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen.

Quassid $C_{32}H_{40}O_8$. *B.* Bei 24 stündigem Erwärmen von 5 Thln. Quassin mit 50 Thln. H_2O und 2 Thln. H_2SO_4 auf 90° (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 4). Man filtrirt die warme Flüssigkeit; aus dem Filtrat scheidet sich, beim Stehen, das Quassin aus. — Amorph. Schmelzp.: 192—194°. Schmeckt sehr bitter. Löslich in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich, beim Kochen mit wässrigem Alkohol, in Quassin um.

Tribromquassid $C_{32}H_{37}Br_3O_8$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsäuren Quassinlösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 6). — Gelbliches Pulver. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 155°. Löslich in kochendem Alkohol.

Anhydrid $C_{82}H_{88}O_8$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 8 g Quassin mit 15 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat (OLIVERI, DENARO, *G.* 15, 6). — Pulver. Schmilzt gegen 150—158°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Quassiasäure $C_{30}H_{38}O_{10} + H_2O$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von je 5 g Quassin mit 40 ccm Salzsäure (gleiche Volume rauchende Salzsäure und Wasser) (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 7; OLIVERI, *G.* 17, 570). Versetzt man das Produkt mit Wasser, so fällt erst ein Harz aus und dann Quassiasäure, welche man aus Alkohol umkrystallisirt. — Kleine, seideglänzende, monokline Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 244 bis 245°. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,0043 Thle.; wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit röthlichgelber Farbe. Die wässrige Lösung wird durch $FeCl_3$ grünlichgelb gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Salze: OLIVERI, *G.* 17, 573. — $Ba.C_{30}H_{36}O_{10} + 7H_2O$. Gelblichrothe, krystallinische Masse. — $Pb.C_{30}H_{36}O_{10} + 6H_2O$. Gelber Niederschlag. — $Fe_2(C_{30}H_{36}O_{10})_3$. Braungrüner, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Hydroxylaminderivat $C_{30}H_{36}N_2O_{10}$. Gelbliche Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 228—230° (OLIVERI, *G.* 17, 575).

Zusammensetzung von Quassin (und Pikrasmin) verschiedenen Ursprungs: MASUTE, *B.* 23 [2] 349.

95. Quercetagetin $C_{27}H_{22}O_{13} + 4H_2O$. *V.* In den Blüten verschiedener Tagetesarten, namentlich Tagetes patula (LATOUR, MAGNIER, *Bl.* 28, 337). — *D.* Die Blüten werden mit Alkohol (von 85%) erschöpft, die Lösung mit $\frac{1}{5}$ Vol Wasser versetzt, dann $\frac{4}{5}$ des Alkohols abdestillirt, der Rückstand abfiltrirt und an der Luft getrocknet. Er wird dann mit dem vierfachen Gewicht Sand vermengt, mit CS_2 (oder $CHCl_3$) extrahirt und hierauf mit Alkohol ausgekocht. Aus der mit Thierkohle behandelten, alkoholischen Lösung fällt man, durch Wasser, Quercetagetin und krystallisirt dieses wiederholt aus wässrigem Alkohol um. — Gelbe Krystalle.

96. Quercin, Eichenbitter. *V.* In der Eichenrinde (GERBER, *A.* 48, 348). — *D.* Man kocht Eichenrinde mit Kalkmilch aus, filtrirt heifs, versetzt das Filtrat mit K_2CO_3 , filtrirt wieder, dampft ein und behandelt den Rückstand mit Alkohol (von 80%). — Kleine, bitterschmeckende Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

97. Raphanol $C_{29}H_{55}O_4$ (?). *V.* In schwarzen Rettig (Raphanus niger) und anderen Cruciferen (MOREIGNE, *Bl.* [3] 15, 797). Wird durch Destillation des Rettigs mit Wasser gewonnen. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 62°. Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien.

Ist ein Säureanhydrid (?).

98. Rhinacanthin $C_{14}H_{18}O_4$. *V.* In der Wurzel von Rhinanthus communis (Ostindien) (LIBORIUS, *J.* 1881, 1022). — Zähes Harz. Geschmacklos. Löslich in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, nach dem Kochen mit Salzsäure.

99. Roccellinin $C_{18}H_{16}O_7$. *V.* In der Flechte Roccella tinctoria (STENHOUSE, *A.* 68, 69). — *D.* Die Flechte wird mit Kalkmilch ausgezogen, die Lösung mit HCl gefällt und der

Niederschlag mit Alkohol gekocht. Man verdunstet den Alkohol zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt das ungelöste Roccellin aus starkem Alkohol um. — Haarfeine, seidenglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether, wenig löslich in kochendem Alkohol. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Leicht löslich in Alkalien. Wird durch Chlorkalklösung gelbgrün gefärbt.

100. Scoparin $C_{20}H_{20}O_{10} + 5H_2O = CH_3O.C_6H_5(OH).C_{13}H_8O_3(OH)_5 + 5H_2O$. *V.* Neben Spartein, in *Spartium Scoparium L.* (STENHOUSE, *A.* 78, 15; GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 14, 202). — *D.* Das wässrige Dekokt der Pflanze wird eingeengt, die beim Erkalten sich allmählich ausscheidende Gallerte in siedendem Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, gelöst und dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt. — Scheidet sich, aus wässriger Lösung, meist gallertartig ab, beim Verdunsten der Lösung (in Alkohol von 70%) in kleinen, hellgelben Krystallen. Schmilzt bei 202–219°, unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2 . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, sehr leicht in Alkalien, leicht in Erden. Die Lösungen sind grüngelb. Färbt sich mit Chlorkalklösung dunkelgrün. Liefert, bei Einwirkung von HNO_3 , Pikrinsäure. Beim Kochen mit absol. Alkohol entsteht ein isomeres Scoparin, das in Wasser, Alkohol u. s. w. schwerer löslich ist als das normale. Durch Lösen in Alkalien und Fällen der Lösung mit Essigsäure geht das isomere Scoparin aber wieder in das gewöhnliche über. Beim Kochen mit Schwefelsäure (von 10–20%) entsteht ein Körper $C_{20}H_{16}O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (G., H.). Beim Kochen mit Kalilauge (von 7%) entsteht Acetovanillon $CH_3O.C_6H_5(OH).CO.CH_3$, neben wenig Phloroglucin. Beim Schmelzen mit KOH entstehen Vanillinsäure, Protocatechusäure, dann Essigsäure und Phloroglucin (HLASIWETZ, *A.* 138, 190; GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 342). Bei 30stündigem Kochen mit Salzsäure (von 9%) entsteht die Verbindung $C_{20}H_{16}O_8$. Entwässertes Scoparin verliert bei 230° $3\frac{1}{2}H_2O$. Färbt Thonerdebeizen gelb an. — $Ba(C_{20}H_{19}O_{10})_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Dunkelgelbes, amorphes Pulver (G., H.).

Aethyläther $C_{22}H_{24}O_{10} = CH_3O.C_{19}H_{16}O_8.OC_2H_5$. *B.* Man kocht 20 g Scoparin mit 3 g KHO, gelöst in 1,5 l Alkohol und 4 g C_2H_5J , fügt noch 3 g KOH und 3 g C_2H_5J zu und kocht 6 Stunden lang (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 14, 216; 15, 328). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 272°, unter Zersetzung. Verliert bei 283° $3H_2O$. Schwer löslich in Benzol.

Pentacetyläthylätherscoparin $C_{30}H_{34}O_{15} = (CH_3.CO)_5.C_{20}H_{14}O_{10}.C_2H_5$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von Aethylätherscoparin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 330). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140–141°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Aether und Ligroin.

Hexacetylscoparin $C_{32}H_{32}O_{16} = C_{20}H_{14}O_{10}.(CO.CH_3)_6$. Täfelchen (aus Benzol) (G., H., *M.* 14, 214). Monokline (BLUMRICH, *M.* 15, 317) Nadeln. Schmilzt bei 255–256°, unter Zersetzung (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 317). Fast unlöslich in Aether; schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Hexabenzoylscoparin $C_{62}H_{44}O_{16} = C_{20}H_{14}O_{10}(C_7H_5O)_6$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 190° von 2 g Scoparin, 10 g Benzoësäureanhydrid und 1 g Natriumbenzoat (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 327). — Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 148–150°.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei 38stündigem Kochen von 2 g Scoparin mit 1 l Salzsäure (von 9%) (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 351). — Bräunlichgelbes Pulver. Schmelzp.: 297°. Löslich in verd. Kalilauge. Beim Kochen mit Kalilauge (von 12%) entsteht Acetovanillon.

101. Scrophularin. *V.* In dem blühenden Kraute von *Scrophularia nodosa L.* (WALZ, *J.* 1853, 567). Destillirt man die Pflanze mit Wasser, so gehen Essigsäure und ein fester Körper (Scrophularosmin) über. Die rückständige Lösung befreit man, durch Bleizucker und Bleiessig, von Beimengungen und dampft dann ein. — Krystallinische Schuppen. Löslich in Wasser. Schmeckt bitter.

In der *Scrophularia aquatica L.* ist ein anderer Bitterstoff enthalten (WALZ).

102. Shikimipikrin $C_7H_{10}O_8$ (?). *V.* In den Früchten von *Illicium religiosum Sieb.* (EYKMAN, *R.* 4, 53). — Große, durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 200°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 6,2 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 1–2 Thle. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroin.

103. Smilacin, Pariglin $C_{18}H_{30}O_6$ (?). *V.* In der Sassaparillawurzel (Smilax Sarsaparilla), und zwar in der Rinde mehr als im inneren Theile (THUBIEUF, *A.* 5, 204; 14, 76; BATKA, *A.* 11, 305; POGGIOLE, *A.* 13, 84; HENRY, *A.* 14, 77; PETERSEN, *A.* 15, 74; 17, 166). Wird aus der Wurzel, durch Auskochen mit Weingeist, erhalten. — Warzenförmig vereinigte kleine Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter bei Siedehitze. Löslich in Alkalien.

104. Spergulin $(C_5H_7O_2)_x$. *V.* In den Samen von Spergula vulgaris und Sp. maxima (HARZ, *J.* 1878, 960). — Amorph. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv blau.

105. Strophantin $C_{91}H_{48}O_{12}$. *V.* In den Samen von Strophantus hispidus (HARDY, GALLOIS, *J.* 1877, 945; ARNAUD, *B.* 21 [2] 734). — Blättchen. $[\alpha]_D = +30^\circ$. Löst sich bei 18° in 43 Thln. Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (A.). Unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol. Ist ein Glykosid (?).

106. Tanacetin $C_{11}H_{16}O_4$. *V.* Im Kraute und den Blüten von Tanacetum vulgare (LEPPIG, *J.* 1882, 1175). — Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether.

107. Tanginin $C_{27}H_{40}O_8$. *V.* In den Fruchtkernen von Tanginia venenifera (Madagaskar) (ARNAUD, *J.* 1889, 2031). — Rhombische Lamellen. — $Ba.C_{27}H_{42}O_{10}$.

108. Tulucunin $C_{10}H_{14}O_4$. *V.* In der Rinde von Carapa Tulucuna (Guyana) (CAVENTOU, *J.* 1859, 583). — *D.* Das wässrige Extrakt der Rinde wird zum Syrup verdampft, dieser mit Weingeist erschöpft, der Anzug mit Kalkmilch versetzt, filtrirt und verdunstet. — Hellgelbe, amorphe Masse. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, blau gefärbt, ebenso bei schwachem Erwärmen mit Wein- oder Oxalsäure.

109. Umbellol $C_8H_{12}O$ s. Lorbeeröl S. 548.

110. Urson $C_{30}H_{48}O_3 + 2H_2O = O \left\langle \begin{matrix} C_{15}H_{24} \\ C_{15}H_{23}(OH) \end{matrix} \right\rangle O + 2H_2O$. *V.* In den Blättern von Arbutus Uva ursi (TROMMSDORFF, *J.* 1854, 659; GINTL, *M.* 14, 255). In den Blättern einer neuholländischen Epacrisart (ROCHLEDER, *Z.* 1866, 382). — *D.* Die Blätter der Bärentraube werden mit dem gleichen Gewicht Alkohol ausgezogen und das sich aus dem Aether ausscheidende Pulver aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: $264-266^\circ$. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Aether, kaum in kaltem Alkohol. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht ein gegen 260° siedender Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$.

Acetylderivat $C_{32}H_{50}O_4 + 5H_2O = C_{30}H_{47}O_3 \cdot C_2H_5O + 5H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 264° (GINTL, *M.* 14, 261).

Benzoylderivat $C_{37}H_{52}O_4 = C_{30}H_{47}O_3 \cdot C_7H_5O$. Amorphes Pulver. Schmelzp.: 214° (GINTL).

III. Viscin $C_{16}H_{24}O_4$ (?). *V.* In der Rinde von Viscum album (REINSCH, *J.* 1860, 541). — *D.* Die abgeschabte, mit etwas Wasser zusammengestellte Rinde wird ausgepresst, das Filtrat erst mit Alkohol (von 90%) und dann mit kaltem Aether behandelt, welcher das Viscin aufnimmt. — Honigartige Masse; geschmacklos. Liefert bei der Destillation ein bei $227-229^\circ$ siedendes Oel (Viscen) u. a. Körper. Das Viscin scheidet, mit concentrirter Natronlauge, ein krystallisirtes Natronsalz ab.

Außer Viscin ist in der Mistelrinde Viscikautschin $C_8H_{16}O$ enthalten, eine zähe klebrige Masse, vom spec. Gew. = 0,978, die sich nicht in Alkohol (von 90%) und kaltem Aether löst.

112. Vitin $C_{20}H_{32}O_2 = C_{20}H_{31}O.OH$. *V.* Als Ueberzug auf den Beeren der amerikanischen Weinrebe (SEIFERT, *M.* 14, 719). — *D.* Man lässt die unverletzten Beeren einige Tage lang mit $CHCl_3$ stehen, dampft die Chloroformlösung ein, extrahirt den Rückstand mit Wasser, trocknet ihn bei $50-60^\circ$ und trägt ihn in siedenden Alkohol ein. Nach dem Erkalten filtrirt man und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei $250-255^\circ$. Für eine Lösung von

0,4175 g in 100 ccm Alkohol ist bei $l = 2 \text{ dm}$ $[\alpha]_D^{18} = +59,87^\circ$. Leicht löslich in heissem Alkohol und in CHCl_3 , schwerer in Aether und CCl_4 , schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Reagirt schwach sauer. Schwer löslich in Soda. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Vitriolöl eine purpurrothe Lösung, die in bedeutender Verdünnung stark fluorescirt. — $\text{NH}_4\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2 + \text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — $\text{Ca}(\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (bei 100°). Lange Nadeln. — $\text{Pb}(\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (bei 100°). Amorph. — $\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (bei 100°). Niederschlag, aus hellblauen, mikroskopischen Nadeln bestehend. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2 + \text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (bei 100°). Niederschlag. Löst sich in Aether.

Acetylderivat $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_8 = \text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$. Lange Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 239° (SEIFERT). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

113. Xanthoxylin $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$. *V.* Im japanesischen Pfeffer (den Früchten von *Xanthoxylum piperitum De C.*) (STENHOUSE, *A.* 89, 251; 104, 236). — *D.* Der Pfeffer wird mit Wasser destillirt und das übergegangene Oel für sich destillirt. Hierbei geht bis 130° Xanthoxylin $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ über, aus dem Rückstand scheidet sich, beim Stehen, Xanthoxylin aus. — Grofse, schiefwinkelige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 80° . Destillirt unzer setzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Giebt mit HNO_3 Oxalsäure.

Isomer mit Cantharidin.

XV. Farbstoffe.

Es sind im Folgenden nur diejenigen Farbstoffe aufgeführt, deren Konstitution zur Zeit noch unbekannt ist, und welche daher bis jetzt nicht haben in's System der organischen Chemie eingereicht werden können.

Qualitative Analyse der käuflichen Farbstoffe: WITT, *Fr.* 26, 100; WEINGÄRTNER, *Fr.* 27, 232.

Die Wolle nimmt, beim Färben mit überschüssigen, substantiven Farbstoffen, diese im Verhältniss der Molekulargewichte oder einfacher Multipla derselben auf (KNECHT, APPELYARD, *B.* 22, 1125).

a. Natürlich vorkommende Farbstoffe.

I. Alkannin $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$. *V.* In der Wurzel von *Anchusa tinctoria* (PELLETIER, *A.* 6, 27; BOLLEY, WYDLER, *A.* 62, 151). — *D.* Die Wurzel wird mit Ligroin erschöpft und das aus dem Ligroin ausgeschiedene Alkannin in schwacher Kalilauge gelöst. Man schüttelt die Lösung mit Aether und fällt sie dann mit CO_2 oder mit Essigsäure (LIEBERMANN, RÖMER, *B.* 10, 2428). Der Niederschlag wird nochmals durch Behandeln mit Kalilauge und CO_2 (oder Essigsäure und schliesslich HCl) gereinigt und dann in Aether gelöst (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 1514). — Dunkelbraunrothe Masse, mit metallischem Reflex. Erweicht unter 100° . Nicht besonders löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am besten noch in CHCl_3 und Eisessig. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe. Wird von NaBrO und von concentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylantracen (Schmelzp.: 203°) (L., R.). — $2\text{BaO}\cdot 5\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Wird als dunkelblaues Pulver erhalten, durch Fällen einer alkoholischen Alkanninlösung mit BaCl_2 und NH_3 (C., N.). Unlöslich in Wasser.

Diacetat $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_{15}\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}_4$. *B.* Durch Kochen von Alkannin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; Acetylchlorid wirkt auf Alkannin nicht ein (CARNELUTTI, NASINI). — Schmutziggelbe, mikroskopische Krystallkörner (aus Eisessig).

2. Der Saft der Früchte von *Anacardium orientale* (s. officinarum — Elefantenhäuse) und jener von *An. occidentale* wird an der Luft schwarz. Der Saft wurde früher als unauslöschliche Tinte benutzt; er ist giftig.

3. Farbstoffe des Auges, **Schpurgur**. Findet sich in der Retina der Thiere. Am Lichte verschwindet die purpurrothe Farbe des Schpurgurs, wird aber in der Dunkelheit wieder hergestellt (BOLL, *J. Th.* 1877, 313). — Der Schpurgur ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und löst sich nur in Galle oder in wässrigen Lösungen gallensaurer (cholsaurer) Salze (KÜHNE, *J. Th.* 1877, 315). — Verhalten des Schpurgurs: KÜHNE, *J. Th.* 1877, 313; EWALD, KÜHNE, *J.* 1878, 279; AYRES, *J. Th.* 1879, 259.

Darstellung der Chromophane des Auges (Chlorophan, Xanthophan, Rhodophan): KÜHNE, *J. Th.* 1882, 319.

Gelber Farbstoff der Retina von Fröschen: KÜHNE, *J. Th.* 1878, 282. — Braunes Pigment in den Augen von Hühnern: MAYS, *J. Th.* 1879, 260; gelber und rother Farbstoff in der Retina von Hühnern: s. Lutein.

4. Blauer Farbstoff aus Baumwollsamöl $C_{17}H_{24}O_4$. *B.* Bei 5—6stündigem Erwärmen des Oels mit 3—4% Vitriolöl auf 100° (KÜHLMANN, *J.* 1861, 943). — Amorph, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol (von 90%), CS_2 und $CHCl_3$. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe, sehr wenig löslich in Alkalien.

5. Farbstoff aus dem Holze Beth-a-barra (von der Westküste Afrikas) (SADTLER, ROWLAND, *Am.* 3, 22). — *D.* Das zerkleinerte Holz wird mit schwacher Sodalösung ausgekocht, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol (von 80%) ausgekocht. — Gelbe Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 135°. Entspricht bei 100° der Formel $C_{28}H_{29}O_5 + 3H_2O$ (?) und bei 125° der Formel $C_{28}H_{29}O_5$ (oder $C_{22}H_{23}O_4$). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in sehr verdünnten Lösungen von ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien mit dunkelrother Farbe. Wird von Natriumamalgam in einen farblosen, krystallisirten Körper übergeführt.

6. Bixin $C_{28}H_{34}O_5$. *V.* Im „Orlean“, der aus den Früchten von Bixa Orellana (Guiana, Brasilien) dargestellt wird (PICCARD, *J.* 1861, 709; MYLIUS, *J.* 1864, 546; STEIN, *J.* 1867, 731). Die Fruchtkapseln werden aufgedrückt und die mit rothem, harzigem Mark überzogenen Samen unter Wasser zerrieben. Man lässt die Masse gähren, wobei sich „Orlean“ absetzt. — *D.* Man digerirt 1 $\frac{1}{2}$ kg von Blättern gereinigten Orleans mit 2 $\frac{1}{2}$ kg Weingeist (von 80%) und 150 g calcinirter Soda bei 80°, filtrirt warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Platten und zieht ihn nochmals mit 1 $\frac{1}{2}$ kg Weingeist (von 60%) warm aus. Die alkoholischen Lösungen werden mit dem halben Volumen Wasser und mit concentrirter Sodalösung ausgefällt. Den Niederschlag von Natriumbixin löst man in kaltem Alkohol (von 60%) und fällt abermals mit Wasser und Soda und zerlegt das Gefällte mit HCl. Das Filtrat von Natriumbixin fällt man mit HCl, trocknet den Niederschlag und behandelt ihn mit Aether, welcher amorphes Bixin ungelöst lässt (ETTI, *B.* 11, 864). — Dunkelrothe, mikroskopische Blättchen; metallglänzend. Schmelzpunkt: 175—176° (ETTI). Spec. Gew. = 1,070 bei 15° (GRESHOFF, *B.* 3, 166). Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in amorphes Bixin um. Unlöslich in Wasser, äußerst wenig löslich in Aether, schwer in Alkohol, Benzol, CS_2 und Eisessig, leichter löslich in $CHCl_3$ und kochendem Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe; Wasser fällt aus der Lösung einen schmutzig dunkelgrünen Niederschlag (charakteristisch). Von concentrirter Salpetersäure und $KMnO_4$ wird Bixin heftig zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte (ETTI); reducirt nach GRESHOFF, selbst bei Siedehitze, nicht FEHLING'sche Lösung. Natriumamalgam reducirt zu $C_{28}H_{40}O_7$; mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht hauptsächlich ein in Alkohol, Aether und Eisessig lösliches, gelbes Harz $C_{28}H_{40}O_4$ (ETTI). Beim Glühen mit Zinkstaub werden m-Xylol, m-Aethyltoluol und ein bei 270—280° siedendes Oel $C_{11}H_{14}$ erhalten (E.). — $Na_2C_{28}H_{38}O_5 + 2H_2O$. *D.* Man löst 10 g Bixin bei 70—80° in 300 ccm Weingeist (von 12%) und 1,2 g Na_2CO_3 (ETTI). — Dunkel kupferrothe Krystallmasse; leicht löslich in wässrigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon beim Trocknen über H_2SO_4 . — $Na_2C_{28}H_{32}O_5 + 2H_2O$. *D.* Durch Kochen von 20 g Bixin mit 600 ccm Weingeist (von 12%) und 10 g Na_2CO_3 (ETTI). — Harzig; trocknet über H_2SO_4 zu einem dunkelrothen Pulver aus. — $K_2C_{28}H_{30}O_5 + 2H_2O$ (E.). — $K_2C_{28}H_{32}O_5 + 2H_2O$ (E.). — Die Ca- und Ba-Verbindungen sind amorph, in H_2O und Weingeist unlöslich.

Verbindung $C_{28}H_{40}O_7$. *D.* Eine alkalische Bixinlösung bleibt einige Tage mit Natriumamalgam stehen und wird dann mit H_2SO_4 gefällt (ETTI). — Farbloser Lack. Löslich in Aether.

Amorphes Bixin. *D.* Siehe Bixin. — Verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Verhält sich im Allgemeinen wie das krystallisirte Bixin, die Alkalisalze werden aber nicht durch Soda gefällt. Die Alkalisalze des krystallisirten Bixins scheiden, beim Kochen mit Wasser, amorphes Bixin ab, identisch mit dem im Orlean vorkommenden. Das amorphe Bixin enthält mehr Sauerstoff als das krystallisirte (ETTI).

7. Blumenblau, Anthocyanin. *V.* In den Kornblumen, Veilchen, Irisblüthen (CLOËZ, FRÉMY, *J.* 1854, 613; vgl. MARQUART, *Berz. Jahreshb.* 16, 259; FILHOL, *J.* 1855, 658). —

Bläuliche Flocken. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Säuren roth, durch Alkalien grün gefärbt. Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung von Hyacinthen und Veilchen: SCHÖNN, *Fr.* 9, 328.

Verhalten und Absorptionsspektre der blauen, violetten und rothen Blütenfarbstoffe: SACHSSE, *Farbstoffe* u. s. w. S. 72. Farbstoffe der Caryophyllinen: HILGÆR, *J.* 1879, 901.

8. Blumengelb. Die gelben Blumen enthalten Xanthin und Xanthein (FRÉMY, CLOËZ, *J.* 1854, 614).

Das Xanthin wird aus den Blumen von Helianthus annuus durch Alkohol ausgezogen. Es ist gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Das Xanthein wird durch Behandeln gelber Dahlienblumen mit Alkohol gewonnen. Es ist amorph, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet mit Basen gelbe und braune, meist unlösliche Verbindungen.

Verhalten von Xanthin und Xanthein: FILHOL, *J.* 1855, 535 und 536. — Das Blumengelb ist verschieden von dem gelben Farbstoffe im Chlorophyll und von dem Farbstoffe der herbstlich gefärbten Blätter: PRINGSHEIM, *J.* 1874, 160. — Absorptionsspektrum und Verhalten des Blumengelb: s. SACHSSE, *Farbstoffe*, S. 67.

9. Brasilin $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_3(OH)_2.C_4H_4(C_6H_5O_2)$ ($C_4:OH:OH = 1:2:4$) = $(OH)_2.C_6H_3.C_{10}H_7O(OH)_2 = OH.C_6H_3O.C_{10}H_7(OH)_2$. *V.* Im Brasilienholz (Roth- oder Fernambukholz) (von *Caesalpinia echinata Lam.* — von der Stadt Fernambuco in Brasilien) (CHEVREUL). Im Sapanholz (von *Caesalpinia Sapan L.* — Japan) (BOLLEY, *J.* 1864, 545). — *D.* Die beim Aufbewahren von käuflichem Brasilienholzextrakte sich ausscheidenden Krusten bestehen aus Brasilin und Brasilinkalk (KOPP, *B.* 6, 447). Man löst sie in kochendem, mit 5–10% Alkohol versetztem Wasser, unter Zugabe von etwas Salzsäure und Zinkstaub (LIEBERMANN, *BURG*, *B.* 9, 1835). — Krystallisirt (aus absol. Alkohol) wasserfrei und auch mit H_2O (SCHALL, *B.* 27, 530) in kompakten, klaren, bernsteingelben, rhombischen (?) Krystallen, oder mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in weissen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln (L., B.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit Karminfarbe; durch Zinkstaub wird die Lösung entfärbt, sie absorbiert aber an der Luft sofort Sauerstoff und wird wieder roth. Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von Brasilin in Natronlauge entsteht ein Körper $C_9H_6O_4$ (s. u.). Bei vorsichtiger Oxydation entsteht aus Brasilin Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5$. Durch Behandeln einer ätherischen Brasilinlösung mit salpetriger Säure soll nach BENEDIKT (*A.* 178, 100) ein Farbstoff $C_{66}H_{51}O_2N$ entstehen; wahrscheinlich ist derselbe nur unreines Brasileïn. Mit $KClO_3$ und HCl liefert Brasilin Isotrichlorglycerinsäure. Brom wirkt, in der Kälte, substituierend. Beim Eintragen von Brom in eine siedende, eisessigsäure Lösung entstehen Bromderivate des Brasileïns (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3016). Mit HNO_3 entsteht Trinitoresorcin (REIM, *B.* 4, 334). Liefert bei der trockenen Destillation Resorcin. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin (LIEBERMANN, *BURG*), Ameisensäure und Essigsäure (M. WIEDEMANN, *B.* 17, 195). Beim Erhitzen mit HJ entsteht Brasinol $C_{16}H_{14}O_4$ und dann ein amorpher Körper $C_{16}H_{26}O_8$ (?) (WIEDEMANN). Beim Erhitzen von 2 g Brasilin mit 2 g rothem Phosphor und 20 g HJ (spec. Gew. = 1,96) auf 200° entsteht ein Oel, das aus den Kohlenwasserstoffen C_9H_{18} (Siedep.: $155-165^\circ$), $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: $170-175^\circ$) und $C_{11}H_{20}$ (Siedep.: $180-185^\circ$) besteht (SCHALL, *B.* 27, 529). Verhalten gegen Methyljodid u. s. w.: DRALLE, *B.* 17, 376. — $Pb.C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln; wird durch Fällen einer kochenden, wässrigen Brasilinlösung mit Bleiacetat erhalten (L., B.).

Dimethyläther (?). *B.* Entsteht, neben dem Trimethyläther, aus Brasilin, C_2H_5ONa und CH_3J (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3012; SCHALL, *B.* 27, 526). Wird dem Gemisch durch Natronlauge entzogen. — Unlöslich in Soda. Löslich in Natronlauge; die Lösung ist farblos und beständig.

Trimethyläther $C_{19}H_{20}O_5 = C_{16}H_{11}O_2(OCH_3)_3$. *B.* Aus Brasilin, Natriumäthylat und CH_3J (SCHALL, DRALLE, *B.* 20, 3365; HERZIG, *M.* 14, 56; SCHALL, *B.* 27, 525). — *D.* Man vermischt die Lösung von 100 g Brasilin in Alkohol (von 98%) mit der Lösung von 30,26 g Natrium in absolutem Alkohol, giebt 207 g Methyljodid hinzu und erhitzt 40–50 Stunden lang auf $60-70^\circ$. Dann gießt man das Gemisch in 5–6 l Wasser und löst den gebildeten und gewaschenen Niederschlag in Aether. Die ätherische Lösung wird mit 1–2 procentiger Natronlauge geschüttelt und dann verdunstet (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3009). — Monokline (*B.* 21, 3010; STENGEL, *M.* 15, 269) Prismen. Schmelzpt.: $138-139^\circ$. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) erzeugt eine blutrothe, dann olivengrüne Färbung (SCH., *Dr.*, *B.* 22, 1547). Bei der Abkühlung des geschmolzenen Trimethyläthers entsteht amorphe Modifikation desselben, die bei $82-86^\circ$ schmilzt (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1430) und

beim Liegen oder beim Erhitzen auf 89° wieder in die krystallisirte Modifikation übergeht. Beim Erhitzen mit conc. HCl auf 150° entsteht Brasilinmonomethyläther.

Tetramethyläther $C_{20}H_{22}O_6 = C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$. *B.* Man erhitzt eine Lösung des Trimethyläthers (s. o.) in Benzol mit Natrium auf 120°, entfernt das unveränderte Natrium und erhitzt die Lösung mit CH_3J auf 120° (SCHALL, *B.* 27, 524). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 137—139° (HERZIO, *M.* 15, 140). Der geschmolzene Aether erstarrt, bei raschem Abkühlen, amorph und schmilzt dann bei 66—69°. Bei 78° geht die amorphe Form wieder in die krystallinische über.

Methyltriäthyläther $C_{23}H_{28}O_6 = CH_3O.C_{16}H_{10}O(O.C_2H_5)_3$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen des Trimethyläthers (s. o.) mit C_2H_5J und etwas Kali (SCHALL, *B.* 27, 525). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

Acetat des Trimethyläthers $C_{21}H_{24}O_6 = (CH_3O)_3.C_{16}H_{10}O(O.C_2H_5O)$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°; tritt auch amorph auf und schmilzt dann bei 80—90° (SCHALL, *B.* 27, 526; HERZIO, *M.* 15, 140). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Beim Erwärmen mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Dehydrobrasilintrimethylätheracetat.

Diacetat des Dimethyläthers $C_{22}H_{22}O_7 = (CH_3O)_2.C_{16}H_{10}O(O.C_2H_5O)_2$. Schmelzp.: 90—91° (SCHALL, *B.* 27, 526).

Triacetylbrasilin $C_{22}H_{20}O_8 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_3O_5$. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Kochen von Brasilin mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1139). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°.

Tetracetylbrasilin $C_{24}H_{22}O_9 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_5$. *D.* Aus Brasilin und Essigsäureanhydrid bei 130° (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1886; BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1139). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—151°.

Dichlorbrasilin $C_{16}H_{12}Cl_2O_5$ und **Dibrombrasilin** $C_{16}H_{12}Br_2O_5$ werden durch Fällen von Brasilin mit Chlor- oder Bromwasser erhalten (*L.*, *B.*). Beide Körper sind amorph.

Brombrasilin $C_{16}H_{13}BrO_5$ (bei 100°). *B.* Beim Erhitzen von Tetracetyl brombrasilin mit Barytwasser (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1140). Man säuert die Lösung mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Braunrothe, glänzende Blättchen (aus schweflige Säure haltigem Wasser).

Brombrasilintetramethyläther $C_{20}H_{21}BrO_5 = C_{16}H_9BrO_5(CH_3)_4$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung des Brasilintetramethyläthers mit (1 Mol.) Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3014). — Lange Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180—181°.

Brombrasilintetramethylätherdibromid $C_{20}H_{19}Br_3O_5 = C_{16}H_7BrO(OCH_3)_4.Br_2$. *B.* Entsteht, neben β -Dibrombrasilintetramethylätherdibromid, bei vorsichtigem Erhitzen bis nahe zum Sieden einer, unter starker Kühlung bereiteten, Mischung aus einer 20procentigen Lösung von Brasilintetramethyläther und einer 10procentigen Lösung von Brom in Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1432). Man filtrirt nach einigen Stunden, sobald sich das Dibrombrasilintetramethylätherdibromid auszuschcheiden beginnt. — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 2 Mol. $C_2H_4O_2$ in scharlachrothen Krystallen.

Dibromid $C_{20}H_{18}Br_4O_5 = C_{16}H_8Br_4O_5(CH_3)_4$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung des Brasilintetramethyläthers mit 2 Mol. Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3014). — Rothbraune Krystalle. Giebt an verdünntes NH_3 oder Na_2CO_3 zwei Atome Brom ab.

Tetracetyl brombrasilin $C_{24}H_{21}BrO_9 = C_{16}H_9BrO_6(C_2H_3O)_4$. *B.* Durch allmähliches Versetzen einer abgekühlten, eisessigsäuren Lösung von Tetracetylbrasilin mit einer eisessigsäuren Lösung von Brom (BUCHKA, *A.* 17, 685). — Feine, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—204°.

Dibrombrasilin $C_{16}H_{12}Br_2O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer eisessigsäuren Brasilinlösung mit Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1550). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 170—180° zu einer rubinrothen Masse.

Dibrombrasilintetramethyläther $C_{20}H_{20}Br_2O_6 = C_{16}H_8Br_2O(OCH_3)_4$ (?). *B.* Aus Brasilintetramethyläther, gelöst in Alkohol, und Brom, gelöst in Eisessig, bei Zimmertemperatur (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1431). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 215°.

Dibromid $C_{20}H_{18}Br_4O_5 = C_{16}H_6Br_2O(OCH_3)_4.Br_2$. *B.* Siehe Monobrombrasilintetramethylätherdibromid (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1432). Findet sich im Filtrat von Monobrombrasilintetramethylätherdibromid. — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in braunrothen oder scharlachrothen Krystallen.

Isomeres Dibromid s. o.

Dibrombrasilinacetat $C_{18}H_{14}Br_2O_6 = C_{16}H_{11}Br_2O_4(O.C_2H_3O)$. Schmelzp.: 170° (SCHALL, *B.* 27, 528).

Diacetat $C_{20}H_{16}Br_2O_7 = C_{16}H_{10}Br_2O_8(O \cdot C_2H_5O)_2$. Schmelzpt.: 249° (SCHALL, B. 7, 528).

Tetracetyldibrombrasilin $C_{24}H_{20}Br_2O_9 + 2H_2O = C_{16}H_8Br_2O_5(C_2H_5O)_4 + 2H_2O$. B. Aus Dibrombrasilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHALL, DRALLE). — Schmelzpt.: 185° . Schwer löslich in Alkohol.

Tribrombrasilin $C_{16}H_{11}Br_3O_5$. B. Bei einstündigem Stehen von (1 Mol.) Brasilin mit (6 At.) Brom, beide gelöst in Eisessig (SCHALL, DRALLE, B. 22, 1552). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Bräunt sich bei $197-200^\circ$, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

Trimethyläther $C_{19}H_{17}Br_3O_6 = C_{16}H_8Br_3O_5(CH_3)_3$. Schmelzpt.: $109-112^\circ$ (SCHALL, B. 27, 527).

Acetat des Trimethyläthers $C_{21}H_{19}Br_3O_6 = (CH_3O)_3 \cdot C_{16}H_7Br_3O(O \cdot C_2H_5O)$. Schmelzpunkt: $179-180^\circ$ (SCHALL, B. 27, 527).

Triacetylderivat $C_{22}H_{17}Br_3O_8 = C_{16}H_8Br_3O_5(C_2H_5O)_3$. B. Aus Tribrombrasilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHALL, DRALLE). — Schmelzpt.: 147° . Schwer löslich in Alkohol.

Tetracetylderivat $C_{24}H_{19}Br_3O_9 = C_{16}H_7Br_3O_5(C_2H_5O)_4$. a. Aus Tribrombrasilin. B. Wie das Triacetylderivat, aber durch längeres Erhitzen (SCH., DR.). — Schmelzpt.: 263° . Außerst löslich in Alkohol (von 98%).

b. Aus Tetracetylbrasilin. B. Bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Tetracetylbrasilin (BUCHKA, ERCK, B. 18, 1140). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $145-147^\circ$.

Tetrabrombrasilin $C_{16}H_{10}Br_4O_5$. B. Bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Brasilin (BUCHKA, ERCK, B. 18, 1141). — Blassrothe, feine Nadeln (aus Alkohol).

Tetracetyltetrabrombrasilin $C_{24}H_{18}Br_4O_9 = C_{16}H_6Br_4O_5(C_2H_5O)_4$. B. Aus Tetrabrombrasilin mit Natriumacetat und Acetylchlorid (B., E., B. 18, 1141). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: $220-222^\circ$.

Ein isomeres *Tetrabrombrasilin (Tribrombrasilinbromid?)* entsteht bei mehrmaligem Aufkochen einer eisessigsäuren Lösung von Brasilin mit 2–3 Mol. Brom (SCHALL, DRALLE, B. 22, 1553). — Krystallisirt, aus Eisessig, mit $1\frac{1}{2}-2$ Mol. Eisessig in orange-farbenen Krystallen. Gibt an verd. NH_3 leicht ein Bromatom ab, sich dabei mit violetter Farbe lösend.

Brasilein $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$. B. Beim Stehen einer alkalischen Brasilinlösung an der Luft oder durch Versetzen einer heissen, wässrigen Brasilinlösung (3 Thle. Brasilin, 300 Thle. H_2O) mit alkoholischer Jodlösung (2 Thle. Jod, 20 Thle. Weingeist (LIEBERMANN, BURG, B. 9, 1886; vgl. BENEDIKT, A. 178, 101). Beim Stehen einer, unter Kühlung, mit (1 Mol.) pulverförmigem KNO_3 versetzten Lösung von (1 Mol.) Brasilin in (3 Thln.) Eisessig (SCHALL, DRALLE, B. 23, 1433). — D. Wie bei Hämatein (s. d.) (HUMMEL, PERKIN, B. 15, 2343). Man verdünnt die Lösung von 10 g Brasilin in möglichst wenig Alkohol mit 400 g Aether, giebt 5 g concentrirte Salpetersäure hinzu, lässt $1\frac{1}{2}$ Tag stehen, destillirt dann $\frac{2}{3}$ des Aethers ab und lässt den Rest an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser und dann mit siedendem Alkohol gewaschen (BUCHKA, ERCK, B. 18, 1142). — Mikroskopische, dünne, röthlichbraune, rhombische Tafeln mit grauem Metallglanz. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem. Die Lösung ist hellrosa gefärbt und besitzt eine orange Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit hochrother Farbe, die an der Luft langsam braun wird. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Isobrasileindisulfat. Mit HCl entsteht bei 100° Isobrasileinchlorhydrin. Färbt Thonerdebeizen roth, Eisenbeizen grauviolett. — $(C_{16}H_{11}O_2)_2 \cdot FeO_2$. B. Man versetzt eine kalte, wässrige Lösung von Brasilin mit $FeCl_3$ und leitet einige Stunden Luft durch (SCHALL, DRALLE, B. 25, 18). — Violettschwarzer Niederschlag.

Brasileinmethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = C_{16}H_{11}O_5 \cdot CH_3$. B. Bei einstündigem Erhitzen auf 150° von Brasilintrimethyläther mit konc. HCl (SCHALL, B. 27, 527).

Triacetylderivat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{16}H_9O_5(C_2H_5O)_3$ (bei 140°). B. Bei 1-2stündigem Kochen von Brasilein mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig Zinkstaub und einem Körnchen Chlorzink (SCHALL, DRALLE, B. 23, 1434). — Glänzende gelbliche Blättchen (aus Wasser). Schmelzpt.: $203-207^\circ$. Krystallisirt, aus Eisessig, mit zwei Mol. $C_2H_4O_2$.

Ist vielleicht ein Derivat des Brasilins (?).

Brasileindioxim $C_{16}H_{14}N_2O_5 = C_{16}H_{12}O_5(N \cdot OH)_2$ (bei 140°). Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig (SCHALL, DRALLE, B. 23, 1436).

Phenylhydrazinderivat $C_{25}H_{16}N_2O_4 + 3H_2O = C_{16}H_{12}O_4 \cdot N_2H \cdot C_6H_5 + 3H_2O$. Dunkelbraunes Pulver (SCHALL, DRALLE, B. 23, 1436).

Monoacetyldibrombrasilein $C_{18}H_{12}Br_2O_6 + \frac{3}{4}H_2O = C_{16}H_9Br_2O_5 \cdot C_2H_3O + \frac{3}{4}H_2O$. B. Beim Behandeln von Oktobrombrasilein mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (SCHALL, DRALLE, B. 23, 1428). — Dunkelbraunes Pulver.

Diacetyldibrombrasilein $C_{20}H_{14}Br_2O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_{16}H_8Br_2O_5(C_2H_3O)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dunkelbraunes Pulver (SCHALL, DRALLE, B. 23, 1428).

Triacetyldibrombrasilein $C_{22}H_{16}Br_2O_8 + \frac{3}{4}H_2O = C_{16}H_7Br_2O_5(C_2H_3O)_3 + \frac{3}{4}H_2O$. Dunkelbraunes Pulver (SCHALL, DRALLE, B. 23, 1429).

Tetraacetyldibrombrasilein $C_{24}H_{18}Br_2O_9 + H_2O = C_{16}H_6Br_2O_5(C_2H_3O)_4 + H_2O$. Gelbbraunes Pulver (SCHALL, DRALLE, B. 23, 1429).

Tribrombrasilein $C_{16}H_9Br_3O_5 + H_2O$. B. Durch Reduktion von Oktobrombrasilein (SCHALL, DRALLE, B. 23, 1429).

Tetraacetylderivat $C_{24}H_{17}Br_3O_9 + H_2O = C_{16}H_5Br_3O_5(C_2H_3O)_4 + H_2O$. Braunes Pulver (SCHALL, DRALLE).

Hexabrombrasilein, Tribrombrasileintribromid $C_{10}H_6Br_6O_5$. B. Beim Eingießen von 25 g Brom (vermischt mit 25 g Eisessig) in eine siedende Lösung von 5 g Brasilin in 100 g Eisessig (SCHALL, DRALLE, B. 22, 1554). Man kocht noch $\frac{1}{2}$ Min. lang. — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 2 Mol. Essigsäure in großen, braunrothen, glänzenden Spiefen. Gibt an Wasser und Alkohol Brom ab.

Oktobrombrasilein $C_{16}H_4Br_8O_5$. B. Bei 1 Min. langem Kochen von 5 g Brasilin (gelöst in 100 g Eisessig) mit 50 g Brom (gelöst in 50 g Eisessig) (SCHALL, DRALLE, B. 22, 1550). — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 2 Mol. Essigsäure in rothen Krystallen.

Nonobrombrasilein $C_{16}H_2Br_9O_5$. B. Wie das Oktobromderivat, nur kocht man $\frac{1}{4}$ Stunde lang (SCHALL, DRALLE). — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 1 Mol. Essigsäure in rothbraunen Krystallen. Gibt an verd. NH_3 5 At. Brom ab.

Isobrasileinendisulfat $C_{16}H_{11}O_4 \cdot SO_4H$. D. Man löst Brasilein in kaltem Vitriolöl und fällt die Lösung mit heißem Eisessig (HUMMEL, PERKIN). — Kleine Krystalle. Sehr wenig löslich in kochendem Eisessig. Verliert, beim Behandeln mit Alkohol, einen Theil seiner Schwefelsäure. Sehr leicht löslich in NH_3 mit hochrother, in Natronlauge mit bläulichrother Farbe.

Basisches Sulfat $C_{16}H_{12}O_5 \cdot (C_{16}H_{11}O_5 \cdot SO_4H)_2$. B. Beim Behandeln von Isobrasileinendisulfat mit Alkohol (H., P.). — Mikroskopische, scharlachrothe Nadeln. Etwas löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

Isobrasileinchlorhydrin $C_{16}H_{11}O_4Cl$. B. Bei 8—10stündigem Erhitzen von Brasilein mit konc. HCl, im Rohr, auf 100° (HUMMEL, PERKIN). — Dunkelbraune, violettglänzende, krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser, unter Abscheidung von etwas HCl, zur orangegefärbten Lösung. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen fluoresciren grün.

Isobrasileinbromhydrin $C_{16}H_{11}O_4 \cdot Br$. B. Aus Brasilein und HBr (H., P.). — Mikroskopische Krystalle.

Trimethylätherdehydrobrasilin $C_9H_{16}O_5 = (CH_3O)_3 \cdot C_{16}H_6O \cdot OH$. B. Das Acetat entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. Brasilintrimethylätheracetat mit $\frac{1}{2}$ Thl. CrO_3 und Eisessig (HERZIG, M. 16, 914). Man fällt mit Wasser und verseift das gefällte Acetat. — Unbeständig.

Methyläther $C_{20}H_{18}O_5 = C_{16}H_6O(OCH_3)_4$. Schmelzp.: $136-155^\circ$ (H.).

Acetat $C_{21}H_{18}O_6 = (CH_3O)_3 \cdot C_{16}H_6O \cdot C_2H_3O_2$. Plättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: $174-176^\circ$ (HERZIG). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Brasinol $C_{16}H_{14}O_4$. B. Bei mehrstündigem Kochen von Brasilin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) und rothem Phosphor (M. WIEDEMANN, B. 17, 194). — Dunkelbraunes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser, Aether und verdünnten Säuren, leicht in Alkohol und Alkalien, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (?). Wandelt sich, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° , in einen amorphen Körper $C_{16}H_{26}O_8$ (?) um.

Verbindung $C_9H_6O_4 = C_6H_3(OH)_2 \cdot C_3HO_2(C_6:OH:OH = 1:2:4)$. B. Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von Brasilin in Natronlauge (SCHALL, DRALLE, B. 21, 3016). — Flache, mikroskopische, diamantglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 271° . Schwer löslich in Aether, leichter in Wasser und Alkohol. Unver-

ändert löslich in Vitriolöl. — $C_9H_6O_4 \cdot PbO + H_2O$ (bei 120°). Nadelchen (SCH., DR., B. 25, 22).

Dimethyläther $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_4O_2(OCH_3)_2$. Glänzende, goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: $169-170^\circ$ (SCHALL, DRALLE, B. 25, 20). Mäsig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht p-Methoxylsalicylsäure.

Diacetylderivat $C_{13}H_{10}O_6 = C_9H_4O_2(O \cdot C_2H_3O)_2$. Dünne Nadeln (aus Essigsäure von 50 %). Schmelzp.: $148-149^\circ$ (SCH., DR., B. 25, 21). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig.

Dibenzoat $C_{28}H_{14}O_6 = C_9H_4O_4(C_7H_5O)_2$. Schmelzp.: $205-206^\circ$ (SCHALL, B. 27, 528).

Dibromderivat $C_9H_4Br_2O_4$. B. Entsteht, neben der Verbindung $C_9H_6O_4 \cdot 2HBr$, beim Versetzen einer siedenden Lösung des Körpers $C_9H_6O_2$ (s. S. 655) in Eisessig mit einer siedenden 6,5procentigen Lösung von Brom in Eisessig (SCHALL, DRALLE, B. 25, 23). Man trennt die beiden Körper durch wiederholte fraktionirte Krystallisation aus Eisessig. — Fleischfarbene Spießle (aus Eisessig). Schmelzp.: 235° .

Tribromderivat $C_9H_3Br_3O_4$. B. Aus dem Körper $C_9H_6O_4$ (s. o.) und (2 Mol.) Brom, beide gelöst in siedendem Eisessig (SCHALL, DRALLE, B. 25, 23). — Mikroskopische, fleischfarbene Prismen (aus ganz verd. Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 257 bis 258° . Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Verbindung $C_9H_6O_4 \cdot 2HBr$ (?). B. Siehe das Dibromderivat $C_9H_4Br_2O_4$ (SCHALL, DRALLE, B. 25, 22). — Mikroskopische, bräunliche Nadelchen (aus Eisessig). Erweicht bei $225-227^\circ$, unter Bräunung. In Eisessig leichter löslich als $C_9H_4Br_2O_4$.

10. Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$. V. Im Safflor, den getrockneten Blumenblättern der Färberdistel (*Carthamus tinctorius* L. — Persien). Der Safflor enthält $20-30\%$ eines gelben und in Wasser löslichen, und $0,3-0,6\%$ eines rothen, in Wasser unlöslichen Farbstoffes. — D. Der mit Wasser gewaschene Safflor wird mit Wasser, das 15% krystallisirte Soda enthält, zum Brei angerührt, die Masse nach einigen Stunden abgepresst und die Lösung nahezu mit Essigsäure neutralisirt. Durch eingelegte Baumwolle wird das Carthamin niedergeschlagen; nach 24 Stunden behandelt man die Baumwolle eine halbe Stunde lang mit fünfprocentiger Sodalösung und fällt dann das gelöste Carthamin mit Citronensäure. Es wird in starkem Alkohol gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet (SCHLEPER, A. 58, 362). — Dunkelrothes grünlich schillerndes, amorphes, körniges Pulver; nimmt beim Reiben Metallglanz an. Kaum löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol, unlöslich in Aether; in jedem Verhältniss löslich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien mit tiefrother Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol und noch leichter durch Alkalien. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure (MALIN, A. 136, 117).

Safflorgelb $C_{24}H_{30}O_{15}$. D. Der wässrige Auszug des Safflors wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Filtrat wird auf Zusatz von NH_3 die Bleiverbindung des Safflorgelb gefällt, die man durch H_2SO_4 zerlegt. Die wässrige Lösung des Farbstoffes wird zum Syrup verdunstet und dann, durch absoluten Alkohol, das Safflorgelb ausgezogen (SCHLEPER, B. 58, 358). — Löslich in Wasser und Alkohol; die wässrige Lösung zersetzt sich rasch an der Luft und scheidet einen braunen Niederschlag ab. — $4PbO \cdot C_{24}H_{30}O_{15}$ (?). Voluminöser, gelber, flockiger Niederschlag.

11. Chicaroth. V. Im Chicaroth oder Carajuru, welches sich bei längerer Behandlung der Blätter von *Bignonia Chica* (am Orinoco) mit Wasser als Satzmehl abscheidet (ERDMANN, J. 1857, 487). — Der rothe Farbstoff kann aus dem Chica durch Alkohol ausgezogen werden. Er löst sich nicht in Aether und kohlen-sauren Alkalien, löst sich aber in freien Alkalien. Er wird von Chromsäure zu Anissäure oxydirt; mit HNO_3 entsteht Pikrinsäure.

12. Chlorophyll, Blattgrün. MARCHLEWSKI, *Die Chemie des Chlorophylls*. Hamburg und Leipzig, 1895. V. Ist die Ursache der grünen Farbe der Pflanzen. Findet sich in denselben in geringer Menge, und zwar stets an Protoplasma gebunden. Es kann den Chlorophyllkörnern durch Lösungsmittel (Alkohol von 90%) entzogen werden. Die Lösung hält indessen daneben Caroten u. s. w. Die alkoholische Lösung ist grün, im durchfallenden Lichte und bei starker Concentration roth und zeigt eine blutrothe Fluorescenz. Sie wird am Sonnenlichte bald entfärbt. Charakteristisch für die alkoholische Lösung ist das Absorptionsspektrum. Eine sehr concentrirte Lösung lässt nur das Roth vor der Linie B hindurch. In verdünnterer Lösung beobachtet man vier Absorptions-

streifen, bei C, D, zwischen D und E und bei E. Der dritte Streifen ist der breiteste (TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 371; vgl. KRAUS, *Sachsse, Farbstoffe* u. s. w. S. 11; CHAUTARD, *A. ch.* [5] 3, 5; KRAUS, *J.* 1873, 154; PRINGSHEIM, *J.* 1874, 160; 1875, 124; SCHÖNN, *Fr.* 9, 327; GERLAND, RAUWENHOFF, *J.* 1871, 178; TIMIRIASEW, *J.* 1872, 137; POCKLINGTON, *J.* 1873, 156; SORBY, *J.* 1874, 157). Verhalten des Chlorophylls gegen Lösungsmittel; Aenderung des Absorptionsspektrums durch Zusatz von Säuren oder Alkalien: RUSSELL, LAPIK, *Soc.* 41, 334. — Verhalten des Chlorophylls gegen Natrium: SACHSSE, *J.* 1881, 1010.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Chlorophylllösung entsteht zunächst Chlorophyllan, das dann weiter in β -Phylloxanthin und endlich in Phyllotaonin umgewandelt wird. Alkalien verwandeln das Chlorophyll in Chlorophyllinsäure (Phyllotaonin).

Xanthophyll. *V.* Ist der gelbe, das Chlorophyll begleitende Farbstoff der Pflanzen (HANSEN, *Die Farbstoffe des Chlorophylls.* 1889. S. 58; ARNAUD, *C. r.* 100, 751; HANSEN, *Soc.* 58, 171). — Orangerothe, glänzende Nadeln, löslich in CS_2 , mit rother Farbe. Schwer löslich in Aether und Benzol, sehr schwer in Alkohol. Schüttelt man eine alkoholische Lösung von rohem Chlorophyll mit Ligroin, so geht vorzugsweise blaues Kyanophyll in das Ligroin über, während im Alkohol gelbes Xanthophyll gelöst bleibt (SACHSSE). Das Xanthophyll ist ausgezeichnet durch zwei Bänder.

Identisch mit Caroten (s. Bd. II, S. 243) (?).

In den bei Lichtabschluss aufgezogenen (etiolierten) Pflanzen findet sich, nach PRINGSHEIM, ein gelber Farbstoff Etiolin, der vielleicht identisch ist mit Xanthophyll. In den herbstlich gelben Blättern findet sich ein anderer gelber Farbstoff, der in Alkohol und Aether löslich ist und von Säuren smaragdgrün gefärbt wird (PRINGSHEIM). — Eigenschaften (Absorptionsspektra) der verschiedenen Pflanzenfarbstoffe: TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 370; vgl. SORBY, *J.* 1874, 157.

Alkachlorophyll, Chlorophyllinsäure, Rein-Chlorophyll $C_{52}H_{57}N_7O_7$. *B.* Beim Kochen von Chlorophyll mit alkoholischem Natron (TSCHIRCH, *Soc.* 45, 60; SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 336). — *D.* Man kocht Gras mit Alkohol aus, lässt die filtrirte Lösung 24 Stunden stehen, filtrirt und kocht die klare Lösung einige Stunden mit festem Natron. Die nach 24 Stunden filtrirte Lösung wird durch CO_2 gefällt, der Niederschlag wird abfiltrirt, mit absol. Alkohol gewaschen, nach dem Trocknen in wenig Wasser gelöst und durch NaCl-Lösung gefällt. Nach einigen Tagen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und mehrfach mit warmem Alkohol extrahirt. Der Rückstand des alkoholischen Auszuges wird mit (1 Thl.) Alkohol und (1 Thl.) Aether gewaschen, dann in Wasser gelöst, die Lösung schwach mit Essigsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die mit Wasser gewaschene, ätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen durch Ligroin gereinigt (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 284, 85). — Dunkelblaugrüne, stark glänzende Masse. Schwer löslich in absol. Aether, leicht in Alkohol; unlöslich in Wasser, CS_2 , Benzol und Ligroin. Mit konc. HCl entsteht Phyllotaonin $C_{46}H_{46}N_6O_6$. Leicht löslich in Kalilauge mit dunkelsmaragdgrüner Farbe und stark rother Fluorescenz. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 195° mit alkoholischem Kali entstehen NH_3 , Phylloporphyrin $C_{32}H_{34}N_4O_2$ u. A. Spektrum der ätherischen Lösung: *A.* 284, 91. — Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aether.

Phyllocyanin. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Chlorophylllösung mit HCl. — *D.* Man kocht frisches Gras mit starkem Alkohol aus, lässt die abgessene Lösung zwei Tage stehen und leitet dann einen Salzsäurestrom durch die abfiltrirte Lösung. Man lässt einige Zeit stehen und filtrirt. Den Niederschlag löst man in Aether und schüttelt die filtrirte Lösung mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure. Die abgehobene ätherische Schicht wird wiederholt mit Salzsäure geschüttelt; sie enthält das Phylloxanthin. Die salzsauren Lösungen lässt man an der Luft stehen und füllt sie dann durch überschüssiges Wasser. Der gewaschene Niederschlag wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 331). Bei mehrstündigem Stehen, unter Schütteln, von Phylloxanthin mit etwas Aether, und konc. HCl (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 284, 104). — Dunkelblaue, mikroskopische Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei $160-180^\circ$. Wird von Alkalien oder Mineralsäuren in Phyllotaonin verwandelt. Leicht löslich in Aether, CS_2 , Benzol und besonders in $CHCl_3$, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Die Lösungen sind braungrün und fluoresciren roth. Liefert, mit Kupferacetat, ein krystallisirtes, dem Indigo ähnliches Salz $Cu_2.C_{68}H_{71}N_5O_{17}$.

Phylloxanthin. *B.* Siehe Phyllocyanin (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 334). Das ätherische Filtrat von der Darstellung des Phyllocyanins lässt man an der Luft verdunsten, löst den hierbei erhaltenen Niederschlag in $CHCl_3$, fällt die Lösung durch viel Alkohol, und löst den, mit Alkohol gewaschenen, Niederschlag in kochendem Eisessig.

— Amorph. Dunkelgrün. Leicht löslich in CHCl_3 , CS_2 , Aether, Benzol und in kochendem Alkohol. Liefert, mit konc. HCl , Phyllocyanin.

Phyllotaonin $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6 = \text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_5 \cdot \text{OH}$ (?). *B.* Ist das schließliche Zersetzungsprodukt des Phyllocyanins durch Säuren oder Alkalien (SCHUNCK, *Soc.* 56, 279; SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 340). Beim Behandeln von Alkachlorophyll mit konc. HCl (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 284, 87). — *D.* Siehe die Ester. — Wird aus den Salzen, durch Säuren, in gelben Flocken gefällt. Stahlblaue, monokline Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 184° . Leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether, löslich in CHCl_3 , CS_2 , Benzol und Eisessig. Die Lösung in konc. Salzsäure ist blaugrün. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 190° entsteht Phylloporphyrin.

Methylester $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3$. *D.* Man kocht Gras zwei Stunden lang mit einer Lösung von Natron in Holzgeist, läßt einige Zeit stehen und leitet dann in die abgegossene Flüssigkeit kurze Zeit Salzsäuregas ein. Nach 10tägigem Stehen filtrirt man die ausgeschiedenen Krystalle ab, löst sie in CHCl_3 und fällt durch viel Alkohol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 337). — Lange, purpurfarbene Nadeln, im durchfallenden Lichte braun. Schmilzt gegen 210° . Wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether, leicht in CHCl_3 .

Aethylester $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Gleicht dem Methylester (SCH., M.). Schmilzt gegen 200° .

Acetat $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Purpurfarbene Nadeln, erhalten durch Kochen von Phyllotaonin mit Eisessig (SCH., M.).

Phylloporphyrin $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 190° von Phyllotaonin mit alkoholischem Kali (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 284, 94). Man verdünnt mit Wasser und extrahirt die mit HCl angesäuerte Lösung mit Aether. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wird mit Alkohol ausgekocht und die filtrirte Lösung mit einer alkoholischen Zinkacetatlösung versetzt. Der nach einiger Zeit abgeschiedene, rothe Niederschlag wird in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen HCl versetzt, mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. — Dunkelrothviolette, mikroskopische, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Aether, mit rother Farbe und rother Fluorescenz, sehr schwer in CS_2 , leicht in Mineralsäuren und Eisessig, fast unlöslich in verd. Alkalien. Das Spektrum der Lösungen (*A.* 284, 101; 290, 311) ist genau dasselbe wie jenes des Hämatorporphyrins. Die Lösung in Eisessig wird durch HNO_3 grünlich gefärbt, die Färbung verschwindet beim Erwärmen. — $\text{Zn} \cdot \text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$. Feurigrothe Schüppchen (aus Al)kohol).

Chlorophyllan. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Chlorophylllösung mit Säuren (HOPPE, *H.* 4, 203; TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 374; vgl. HOPPE, *H.* 3, 343; GAUTIER, *B.* 32, 499). Bildet sich auch bei der winterlichen Verfärbung einiger immergrüner Coniferen. — *D.* Die Darstellung des Chlorophyllans muss im Dunkeln geschehen. Grasblätter werden dreimal mit Aether 24 Stunden lang kalt extrahirt und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich, beim Stehen, Erythrophyll aus; die davon abfiltrirte Lösung wird in gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und dann in Aether gelöst. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich Krystalle ab, die man mit kaltem Alkohol wäscht und dann aus heissem Alkohol und hierauf aus Aether wiederholt umkrystallisirt (HOPPE). — Spinat- oder Kresseblätter werden zerrieben, der Brei durch wenig Soda neutralisirt und dann gepresst. Den Pressrückstand vertheilt man in Alkohol von 55% und presst ihn abermals. Er wird dann mit Alkohol von 83% ausgezogen, die alkoholische Lösung mit Thierkohle (15 g auf 1 l Lösung) 4—5 Tage lang in Berührung gelassen und die Kohle hierauf abfiltrirt und mit Alkohol (von 65%) gewaschen, um Chlorophyll zu entfernen. Durch Ligroïn wird endlich aus der Kohle das Chlorophyllan ausgezogen (GAUTIER). — Kleine, flache, dunkelgrüne, häufig rosettenförmig vereinigte Nadeln und Tafeln; im durchfallenden Lichte braun gefärbt. Weich, wie Bienenwachs. Schmilzt, im völlig trockenen Zustande, oberhalb 110° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Färbt sich am Lichte langsam braungrün. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, leicht in Aether, Benzol, CHCl_3 und Ligroïn; löslich in CS_2 . Die alkoholische Lösung ist gelb (TSCHIRCH) und fluorescirt roth, wie eine frisch bereitete Chlorophylllösung. Die verdünnte alkoholische Chlorophyllanlösung (1 mg im Liter) zeigt den Absorptionsstreifen zwischen B und C; die Absorptionsbänder zwischen D und F sind viel dunkler und breiter wie in der Chlorophylllösung. — Bildet mit den Alkalien lösliche, mit allen übrigen Basen unlösliche Verbindungen. Gibt mit Reduktionsmitteln gelbe, mit Oxydationsmitteln rothe und andere Farbstoffe. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Cholin, Glycerinphosphorsäure und Chlorophyllansäure (HOPPE, *H.* 5, 75). Beim

Erhitzen mit Kali auf 260° entsteht Dichromatinsäure $C_{20}H_{34}O_3$. Wird von concentrirter Salzsäure in Phylloxanthin und Phyllocyanin zerlegt. Zusammensetzung des Chlorophyllans:

C = 74,0%; — H = 9,8%; — N = 4,15%; — O = 10,33%; — Asebe(Phosphate) = 1,75% (G.).
 = 73,3%; — = 9,7%; — = 5,69%; — = 9,53%; — = 1,72% (H.).

Chlorophyllansäure. *B.* Beim Kochen von Chlorophyllan mit alkoholischem Kali (HOPPE, *H.* 5, 75). Nach einstündigem Kochen sättigt man die Lösung mit CO_2 , löst den Niederschlag von Chlorophyllansäuresalz und K_2CO_3 in Wasser, fällt mit Baryumacetat und behandelt den Niederschlag mit Essigsäure und Aether. — Blauschwarze, metallglänzende, rhomboëdrische Krystalle. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether. Die ätherische Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen im Roth, zwischen B und C. Das Kaliumsalz ist sehr schwer löslich in Alkohol; das Baryumsalz löst sich sehr wenig in Wasser.

Chrysophyll. Ist ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls (?) (HARTSEN, *J.* 1872, 797). Die Blätter von *Mercurialis perennis* und *Ulmus* halten im Frühjahr viel Chrysophyll, aber nicht im Herbste (HARTSEN, *J.* 1873, 843). — *D.* Die Blätter von *Mercurialis perennis*, *Ulmus campestris*, *Aesculus hippocastanum* u. a. werden mit starkem Alkohol ausgezogen und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das ausgeschiedene Pulver wäscht man mit Ligroin und krystallisirt es aus kaltem Alkohol um (HARTSEN, *J.* 1875, 827). — Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, kaltem Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in Aether und Benzol. Färbt sich mit Vitriolöl blau.

Erythrophyll. *V.* Findet sich, neben Chlorophyll, in den grünen Blättern und ist möglicherweise ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls (BOUGAREL, *Bl.* 27, 442; HOPPE, *H.* 3, 343). — *D.* Pflirschblätter werden mit Aether extrahirt, mit Alkohol übergossen und dann, nach zweitägigem Stehen, der Alkohol abgossen (BOUGAREL). — Rothe Blättchen mit grünem Reflexe. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, sehr leicht löslich (mit gelbrother Farbe) in $CHCl_3$ und Benzol, und mit rosenrother Farbe in CS_2 .

Xanthophyllidrin. *V.* In den grünen Blättern (MACCHIATI, *G.* 16, 232). — Citrongelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Glycerin, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

13. Colein $C_{10}H_{10}O_5$. *V.* In *Coleus Verscaffeltii* (CHURCH, *J.* 1877, 933). — *D.* Die Pflanze wird mit Alkohol extrahirt, die Lösung mit $BaCO_3$ versetzt, filtrirt, das Filtrat abdestillirt und das ausgeschiedene Harz durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether oder Wasser gereinigt. — Purpurrothes Harz; unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

14. Curcumin $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_3(OH)(OCH_3).CH(C_5H_5).CO_2H$ (CH:OCH₃:OH = 1:3:4) (?). *V.* In der Curcumawurzel (von *Curcuma longa* und *C. viridiflora* — Indien, Java) (DAUBE, *B.* 3, 609; IWANOW, *B.* 3, 624; KACHLER, *B.* 3, 713; JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 77). — *D.* Durch CS_2 oder Destillation mit Wasser wird aus Curcumawurzel zunächst ein Oel entfernt, dann durch Aether Curcumin ausgezogen, das man aus Aether oder Benzol umkrystallisirt (IWANOW). — Man kocht die Wurzel mit Benzol aus, löst das auskrystallisirte Curcumin in kaltem Alkohol, fällt die Lösung mit alkoholischem Bleiacetat, unter Zusatz von etwas Bleiessig, und zerlegt den Niederschlag durch H_2S . Dem Schwefelblei wird das Curcumin durch Alkohol entzogen (DAUBE). — Das alkoholische Extrakt der Wurzel wird mit Aether, und der in Lösung gegangene Antheil mit NH_3 behandelt. Durch $CaCl_2$ werden aus der ammoniakalischen Lösung Beimengungen gefällt und dann durch HCl Curcumin niedergeschlagen (KACHLER). Man entzieht der Wurzel, durch Ligroin, das Oel, dann erschöpft man die Wurzel durch Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und krystallisirt das Curcumin wiederholt aus Alkohol um (JACKSON, MENKE). — Gelbe oder orangegelbe Prismen mit blauem Reflex. Schmelzpt.: 178° (JACKSON, MENKE). Löslich in 2000 Thln. Benzol (*D.*). Unlöslich in Wasser und Ligroin; etwas löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, schwerer in Aether; wenig löslich in CS_2 und Benzol. Die ätherische Lösung fluorescirt grün. Löst sich etwas beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$; giebt mit Kalkwasser eine rothe Lösung und mit Barytwasser einen schwarzbraunen, pulverigen Niederschlag. Löst sich in Alkalien mit lebhaft rothbrauner Farbe (Nachweis von freien Alkalien durch Curcumapapier). Bleiacetat bewirkt in einer alkoholischen Curcuminlösung einen feurig-rothen Niederschlag $Pb.C_{20}H_{18}O_6$ (?) (DAUBE). Cur-

cumin wird durch Borsäurelösung, erst nach dem Trocknen, orangeroth gefärbt; verdünnte Säuren heben die Färbung nicht auf, verdünnte Alkalien verändern aber die Färbung in Blau (D.) (Reaktion auf Borsäure). Von verdünnter Salpetersäure wird Curcumin zu Oxalsäure oxydirt (O.); mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2 und Essigsäure (J., M.; vgl. dagegen IWANOW, *B.* 6, 197). Bei der Oxydation mit KMnO_4 wird etwas Vanillin gebildet. Von Natriumamalgam wird Curcumin zu Hydrocurcumin reducirt, während mit Zinkstaub und Essigsäure (oder Zinkstaub und NH_3) das Anhydrid des Hydrocurcumins entsteht. In Gegenwart von CS_2 nimmt Curcumin 4 Atome Brom auf, während in Gegenwart von Eisessig Pentabromcurcuminbromid entsteht. Liefert mit POCl_3 ein Anhydrid (?) (JACKSON, MENKE, *Am.* 6, 80). Verhalten gegen Natriumamalgam: KACHLER.

Salze: JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 77. — $\text{K.C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4$ (bei 100°). Wird durch Versetzen einer heissen, alkoholischen Curcuminlösung mit K_2CO_3 und Fällen mit Aether erhalten. — Dunkelrothe Flocken, welche zu einer grünen Masse austrocknen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit blutrother Farbe. — $\text{K}_2.\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (bei 100°). Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Curcumin und KOH erhalten. — Rothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Aether. — Das rothe Calciumsalz, gebildet aus dem Kaliumsalz und CaCl_2 , löst sich etwas in Wasser.

Diäthylester $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$. D. Aus dem Dikaliumsalz und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 77). — Braunschwarzer Theer. Liefert, beim Behandeln mit NaOH und MnK_4 , Aethyläthervanillinsäure.

p-Brombenzylester $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrO}_4 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$. D. Aus dem Monokaliumsalz und p-Brombenzylbromid (J., M., *Am.* 4, 77). — Hellgelbe, undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: $76-78^\circ$. Unlöslich in Ligroin, wenig löslich in CS_2 ; leicht löslich in Aether und Benzol. Unlöslich in K_2CO_3 , löslich in Kalilauge.

Acetylcurcumin $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}).\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}_2\text{H}$. D. Man kocht Curcumin mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 16 Stunden lang und reinigt das gebildete Produkt durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser (JACKSON, MENKE, *Am.* 6, 78). — Braune, zähe Masse. Unlöslich in CS_2 und Ligroin, wenig löslich in Aether und Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig und in Natronlauge.

Diacetylcurcumin $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{O.C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. B. Wie das Monoacetylderivat (J., M., *Am.* 6, 78). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 154° . Löslichkeit wie beim Monoacetylderivat. In Alkohol weniger löslich als Curcumin.

Hydrocurcumin $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$. B. Bei mehrtägigem Stehen eines Gemenges von Curcumin, wässrigem Alkohol und Natriumamalgam (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 360). Man fällt die Lösung mit HCl. — Bräunlich-weißes Pulver. Schmilzt gegen 100° . Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin, reichlich löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in Aether; löslich in warmer Kalilauge. Liefert mit Brom Tetrabromcurcumin.

Anhydrid $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_7$. B. Bei mehrstündigem Kochen von Curcumin mit Zinkstaub und Essigsäure (von 85%) (JACKSON, MENKE). Man fällt mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser. Entsteht auch beim Kochen von Hydrocurcumin mit Eisessig und Zinkacetat (J., M.). — Schmutzig-weißes Pulver. Schmilzt gegen 120° . Unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol, wenig löslich in CHCl_3 , löslich in Alkohol, Eisessig und Kalilauge. Wird, durch Kochen mit Natronlauge, nur unvollkommen in Hydrocurcumin übergeführt.

Curcumintetrabromid $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_4$. B. Beim Versetzen von, in CS_2 suspendirtem, Curcumin mit Brom (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 364). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 185° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol; löst sich, unter Zersetzung, in Alkohol und Eisessig; sehr wenig löslich in Aether, CHCl_3 und CS_2 .

Tetrabromcurcumin $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_4$. B. Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von Hydrocurcumin mit Brom (JACKSON, MENKE). — Roth, amorph. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether; löslich in Eisessig. Wird beim Kochen mit Kalilauge lebhaft zersetzt, unter Abgabe von fast allem Brom.

Pentabromcurcuminbromid $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}_5\text{O}_4\text{Br}_2$. B. Beim Behandeln von Curcumin mit überschüssigem Brom, in Gegenwart von Eisessig (JACKSON, MENKE). — Roth, amorph. Schmilzt gegen 120° . Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig, wenig in Benzol. Wird von Soda zersetzt.

15. Farbstoffe in Drosera Whittakeri. Die Wurzelknollen dieser (australischen) Pflanze enthalten zwei Farbstoffe, die man durch Auskochen der Wurzel mit Alkohol auszieht (RENNIE, *Soc.* 51, 372). Man verdunstet die alkoholische Lösung, fällt den Rückstand mit Wasser und sublimirt den Niederschlag. Das Sublimat krystallisirt man aus Alkohol oder Eisessig um, wobei zunächst die Verbindung $C_{11}H_8O_5$ sich ausscheidet.

1. Verbindung $C_{11}H_8O_5$ (Trioxymethylnaphtochinon?). Kleine, glänzende, rothe Tafeln. Schmelzp.: 192—193°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Löslich in Aether und schwerer in Benzol und CS_2 . Löst sich in Alkalien mit tief-violett-rother Farbe. Absorptionsspektrum: *Soc.* 51, 377. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, das bei 137—138° schmelzende Acetylderivat $C_{11}H_5O_5(C_2H_3O)_3 + C_2H_4O_2$ (RENNIE, *Soc.* 63, 1084). Dasselbe verliert bei 130° die Essigsäure und schmilzt dann bei 153—154°. Bei der Oxydation der Verbindung $C_{11}H_8O_5$ mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter H_2SO_4 entsteht Essigsäure. Liefert, beim Kochen mit $SuCl_2$ und HCl , ein Reduktionsprodukt $C_{11}H_{10}O_5$, das in gelben Schuppen krystallisirt und bei 215—217° schmilzt. — $Na.C_{11}H_7O_5 + 2H_2O$. Braune Nadeln, erhalten aus der Verbindung $C_{11}H_8O_5$ und Soda. Mit Aetznatron entsteht das in Nadeln krystallisirende Salz $Na_2.C_{11}H_6O_5 + H_2O$. — $Ca(C_{11}H_7O_5)_2 + 3H_2O$. Dunkelbrauner Niederschlag, erhalten aus $Na.C_{11}H_7O_5$ und $CaCl_2$.

2. Verbindung $C_{11}H_8O_4$. D. Siehe die Verbindung $C_{11}H_8O_5$ (RENNIE). Die Mutterlauge von der Darstellung der Verbindung $C_{11}H_8O_5$ wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit so viel mäsig starker Essigsäure gekocht, dass $\frac{3}{4}$ desselben ungelöst bleiben. Diesen Rückstand löst man dann nahezu vollständig in Essigsäure von derselben Stärke und erhält, beim Erkalten, die Verbindung $C_{11}H_8O_4$. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 174—175° (R., *Soc.* 63, 1087). Viel leichter löslich in Lösungsmitteln als die Verbindung $C_{11}H_8O_5$. Die Lösung in Alkalien ist dunkelroth. Absorptionsspektrum: *Soc.* 51, 377.

Diacetylderivat $C_{15}H_{12}O_6 = C_{11}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 109—110° (RENNIE, *Soc.* 63, 1088).

16. Farbstoffe in den Eierschalen von Vögeln: KRUKENBERG, *J. Th.* 1883, 321.

17. Der Farbstoff der auf Teichen oft dicke, ziegelrothe Schichten bildenden **Euglena sanguinea** ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol mit granatrother Farbe. Er scheidet sich (aus heißem Alkohol) in granatrothen Oktaëdern ab. Sehr leicht löslich in Terpentinöl; löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe (WITTICH, *J.* 1864, 565).

18. Farbstoffe der Federn verschiedener Vögel: KRUKENBERG, *J. Th.* 1881, 367; *J. Th.* 1882, 342; — Turacin: KRUKENBERG; CHURCH, *B.* 3, 459.

19. Gallenfarbstoffe. Aus menschlichen Gallensteinen isolirte STÄDELER (*A.* 132, 325) vier Farbstoffe, indem er die Gallensteine zunächst, durch Aether, von Cholesterin und Fett befreite, dann mit heißem Wasser und $CHCl_3$ wusch und nun die zum Theil an Basen (CaO) gebundenen Farbstoffe durch verdünnte Salzsäure in Freiheit setzte. Siedendes Chloroform löste jetzt Bilirubin und Bilifuscin auf, die sich durch Alkohol trennen ließen (Bilirubin wird davon nicht gelöst); dem Rückstande konnte, durch Alkohol, Biliprasin entzogen werden, und es blieb Bilihumin zurück. Dieselben Gallenfarbstoffe sind auch in anderen Gallensteinen zum Theil nachgewiesen worden. Charakteristisch für die Farbstoffe ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure (GMELIN'sche Gallenreaktion). Versetzt man eine Lösung derselben mit einer concentrirten, wässrigen Natriumnitratlösung und lässt vorsichtig Vitriolöl darunter fließen, so entsteht erst eine grüne, dann blaue, dann violette, dann rothe und zuletzt eine gelbe Färbung (FLEISCHL, *Fr.* 15, 502). Viel leichter gelingt die Reaktion unter Anwendung von Bromwasser (MALY, *J.* 1868, 825; 1869, 817) oder besser mit alkoholischer Bromlösung (CAPRANICA, *G.* 11, 430). Sehr empfindliche Reaktionen geben auch wässrige Lösungen von $HClO_3$ oder HJO_3 (von 20%). Dabei entsteht zunächst eine grüne Färbung (kein Absorptionsstreif im Spektrum), dann eine blaue (ein Streifen im Roth), violette (ein Streifen im Blau, einer im Indigblau), gelbrothe (ein Streifen im Blau), und zuletzt erfolgt Entfärbung (CAPRANICA). Diese Reaktion kommt nicht dem Hämatoïdin, dem Lutein der Retina, dem Hämolutein (aus Ovarien), den Pigmenten des Eies und Hydrobilirubin zu. Alle diese Pigmente entfärben sich an der Luft.

Die Gallenfarbstoffe sind als Zersetzungsprodukte des Blutfarbstoffes zu betrachten. Wird Hunden eine Hämoglobinlösung in die Venen eingespritzt, so treten im Harn Gallenpigmente auf (TARCHANOW, *J. Th.* 1874, 305). — Aus Hämoglobin entsteht, durch

Reduktion, Biliverdin. Der Gallenfarbstoff (resp. dessen Muttersubstanz Choleglobin) geht aus dem Blutfarbstoff hervor, unter gleichzeitiger Abspaltung eines dunklen, eisenhaltigen Pigmentes (Melanin) (LATSCHENBERGER, *M.* 9, 89).

Nachweis von Gallenstoffen im Harn: ULTYMANN, *Fr.* 17, 523. — Die Färbung der Vogeleier rührt nicht von Gallenfarbstoff her (CAPRANICA, *G.* 11, 430; vgl. dagegen L. LIEBERMANN, *B.* 11, 606).

Absorptionsspektren der Gallenfarbstoffe: HEYNSIUS, CAMPBELL, *J. Th.* 1871, 225.

1. **Bilirubin** $C_{16}H_{18}N_2O_3$. *V.* Findet sich konstant im Serum des Pferdeblutes, nicht aber in dem von Menschen- und Rindsblut (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1878, 129). — *D.* Man verwendet am besten Ochsenengallensteine, die sehr häufig ganz aus Bilirubinkalk bestehen (MALY, *A.* 175, 76). Man verfährt wie oben, verdampft die Chloroformlösung, wäscht den Rückstand mit Alkohol und Aether, löst ihn dann in $CHCl_3$ und fällt mit Alkohol (STÄDELER). — *Quantitative Bestimmung* (im Harn): BOGOMOLOV, *J. Th.* 1892, 535. — Wird, durch Fällung, als amorphes, orangefarbenes Pulver erhalten. Unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Aether und wenig mehr in Alkohol; löslich in CS_2 und Benzol, am leichtesten in $CHCl_3$ (löslich in 586 Thln. $CHCl_3$ — THUDICHUM, *Z.* 1868, 555). Scheidet sich, aus den Lösungen, in dunkelrothen Krystallen ab. Leicht löslich in Alkalien mit orangeroth Farbe, die, bei starker Verdünnung, gelb wird (Ursache der Färbung bei Gelbsucht). Löst sich in kaltem Vitriolöl mit bräunlicher Farbe; durch Wasserzusatz werden aus der Lösung grüne Flocken von Cholothallin $C_9H_{11}NO_3$ gefällt (THUDICHUM, *A.* 181, 253). Durch Oxydationsmittel geht Bilirubin zunächst in Biliverdin und zuletzt in Choletelin über. Versetzt man eine alkalische Bilirubinlösung mit dem gleichen Volumen Alkohol und giebt dann concentrirte Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, hinzu, so tritt die GMELIN'sche Gallenreaktion sehr schön ein (STÄDELER). Von Natriumamalgam wird Bilirubin zu Hydrobilirubin reducirt. Verhalten des Bilirubins: CAPRANICA, *J. Th.* 1882, 302; THUDICHUM, *J. Th.* 1885, 322. Verhalten gegen Jod: THUDICHUM, *J. pr.* [2] 53, 314. — Charakteristische Reaction. Versetzt man eine Lösung von Bilirubin in $CHCl_3$ mit dem gleichen oder doppelten Volumen einer Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure (dargestellt aus 1 g p-Anilinsulfonsäure gelöst in 1 l Wasser, 15 ccm Salzsäure, 0,1 g $NaNO_2$ = EHRlich'sche Lösung) und so viel Alkohol, dass eine homogene Flüssigkeit entsteht, so färbt sich diese roth, und giebt man allmählich conc. HCl hinzu, so wird die Färbung erst violett und dann blau. Durch Zusatz von Alkali geht dann die Färbung zunächst wieder in roth und, bei überschüssigem Kali, in grünblau über (EHRlich, *Fr.* 23, 275; *J. Th.* 1887, 444). (Unterschied des Bilirubins von den übrigen Gallenfarbstoffen). — $Ca(C_{16}H_{17}N_2O_3)_2$. Findet sich in den menschlichen Gallensteinen und denen der Ochsen. Wird durch Füllen einer ammoniakalischen Bilirubinlösung mit $CaCl_2$ in voluminösen, rostfarbenen Flocken erhalten, die, beim Trocknen, eine metallglänzende, dunkelgrüne Masse bilden und beim Zerreiben ein dunkelblaues Pulver geben. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ (STÄDELER). — Das Silbersalz bildet bräunlich-violette Flocken, die sich beim Kochen mit Wasser nicht zersetzen (St.). Nach THUDICHUM (*Z.* 1868, 555; *J.* 1875, 882 und *A.* 181, 259) kommt dem Bilirubin die Formel $C_9H_9NO_2$ zu. Derselbe hat folgende Salze des Bilirubins dargestellt: $Ca(C_9H_9NO_2)_2 + 2H_2O$; — $Ca(C_9H_9NO_2)_2 \cdot C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Ba(C_9H_9NO_2)_2 + 2H_2O$; — $Ba(C_9H_9NO_2)_2 \cdot C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Zn(C_9H_9NO_2)_2 \cdot C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Pb \cdot C_9H_9NO_2$; — $Ag \cdot C_9H_9NO_2 + H_2O$; — $Ag_2 \cdot C_9H_9NO_2$.

Trichlorbilirubin $C_9H_6Cl_3NO_2$ und **Tetrachlorbilirubin** $C_9H_6Cl_4NO_2$ entstehen beim Behandeln einer Chloroformlösung von Bilirubin mit Chlor (THUDICHUM, *J.* 1875, 882).

Monobrombilirubin $C_9H_7BrNO_2$ ist das erste Produkt der Einwirkung von Brom auf Bilirubin. Es ist blau. Durch mehr Brom entsteht Dibrombilirubin $C_9H_7Br_2NO_2$, ein violetter Körper, der sich in Alkohol mit violetter und in Vitriolöl mit Purpurfarbe löst (THUDICHUM). Beide Bromderivate gehen, bei längerem Erwärmen mit Alkohol oder Aether oder beim Lösen in Vitriolöl und Fällen mit Wasser, über in Hydrobrombilirubid C_9H_8BrNO . Dieser grüne Körper, sowie das ebenfalls grüne Hydrobrombilirubidbilirubin $C_9H_8BrNO \cdot C_9H_9NO_2$ entstehen auch bei der Einwirkung von HBr auf Bilirubin (THUDICHUM, *A.* 181, 253).

Tribrombilirubin $C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6$ entsteht nach MALY (*A.* 181, 106) beim Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Bilirubin. Es ist ein dunkel blaugrünes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether mit dunkelblauer Farbe, wenig in CS_2 und Benzol. Löslich in Alkalien; die Lösung zersetzt sich beim Stehen oder in der Wärme und hält dann Biliverdin. Wird von Natriumamalgam in Hydrobilirubin übergeführt.

Choletelin $C_{15}H_{18}N_2O_6$ (?). *V.* Im normalen Harn (HEYNSIUS, CAMPBELL, *J. Th.* 1871, 226; MUNN, *J. Th.* 1881, 213). — *B.* Man behandelt, in Alkohol suspendirtes, Bilirubin

mit salpêtriger Säure und fällt die Lösung mit Wasser (MALY, *J.* 1869, 817). — Braunes, amorphes Pulver. Löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 ; sehr leicht in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien. Absorptionsspektrum: MUNN.

2. **Hydrobilirubin, Urobilin** $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_8$. *V.* Findet sich im Harn, in Menschen- und Hundegalle (JAFFÉ, *Z.* 1869, 666), in den Fäces (JAFFÉ, *J. Th.* 1871, 230). Nach DISQUE (*H.* 2, 271) findet sich Hydrobilirubin nicht im normalen Harn, wohl aber im pathologischen (bei Fieber). Normaler Harn enthält ein Reduktionsprodukt des Hydrobilirubins, das sich zum Theil schon an der Luft in Bilirubin verwandelt. — *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Bilirubin mit Natriumamalgam (MALY, *A.* 163, 77; vgl. dagegen THUDICHUM, *A.* 181, 256). Beim Behandeln der alkoholischen Lösung von Hämatoporphyrin, resp. von Hämoglobin oder Hämatin, mit Zinn und Salzsäure (HOPPE, *B.* 7, 1065). Beim Behandeln einer essigsäuren Albuminlösung mit Vitriolöl (Albuminreaktion von ADAMKIEWICZ) (MICHAÏLOW, *Ж.* 16, 269). — Rothbraunes Pulver mit grünem Reflex. Wenig löslich in Wasser mit röthlicher Farbe, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Löst sich mit gelbrother Farbe in CHCl_3 ; sehr leicht und mit brauner Farbe in Alkalien und Erden. Die Lösung des Hydrobilirubins in wässrigem Alkohol zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen den Linien b und F, bei starker Koncentration über F hinaus. Durch Zusatz von NH_3 verschwindet der Streifen, erscheint aber auf Zusatz von etwas ZnSO_4 wieder und ist dann nur etwas nach links gerückt (MALY). Absorptionsspektren verschiedener Hydrobilirubinlösungen: MUNN, *J. Th.* 1881, 212. Die mit Zinksalz versetzte ammoniakalische Lösung ist granat- bis rosenroth gefärbt und fluorescirt mit grüner Farbe. Hydrobilirubin giebt nicht die GMEÏN'sche Gallenreaktion; von Bromwasser wird es entfärbt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Sn und HCl geht es in ein farbloses Reduktionsprodukt über, das keine Absorptionsstreifen zeigt, aber an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Säure, wieder in Hydrobilirubin übergeht. Verhält sich wie eine schwache Säure und bildet mit den Oxyden der schweren Metalle schwer- oder unlösliche Salze. — $\text{Zn}_2(\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_7)_2$. *D.* Man löst Hydrobilirubin in Barytwasser, sättigt die Lösung mit CO_2 und fällt dann mit ZnCl_2 (MALY). — Dunkelrother, flockiger Niederschlag. — Durch Füllen mit NH_3 und Zinklösung entsteht ein voluminöser, dunkelrother, flockiger Niederschlag, der sich leicht in NH_3 löst. (Durch Darstellung dieses Niederschlages kann Hydrobilirubin aus dem Harn abgeschieden werden.) — Mit Silber-, Kupfer-, Blei- u. a. Lösungen entstehen braune Niederschläge.

Das Urobilin aus Hämatoporphyrin ist verschieden von jenem aus Bilirubin (NENCKI, ROTSCHY, *M.* 10, 572).

3. **Biliverdin** $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8$. Ist wahrscheinlich in den grün gefärbten Gallen enthalten. Es entsteht bei der Oxydation der alkalischen Lösungen von Bilirubin an der Luft (STÄDELER, *A.* 132, 334) und kann auch durch Eintragen von PbO_2 in die alkalische Lösung erhalten werden (MALY, *Z.* 1869, 365). Entsteht durch Behandeln von Tribrombilirubin mit Alkalien (?) (MALY, *A.* 181, 124). (MALY giebt hier dem Biliverdin die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8 = \text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{Br}_3\text{N}_4\text{O}_6 + 3\text{KHO} - 3\text{KBr}$). Nach CAPRANICA (*G.* 11, 430) wandelt sich eine Lösung von Bilirubin durch Sonnenlicht in Biliverdin um, auch bei Abschluss von Luft. — Schwarzgrünes Pulver. Unlöslich in Wasser und CHCl_3 , wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol mit saftgrüner Farbe. Löslich in kohlen-sauren und ätzenden Alkalien mit grüner oder braungrüner Farbe. Auf Zusatz von HNO_3 wird die alkoholische Lösung blauviolett, roth und schliesslich gelb. In alkalischer Lösung oxydirt sich das Biliverdin weiter zu Biliprasin. Reduktionsmittel wirken leicht ein, ohne aber Bilirubin zu regeneriren (vgl. THUDICHUM, *J.* 1875, 935). Die alkoholische Lösung giebt mit CaCl_2 und etwas NH_3 einen dunkelgrünen Niederschlag.

Dibrombiliverdin $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$. *D.* Durch Behandeln von Bilirubin mit Brom (THUDICHUM, *J.* 1876, 935). — Schwarzes Pulver. Unlöslich in Aether, wenig löslich in Alkohol; löslich in Natronlauge und daraus durch Essigsäure fällbar.

4. **Bilifuscin** $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. *D.* Siehe Gallenfarbstoffe (S. 661). Die alkoholische Lösung des Bilifuscins wird verdunstet, der Rückstand mit Aether und dann mit CHCl_3 gewaschen und endlich in Alkohol gelöst (STÄDELER, *A.* 132, 337). — Fast schwarze, glänzende Masse, die, zerrieben, ein dunkelbraunes Pulver bildet. Fast unlöslich in Wasser, Aether und CHCl_3 (die ursprüngliche Löslichkeit in CHCl_3 rührt von den mit gelösten Fettsäuren her); sehr leicht löslich in Alkohol und Alkalien mit tiefbraunrother Farbe. Giebt mit Salpetersäure die GMEÏN'sche Gallenreaktion. In der ammoniakalischen Lösung bewirkt CaCl_2 einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag.

Von diesem Bilifuscin verschieden ist ein von SIMONY (*J.* 1876, 935) aus Leichengalle dargestelltes Bilifuscin. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Aether und verd. Säuren,

schwer löslich in CHCl_3 , leicht in Alkohol, Eisessig und Alkalien mit brauner, ins Olivengrüne ziehenden Farbe. Es giebt nicht die GMELIN'sche Reaction.

5. Biliprasin $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (?). *D.* Das durch Alkohol aus den Gallensteinen ausgezogene Biliprasin wird, durch Waschen mit Aether und CHCl_3 , gereinigt (STÄDELER, *A.* 132, 339). — Fast schwarze, glänzende Masse; giebt, zerrieben, ein grünlich schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether und CHCl_3 ; sehr leicht löslich in Alkohol mit grüner Farbe; die Lösung wird, auf Zusatz von NH_3 , braun (Unterschied von Biliverdin). Giebt mit HNO_3 die GMELIN'sche Reaction.

6. Bilihumin. Findet sich in ansehnlicher Menge in den Gallensteinen und ist das Endprodukt der Oxydation aller Gallenfarbstoffe, in alkalischer Lösung, an der Luft (STÄDELER, *A.* 132, 341). — Schwarzes Pulver. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln; ziemlich leicht löslich in warmer, verdünnter Natronlauge, sehr langsam in NH_3 . Giebt die GMELIN'sche Reaction.

7. Gallenblau. *V.* In der Galle des Menschen, Ochsen, Schafes, Schweines, Hundes und der Katze (RITTER, *Bl.* 13, 212). — Unlöslich in CHCl_3 und Säuren. Die alkalische Lösung ist farblos oder gelblich. Gleichet sehr dem Indigblau; unterscheidet sich von diesem dadurch, dass die Lösung in alkalischem Zuckerwasser, auf Zusatz von Säure, langsam einen braunen Körper abscheidet, der nur sehr allmählich blau wird.

Löslichkeit, Verhalten und Spektrum von Gallenblau: ANDOUARD, *Bl.* 31, 139.

20. Hämatoxilin $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. *V.* Im Blauholz, Campechholz (dem von Splint und Rinde befreiten Kernholze von Hämatoxylon campechianum — Mexico, Antillen. Die beste Sorte stammt von der Westküste Yucatans) (CHEVREUL, *A. ch.* [2] 82, 53 und 126; ERDMANN, *A.* 44, 292; HESSE, *A.* 109, 332). — *D.* Das gepulverte, mit Sand gemengte Blauholzextrakt wird 12—15 mal mit wasserhaltigem Aether extrahirt, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt (ERDMANN). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser, unter Zusatz von etwas Ammoniumdisulfid, umkrystallisirt (HESSE). — Farblose, tetragonale Säulen (KOPF; RAMMELSBURG, *J.* 1857, 490), die bei 100 bis 120°, unter Wasserverlust, schmelzen. Scheidet sich, beim langsamen Erkalten einer siedendheiß gesättigten Lösung, zuweilen mit $1\text{H}_2\text{O}$ in rhombischen Krystallen ab. Scheidet sich, beim Verdunsten der ätherischen Lösung, gummiartig ab. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Boraxlösung und in heissem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich an der Sonne röthlich. Schmeckt süß. Nicht sublimirbar. Rechtsdrehend; = $1,85^\circ$ für 1 g in 100 g Lösung bei 200 mm Länge des Rohres. Reducirt FEHLING'sche Lösung und Silberlösung (schon in der Kälte). Löst sich mit Purpurfarbe in Ammoniak; an der Luft absorbiert die Lösung Sauerstoff und hält dann Hämatein. Dieser Körper entsteht auch bei vorsichtiger Oxydation des Hämatoxylins durch Salpetersäure; bei weiterer Einwirkung von HNO_3 entsteht Oxalsäure. Bei der trockenen Destillation des Hämatoxylins treten Pyrogallol und Resorein auf (R. MEYER, *B.* 12, 1393). Beim Schmelzen mit Kali wird ebenfalls Pyrogallol gebildet. Natriumamalgam, sowie Zn und H_2SO_4 , sind ohne Wirkung (REIM, *B.* 4, 329). Löst sich in ätzenden und kohlen sauren Alkalien, an der Luft, mit Purpurfarbe (Hämatoxilin als Indikator bei der Alkalimetrie). Beim Kochen mit Kalilauge wird Ameisensäure gebildet. Mit Barytwasser entsteht ein weißer Niederschlag, der an der Luft bald dunkelblau und später braunroth wird. Eisenoxylösung erzeugt, nach einiger Zeit, einen schwarzvioletten Niederschlag. Mit Ammoniumvanadat entsteht eine tief schwarzblaue Färbung (Tinte) (WAGNER, *J.* 1877, 1156). Liefert keine Sulfonsäure. Verhalten gegen HCl , Zinkstaub u. s. w.: DRALLE, *B.* 17, 372.

Das Blauholzextrakt wird in der Medicin verwandt; es dient hauptsächlich in der Färberei und zur Darstellung von Tinten. (Schwarzfärbung von Tuch u. s. w. mit Blauholzextrakt und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.)

Tetramethyläther $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4$. Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $139-140^\circ$ (HERZIG, *M.* 15, 143).

Pentamethyläther $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6 = \text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}(\text{OCH}_3)_5$. *B.* Bei 7—8stündigem Kochen des Tetramethyläthers, gelöst in festem Kali (und wenig absol. Alkohol), mit (1 Mol.) CH_3J (HERZIG). — Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: $144-147^\circ$. Schwer löslich in Alkohol.

Tetramethylätheracetat $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}(\text{OCH}_3)_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $178-180^\circ$ (H., *M.* 15, 143). Beim Behandeln mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Tetramethylätherdehydrohämatoxilin.

Tetramethylätherdehydrohämatoxilin $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6 = (\text{CH}_3\text{O})_4\text{C}_{16}\text{H}_5\text{O.OH}$. *B.* Das Acetylderivat entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. Hämatoxylintetramethylätheracetat mit

$\frac{1}{2}$ Thl. CrO_3 , beides gelöst in Eisessig (HERZIG, M. 16, 909). Man fällt durch Wasser und versetzt das gefällte Acetat. — Krystallinisch. Schmelzpt.: 202—206°. Schwer löslich in Alkohol.

Methyläther $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6 = \text{C}_{16}\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_3\text{O})_5$. *B.* Aus Tetramethylätherdehydrohämatoxylin mit KOH und CH_3J (HERZIO). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 160—163°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Acetat $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_7 = (\text{CH}_3\text{O})_4\text{C}_{16}\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 190 bis 192° (HERZIO). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Pentacetylhämatoxylin $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{11} = \text{C}_{16}\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5\text{O}_6$. *D.* Aus Hämatoxylin und Acetylchlorid (REIM, B. 4, 331; E. ERDMANN, G. SCHULTZ, A. 216, 234). — Sehr feine, seidenglänzende Krystallbüschel. Schmelzpt.: 165—166° (E., SCH.). Zersetzt sich, im feuchten Zustande, rasch an der Luft.

Dibromhämatoxylin $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_6$. *B.* Beim Versetzen einer heißen eisessigsäuren Lösung von Hämatoxylin mit einer Lösung von Brom in Eisessig (DRALLE, B. 17, 373). — Tiefrothe Spiefse. Zersetzt sich oberhalb 120°. Löslich in Wasser mit braunrother Farbe. Unzersetzt löslich in verdünnter Kalilauge.

Pentacetylbromhämatoxylin $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{BrO}_{11} = \text{C}_{16}\text{H}_8\text{BrO}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$. *B.* Man versetzt eine abgekühlte, eisessigsäure Lösung von 1 Thl. Pentacetylhämatoxylin allmählich mit der eisessigsäuren Lösung von 1 Thl. Brom und fällt, nach einstündigem Stehen, mit wässriger, schwefliger Säure. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert (BUCHKA, B. 17, 685). — Nadeln. Schmelzpt.: 210°. Löslich in Eisessig, CHCl_3 und Benzol.

Pentacetyltetrabromhämatoxylin $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{O}_{11} = \text{C}_{16}\text{H}_5\text{Br}_4\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von Pentacetylhämatoxylin mit einer 20procentigen Bromlösung (2 Mol.) in Eisessig auf 100—110° (DRALLE, B. 17, 374). — Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 180°, ohne zu schmelzen.

Hämatoxylinphthaläin $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$. *B.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Hämatoxylin mit 1 Mol. Phthalsäureanhydrid auf 150—170° (LETTS, B. 12, 1652). — Braune, gummiartige Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe.

Hämäteïn $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (bei 120°). *B.* Beim Stehenlassen einer, mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure versetzten, ätherischen Hämatoxylinlösung (REIM, B. 4, 331). Aus einer ammoniakalischen Hämatoxylinlösung scheidet sich, an der Luft, Hämäteïnammoniak ab, das, durch Behandeln mit Essigsäure oder durch Erhitzen auf 130°, sein Ammoniak verliert (ERDMANN; HESSE). — *D.* Man leitet einige Stunden lang durch eine, mit überschüssigem NH_3 versetzte, Lösung von Campecheholzextrakt in Wasser. 40 g des erhaltenen Niederschlages werden in 1 l heißem Wasser gelöst und mit 30—160 g Essigsäure (spec. Gew. = 1,04) versetzt. Man erwärmt einige Zeit, lässt erkalten und filtrirt. Das Ungelöste wird noch 3—4 Mal mit heißer, verd. Essigsäure behandelt und alle sauren Auszüge auf dem Wasserbade eingedampft. Man lässt erkalten, fügt zur Lösung etwas Essigsäure, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Essigsäure und dann mit Wasser (HUMMEL, PERKIN, B. 15, 2337; vgl. E. ERDMANN, G. SCHULTZ, A. 216, 236). — Mikroskopische, sehr dünne, röthlichbraune Tafeln mit gelblichgrünem Metallglanz. Krystallisirt wasserfrei (HALBERSTADT, REIS, B. 14, 611). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,06 Thle.; schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in CHCl_3 und Benzol. 100 Thle. Aether lösen bei 20° 0,013 Thle.; scheidet sich aus der ätherischen Lösung als metallschimmernde Haut ab. Löslich in NH_3 mit braunvioletter Farbe. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit hellrother Farbe, in concentrirter Lauge mit einer bläulich-purpurnen Farbe. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Isohämäteïnsulfat. Reichlich löslich in concentrirter Salzsäure. Liefert, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100°, Isohämäteïnchlorhydrin. Löst sich leicht in Alkalidisulfiten unter Bildung von farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Additionsprodukten, aus denen heiße Mineralsäuren Hämäteïn regeneriren. Auch durch Zink (und Schwefelsäure), Zinnchlorür (und Natron) erfolgt Entfärbung, ohne dass aber Reduktion zu Hämatoxylin eintritt. Wird von Salpetersäure sofort zerstört. Liefert mit Acetylchlorid kein Acetylderivat. Färbt Thonerdebeizen graublau bis schwarz. — $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\cdot 2\text{NH}_3$. Violettschwarze Körner. Löslich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe, in Alkohol mit braunrother Farbe. Giebt mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge (E.). Sehr leicht zersetzbar; verliert fortwährend NH_3 . Krystalle, die 1 Stunde lang im Exsiccator gestanden hatten, entsprachen der Formel $\text{NH}_3\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ (H.).

Isohämäteïnsulfat $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{SO}_4\text{H})$. *D.* Man löst Hämäteïn in kaltem Vitriolöl und versetzt die Lösung mit dem 2—3fachen Volumen Eisessig (HUMMEL, PERKIN, B. 15,

2339). — Orangegeflber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol; etwas löslich in Eisessig und in kaltem Ammoniak. Verliert, beim Waschen mit Wasser oder Alkohol, Schwefelsäure. Löst sich in Natronlauge mit röthlichpurpurner Farbe. Die alkalischen Lösungen bräunen sich rasch an der Luft.

Basisches Sulfat ($C_{16}H_{12}O_6$) \cdot $C_{16}H_{11}O_5$ (SO_4H). *D.* Durch längeres Waschen von Isohämateinsulfat mit Wasser oder mehrtägiges Stehen desselben mit Alkohol (HUMMEL, PERKIN). — Dunkelorange-rothe, metallglänzende, mikroskopische Tafeln.

Isohämateinchlorhydrin $C_{16}H_{11}O_5Cl$. *D.* Man erhitzt einige Stunden lang Hämatein mit HCl (spec. Gew. = 1,195), im Rohr, auf 100°, verdunstet das Produkt zur Trockne, löst den Rückstand in heissem Wasser und etwas HCl und fällt die filtrirte Lösung mit concentrirter HCl (HUMMEL, PERKIN, *B.* 15, 2341). — Kleine, rothe Krystalle. Löst sich sehr leicht in Wasser, unter Abgabe von etwas HCl, mit Orangefarbe; schwerer löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Isohämateinsulfat.

Isohämateinbromhydrin $C_{16}H_{11}O_5Br$. *B.* Aus Hämatein und concentrirter Bromwasserstoffsäure bei 100° (HUMMEL, PERKIN). — Dunkle, mikrokrySTALLINISCHE Masse. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Isohämatein $C_{16}H_{12}O_6$. *B.* Beim Behandeln von Isohämateinchlorhydrin mit Ag_2O (HUMMEL, PERKIN). — Amorphe, metallglänzende Masse. In Wasser löslicher als Hämatein. Färbt gebeizte Zeuge ganz anders wie dieses. Giebt mit Schwefelammonium einen röthlich purpurnen Niederschlag, während Hämatein durch Schwefelammonium leicht entfärbt wird.

β -Hämatein $C_{16}H_{12}O_6$. *B.* Beim Stehenlassen einer, mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure versetzten, ätherischen Hämatoxylinlösung (REIM, *B.* 4, 331). — Kleine, braunrothe Krystalle. Wenig löslich in Wasser mit braunrother Farbe. Die Lösung hinterlässt, beim Eintrocknen, grüne Lamellen des Hydrates $C_{16}H_{12}O_6 + 3H_2O$, das über Schwefelsäure $2H_2O$ verliert. In siedendem Wasser viel löslicher als Hämatein (E. ERDMANN, H. SCHULTZ, *A.* 216, 239). Wird, beim Kochen mit wässriger, schwefeliger Säure, in Hämatoxylin verwandelt. Die Lösung in Vitriolöl giebt mit Wasser keinen mennigrothen Niederschlag, wie Hämatein. Liefert mit Acetylchlorid ein bei 216—219° schmelzendes Acetylderivat, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt.

21. Harnfarbstoffe.

1. **Phymatorhusin** s. S. 668.

2. **Urobilin** s. S. 663.

3. **Urohämatin** u. a. Farbstoffe: MUNN, *J. Th.* 1881, 211.

4. **Urofuscöhämatin** $C_{38}H_{37}N_4O_5 + 8H_2O$. *D.* Siehe Urorubrohämatin (BAUMSTARK, *B.* 7, 1171). — Schwarzes, glänzendes Pech. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Säuren, NaCl. salzsaure Kochsalzlösung. Löslich in Alkalien, kohlen-sauren und phosphorsauren Alkalien mit brauner Farbe und daraus, durch Säuren, in braunen Flocken fällbar. Löslich in säurehaltigem Alkohol mit brauner Farbe. Liefert, bei der trockenen Destillation, Pyrrol. In der alkalischen Lösung ist ein Schatten zwischen D und E und ein solcher vor F nur mit Schwierigkeit zu erkennen.

5. **Uromelanin** $C_{36}H_{48}N_7O_{10}$. *V.* Im Harze (THUDICHUM, *J.* 1868, 828). — *B.* Entsteht durch Oxydation eines im Harn enthaltenen farblosen Chromogens. Kocht man Harn einige Minuten lang mit 5—10% HCl an der Luft, so bräunt er sich durch Bildung von Uromelanin, das der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Fuselöl entzogen werden kann (PLOSZ, *H.* 8, 89). Man verdunstet das Fuselöl und wäscht den Rückstand mit Wasser, schwacher Natronlauge und verdünnter HCl. Aus normalem Menschenharn können täglich 5—6 g Uromelanin erhalten werden. — Glänzende, schwarze, brüchige Masse. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Aether, etwas löslich in Alkohol, mehr in Fuselöl. Ziemlich löslich in kochender, starker Natronlauge. Entwickelt bei der Destillation Pyrrol. Löst sich in concentrirter, heisser Salpetersäure mit hellkirschrother Farbe. Wird von alkoholischem Kali bei 150° nicht angegriffen. Giebt mit Chlor ein braunes, in Alkohol lösliches Substitutionsprodukt $C_{36}H_{38}Cl_5N_7O_{10}$. Die ammoniakalische Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen Niederschläge.

THUDICHUM (*B.* 51, 159) versetzt 100 Vol. Harn mit einem Gemisch aus 5 Vol. H_2SO_4 und 10 Vol. H_2O , fällt dann mit Phosphorwolframsäure und behandelt den Niederschlag mit (nicht überschüssigem) Barythydrat und $BaCO_3$. Die filtrirte Lösung wird mit $FeCl_3$ gefällt. Im Filtrat bleiben Urotheobromin (isomer mit Theobromin), Reducin $C_6H_{11}N_3O_4$ (bildet ein in absol. Alkohol unlösliches Barytsalz), Parareducin $C_6H_9N_3O$ und Aromin.

Der Eisenniederschlag wird durch H_2SO_4 zerlegt und das Ausgeschiedene mit Aether behandelt, der Omicholin $C_7H_{15}NO_6$ (unlöslich in NH_3 , löslich in Alkohol) und Omicholsäure (löslich in NH_3) aufnimmt. Vom Aether ungelöst bleiben Uropittin (löslich in Alkohol) und Uromelanin $C_{36}H_{43}NO_{10}$ (unlöslich in Alkohol, löslich in Alkalien).

6. **Urorosein.** *V.* Findet sich zuweilen im pathologischen Harn bei Diabetes, Chlorose, Osteomalacie u. s. w. (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 26, 333). — *D.* Man versetzt den, nach dem Erkalten, rasch auf die Hälfte des Volumens eingedunsteten Harn mit $\frac{1}{10}$ Volumen Schwefelsäure (von 25 %), giebt überschüssiges Natriumacetat hinzu und trägt entfettete Wolle ein. Die getrocknete Wolle wird mit absolutem Alkohol und etwas H_2SO_4 ausgekocht. — Der Farbstoff kann dem angesäuerten Harne durch Fuselöl entzogen werden, nicht aber durch Aether, $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol. Die Lösung in Fuselöl ist rosa gefärbt und zeigt einen Absorptionsstreifen im Grün. Sehr unbeständig.

7. **Urorubin.** *B.* Bei $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen von Harn mit 5–10 % HCl an der Luft (PLOSZ, *H.* 6, 6; 8, 85). Wird der sauren Flüssigkeit durch Aether oder $CHCl_3$ entzogen. — Dunkelkirschrothe Masse. Scheidet sich, bei langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung, in mikroskopischen, rhombischen Blättchen aus. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und besonders in Aether mit granatrother Farbe. Unlöslich in Fuselöl. Die ätherische Lösung zeigt eine starke Absorption des Lichtes von D bis F. Wird durch Alkalien, schon in der Kälte, zerstört.

8. **Farbstoff.** *B.* Normaler Menschenharn wird bei 60° auf $\frac{1}{4}$ des Volumens eingedampft, dann mit Salzsäure (1 Vol. auf 10 Vol. Harn) versetzt, die Flüssigkeit nach 48stündigem Stehen filtrirt und dann 18 Stunden lang gekocht (UDRANSZKY, *H.* 11, 550). Der gebildete Niederschlag wird nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, dann wiederholt in verdünnter Natronlauge gelöst und durch H_2SO_4 gefällt. — Schwarzbraune, glänzende Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol, konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure; gut löslich in Fuselöl und konc. NH_3 , leicht in verdünnter Natronlauge. Zusammensetzung: C = 53,3 – 56,3 %; N = 4,2 – 4,4 %; N = 8,4 – 10,3 %.

9. **Urorubrohämatin** $C_{34}H_{31}N_4FeO_7 + 8H_2O$. *V.* Fand sich, neben Urofuscöhämatin, im Harne eines an Lepra Leidenden (BAUMSTARK, *B.* 7, 1170). — *D.* Man unterwirft den Harn der Dialyse, löst den Inhalt des Dialysators in Natronlauge und fällt die Lösung mit HCl. Hierdurch wird Urofuscöhämatin gefällt, während Urorubrohämatin gelöst bleibt. Wird die saure Lösung dialysirt, so fällt auch das Urorubrohämatin aus. — Blauschwarze Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Salzlösungen. Löslich in Alkalien, kohlen-sauren Alkalien und Alkaliphosphaten und daraus durch Säuren nicht fällbar. Wird die mit Säure übersättigte alkalische Lösung dialysirt oder zur Trockne verdampft, so scheidet sich das Urorubrohämatin aus. Löslich in säurehaltigem Alkohol mit violetter Farbe, in salzsäurehaltiger Kochsalzlösung mit rother Farbe. Liefert, bei der trockenen Destillation, Pyrrol. Zeigt, in saurer Lösung, ein schmales Band vor D und ein breites hinter D; in alkalischer Lösung ein Band rechts von D, eines bei E, ein breites rechts von F und eins rechts von G.

10. **Huminartiger Farbstoff:** UDRANSZKY, *H.* 12, 33.

22. Rother Farbstoff $C_{20}H_{30}O_{10}$ in der Wurzel von **Lithospermum erythrorhizon** (Japan) (KUHARA, *Soc.* 35, 22). — *D.* Die mit Wasser erschöpfte und getrocknete Wurzel wird mit Alkohol ausgekocht und der alkoholische Auszug, nach dem Ansäuern durch HCl, verdunstet. Den ausgeschiedenen Farbstoff löst man in Alkohol, fällt mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag mit H_2S und behandelt das Schwefelblei mit Alkohol. — Dunkle, metallgrün glänzende, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und CS_2 . Liefert, beim Behandeln mit Chlorwasser oder mit verdünnter Salpetersäure, einen braunen, amorphen, in Alkohol löslichen, in H_2O unlöslichen Körper $C_{20}H_{30}O_{15}$. — $Ba.C_{20}H_{28}O_{10}$. Dunkelpurpurfarbener, bronzeglänzender Niederschlag, wenig löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether.

Dichlorderivat $C_{20}H_{28}Cl_2O_{10}$. *D.* Durch Behandeln des Farbstoffes mit PCl_5 (KUHARA). — Schwarzes Harz, löslich in Alkohol.

Pentabromderivat $C_{20}H_{26}Br_5O_{10}$. *D.* Durch Behandeln des Farbstoffes mit Brom (KUHARA). — Dunkelbraune Masse, löslich in Alkohol und Aether.

23. **Lutein, Hämolutein.** *V.* Im corpus luteum der Kuh (HOLM, *J.* 1867, 779; LIEBEN, PICCOLO, *Z.* 1868, 645). In der Butter, dem Blutserum, Eidotter und pathologisch

in Eierstockgeschwülsten, Cysten und serösen Ergüssen; im Mais, den Carotten und vielen Staubfäden (THUDICHUM, *J.* 1869, 816). In der Retina von Hühnern (CAPRANICA, *J. Th.* 1877, 317; KÜHNE, *J. Th.* 1877, 317). — *D.* Die gelben Körper des Eierstockes der Kuh werden mit Glaspulver zerrieben, mit CHCl_3 erschöpfend und die Chloroformlösung an der Luft verdunstet. Die abgetrennten Krystalle werden mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen (HOLM). — Orangefarbene Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Alkalien und Säuren; löslich in CHCl_3 und CS_2 , etwas weniger in Aether (HOLM). Löst sich, nach CAPRANICA, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Absorptionsspektrum: CARPANICA. Löslich in Eisessig; die Lösung färbt sich, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure, rasch vorübergehend blau.

Nach MALY (*M.* 2, 359) ist das Lutein ein Gemenge eines gelben (Vitellolutein) und eines rothen Farbstoffes (Vitellorubein). Zur Darstellung dieser Farbstoffe bedient man sich am besten der Eier der Seespinne (Maja Squinado). Beide Farbstoffe sind stickstofffrei. — *D.* Die frischen Eier der Seespinne werden in flachen Schalen bei 35–40° getrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung wird durch heisses Barytwasser Vitellorubein gefällt; gelöst bleibt Vitellolutein. Den mit Alkohol gewaschenen Barytniederschlag zerlegt man durch verdünnte Salzsäure, zerreibt ihn noch feucht mit gebrannter Magnesia und zieht die erhaltene Masse mit kaltem Alkohol aus. Das ungelöste Magnesiumsalz wird in Aether oder in CHCl_3 aufgenommen und aus der Lösung, durch Alkohol, gefällt. Der Niederschlag wird durch HCl zerlegt, der freie Farbstoff in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Natron geschüttelt, dann abgehoben und mit HCl oder Essigsäure versetzt. Vitellorubein ist löslich in Aether, CHCl_3 ; in Alkohol mit braunrother Farbe. Wird von konzentrierter Salpetersäure sofort indigblau gefärbt; löst sich in Vitriolöl mit dunkelsaftgrüner Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt einen breiten Absorptionstreifen, der die Linie F einschließt. Dünne Schichten von Vitellorubeinlösung werden am Lichte rasch gebleicht. Mit den Alkalien und Erden bildet Vitellorubein Verbindungen, die sich nicht in Alkohol, wohl aber in Aether, CHCl_3 und CS_2 lösen.

Vitellolutein. *D.* Das Filtrat vom Barytniederschlag des Vitellorubeins wird wiederholt mit Ligroin geschüttelt. In die ersten Portionen Ligroin gehen, mit dem Farbstoffe, viele Nebenprodukte (Cholesterin u. s. w.) in Lösung. Die späteren Auszüge enthalten den Farbstoff in reinerem Zustande. — Löst sich in Alkohol mit reingelber Farbe. Die Lösung zeigt zwei schmale Absorptionstreifen: einen die Linie F einschließend und einen zweiten in der Mitte zwischen F und G. Verhält sich gegen HNO_3 und H_2SO_4 wie Vitellorubein.

24. Melanin. *V.* Als Ueberzug auf der Chorioidea des Auges (SCHERER, *A.* 40, 63). — *D.* Von der mit Wasser gewaschenen Chorioidea wird das Pigment mit einem feinen Pinsel, unter Wasser, abgestreift. Den abgesetzten Farbstoff filtrirt man durch Leinwand, trocknet ihn und behandelt ihn mit Alkohol und Aether. Ist nach SIEBER (*J. Th.* 1886, 333) schwefelfrei und enthält: C = 60,1; H = 4,8; N = 10,8; Asche = 2,15 %.

Das Melanin der Rinderaugen ist ein schwarzes, glänzendes eisen- und schwefelfreies Pulver (HIRSCHFELD, *H.* 13, 409). Unlöslich in Wasser. Löst sich mit rothbrauner Farbe in Alkalien. Wird aus der Lösung in Natronlauge, durch Alkohol, in zähen, braunrothen Flocken gefällt. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Verliert, beim Schmelzen mit Kali (bei 250°), allen Stickstoff als NH_3 .

Für das aus den schwarzen Knoten eines melanotischen Krebses ausgeschiedene Melanin fand DRESSLER (*J.* 1866, 722) die Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. Es war unlöslich in CHCl_3 , CS_2 und schwefelsäurehaltigem Alkohol; quoll in Wasser auf und löste sich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien.

Melanin aus dem melanotischen Tumor einer Pferdemiß: MIURA, *J. Th.* 1887, 460. Zusammensetzung des Melanins von verschiedener Abstammung: H. 11, 75.

Phymatorhusin. *V.* Fand sich im Harne und in den melanotischen Geschwülsten eines Patienten (BERDEZ, NENCKI, *J. Th.* 1886, 477; MÖRNER, *H.* 11, 81). — *D.* Der Urin wurde durch Baryt gefällt, der Niederschlag mit Soda behandelt und die alkalische Lösung durch verdünnte H_2SO_4 gefällt. Das ausgefällte Phymatorhusin wurde in Natron gelöst und daraus durch Essigsäure gefällt. Das Filtrat davon gab, mit Baryt unvollständig gesättigt, einen neuen Niederschlag, aus welchem, durch Behandeln mit Essigsäure von 50–75%, noch etwas Phymatorhusin abgeschieden werden konnte. Gelöst blieb ein anderer, durch wenig Baryt fillbarer Farbstoff *n* (s. u.). Auf ähnliche Weise geschah die Abscheidung des Phymatorhusins aus den Geschwülsten (MÖRNER). — Braunschwarzes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CHCl_3 , in verdünnten Mineralsäuren und in Essigsäure von 50–75%. Sehr leicht löslich in NH_3 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 .

und in Natronlauge. Wird aus der Lösung in verdünnter Natronlauge durch Baryt, Bleiacetat, BaCl_2 und MgSO_4 gefällt. Phymatorhusin ist verschieden vom Farbstoff der Chorioidea, der schwarzen Haare und dem Farbstoffe aus melanotischen Geschwülsten bei Pferden. Liefert, beim Schmelzen mit KOH , Skatol, flüchtige Fettsäuren, Nitrile, HCN , H_2S , aber kein Phenol (B., N.). Beim Erhitzen mit Vitriolöl wird Pyridin gebildet. — Die analysirten Präparate enthielten über 9% Asche. Zusammensetzung (nach Abzug der Asche): C = 55,7; H = 6,0; N = 12,3; S = 8,0–9,1%; Fe = 0,07–0,2% (MÖRNER).

Farbstoff n. Im Urin und den melanotischen Geschwülsten des Patienten (s. o.) fand sich, in sehr kleiner Menge, ein zweiter Farbstoff vor, der sich durch seine Löslichkeit in Essigsäure von 50–75% vom Phymatorhusin unterschied. Er konnte aus den Filtraten von diesem, durch vorsichtigen Zusatz von Baryt, ausgefällt werden. Dieser Farbstoff enthielt 5,9% Asche. Zusammensetzung, nach Abzug der Asche: S = 5,9%; Fe = 0,2%. Er glied äußerlich dem Phymatorhusin (MÖRNER).

Aus melanotischen Geschwülsten von Pferden stellten BERDEZ und NENCKI (*J. Th.* 1886, 478) das Hippomelanin dar. Zusammensetzung: C = 53,5–55,6%; H = 3,7–3,9; N = 10,5–10,9; S = 2,8–3,0% dar. Schwarze Körner. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten Säuren oder Alkalien erst beim Erwärmen auf. Liefert, beim Schmelzen mit KHO , Ameisensäure, Bernsteinsäure, HCN , eine schwarze, amorphe Hippomelaninsäure (NENCKI, SIEBER, *J. Th.* 1887, 459) u. s. w.

Sepiasäure. V. Ist der schwarze Farbstoff in den Tintenbeuteln der Sepia (NENCKI, SIEBER, *J. Th.* 1887, 460). — Schwarzes, stark glänzendes Pulver. Unlöslich in Säuren, Alkohol, Aether und Eisessig; löslich in Alkalien. — Hält C = 56,34; H = 3,60; N = 12,33; S = 0,52%.

Der schwarze Farbstoff der dunklen Haare und Vogelfedern entspricht, nach dem Reinigen durch alkoholisches Ammoniak und verd. Schwefelsäure, der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (HODKINSON, SORBY, *J.* 1876, 936). Derselbe wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht verändert. Brom wirkt ein unter Bildung mehrerer Verbindungen, von denen eine in Wasser löslich ist und ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt. Nach SIEBER (*J. Th.* 1886, 333) enthält der Farbstoff aus Haaren: C = 57,2; H = 7,0; S = 2,7%.

Farbstoff $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{NO}_5$ (?) des *Micrococcus prodigiosus* (GRIFFITH, *B.* 25 [2] 759). — Roth, löslich in Alkohol.

25. Farbstoffe in den Nebennieren: KRUKENBERG, *J. Th.* 1885, 332; vgl. MUNN, *J. Th.* 1885, 328.

26. Orseille, Persio, Lackmus (KANE, *A.* 39, 25). Diese drei Farbstoffe werden durch Gährung aus verschiedenen Flechten gewonnen. Diese Flechten enthalten farblose Säuren, welche bei der Gährung, in Gegenwart von Ammoniak, zerfallen. Meistens ist das Spaltungsprodukt der Flechtensäuren Orcein $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, das sich, bei Gegenwart von NH_3 , an der Luft zu rothem Orcein oxydirt. Da in den Flechten verschiedene Säuren vorkommen, so ist auch das Handelsprodukt für gewöhnlich ein Gemenge von mehreren Farbstoffen.

Orseille wird besonders aus Roccella und Lecanoraarten bereitet (Rocc. tinctoria *D. C.* — Canarische Inseln, Ostindien, am Cap, Süd- und Centralamerika, Senegambien; *R. phycopsis* *Ach.* — Mittelmeerküsten; *R. fuciformis* *Ach.* — Mittelmeer, Westeuropa; *R. Montagnei* *Bel.* — Angola, Madagaskar, Ostindien, Java). Die Flechten werden gemahlen und mit gefaultem Harn oder mit Ammoniaklösung übergossen und bleiben einige Wochen der Gährung überlassen. Zuweilen wird dem Gemisch noch Kalk und Alaun zugesetzt; Letzterer (und ebenso As_2O_3) um, Fäulniß zu verhindern.

Aus der Orseille isolirte KANE Orcein, Azoerythrin und Erythroleinsäure. Azoerythrin ist rothbraun, pulverig, nicht schmelzbar; unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkalien mit weinrother Farbe. — Die Erythroleinsäure ist halbflüssig, löslich in Alkohol und Aether, aber unlöslich in Wasser; sie löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe.

Persio (Cudbear, rother Indigo) wird hauptsächlich in Schottland aus Lecanoraarten bereitet (*L. parella*, *L. tartarea*).

Lackmus wird hauptsächlich in Holland aus Roccella-, Lecanora- und Variolariaarten bereitet, die in Schweden, Norwegen, auf den canarischen Inseln und an den Ufern des Mittelmeeres gesammelt werden. Lackmus wird durch eine viel längere Gährung gebildet als Orseille, auch setzt man dem Gemisch anfangs noch Potasche und kohlen-saures Ammoniak zu. Ist die Masse violett geworden, so wird sie, nach Zusatz von

Kalk, Potasche und Harn, wieder einige Wochen der Fäulniss überlassen. Man mischt dann Kreide und Gyps hinzu und formt aus der durch ein Sieb gegossenen Masse kleine Tafeln.

Aus dem Lackmus isolirte KANE: Erythroleïn, Erythrolitmin, Azolitmin und Spaniolitmin, und zwar besteht die Hauptmasse aus Erythrolitmin und Azolitmin, gebunden an NH_3 , Kali und Kalk.

Erythroleïn ist halbfüssig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit rother, in Ammoniak mit purpurrother Farbe.

Erythrolitmin scheidet sich aus heissem Alkohol in weichen, tiefrothen Krystallkörnern ab. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol; löslich in concentrirter (nicht in verdünnter) Kalilauge mit blauer Farbe. Färbt sich mit NH_3 blau, ohne gelöst zu werden.

Azolitmin ist ein dunkelrothbraunes, amorphes Pulver; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Bildet mit den Alkalien leicht lösliche, blaue Salze (blaue Farbe des Lackmus).

Spaniolitmin ist hellroth, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien gebläut.

Durch 4—5tägiges Digeriren von Orcin mit (1 Thl.) wässrigem Ammoniak, 5 Thln. Wasser und 25 Thln. krystallisirter Soda bei $60\text{--}80^\circ$ soll sich nach LUYNES (*J.* 1864, 551) der blaue Farbstoff des Lackmus rein darstellen lassen. Er wird aus der blauvioletten, alkalischen Flüssigkeit durch HCl gefällt. Er löst sich wenig in Wasser mit weinrother, in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Er löst sich leicht in Aether mit gelber und in Alkohol mit rother Farbe. In Benzol und CS_2 ist er unlöslich.

WARTHA (*B.* 9, 217) fand im käuflichen Lackmus Indigo, der wahrscheinlich absichtlich zugesetzt war (oder aus dem Harn stammte?). Durch kalten Alkohol entfernte W. aus Lackmus einen rothen Farbstoff, der sich indifferent gegen Säuren zeigte. Wasser zog nun Lackmusblau, mit einem anderen Körper gemengt, aus. Durch Verdunsten des wässrigen Extraktes und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol und etwas Essigsäure wird ein scharlachrother Farbstoff entfernt, welcher sich mit NH_3 purpurroth färbt. Es bleibt jetzt der reine, gegen Alkalien u. s. w. höchst empfindliche Lackmusfarbstoff als ein braunes Pulver zurück, das sich in Wasser mit röthlichbrauner Farbe löst und durch die geringsten Mengen Alkalien oder Erden gebläut wird.

Die Lackmusfarbstoffe sind leicht kenntlich an ihren Absorptionsspektren (H. VOGEL, *Praktische Spektralanalyse* 1877, S. 269). Aus einer angesäuerten Lackmuslösung wird durch Aether, oder leichter durch Fuselöl, der Farbstoff extrahirt. Die ätherische Lösung ist gelb und löscht die linke Seite des Spektrums bis $E\frac{1}{2}$ D aus. Ein Tropfen NH_3 färbt die Lösung blau, unter Bildung eines Absorptionstreifens, der, von d an intensiv ansetzend, allmählich nach E hin abnimmt. Beim Schütteln mit Wasser geht die blaue Farbe in das Wasser über, und die blaue Flüssigkeit zeigt einen Absorptionstreifen auf D. Auf Zusatz von Säure wird die Lösung ziegelroth und zeigt dann ein ähnliches Spektrum wie Wein (Nachweis von Lackmus in Wein).

Wässrige Auszüge des rohen Lackmus schimmeln bald und entfärben sich, wenn sie in verstöpselten Flaschen aufbewahrt werden. Lässt man Luft frei hinzutreten, so erfolgt Oxydation, und die Blaufärbung tritt wieder ein.

27. Palmellin, Aspergillin. V. In einer Alge *Parmella cruenta* (Purpser, *J.* 1879, 903; *B.* 24 [2] 372). In den Sporen von *Aspergillus niger* (LINOSSIER, *B.* 24 [2] 273). — Schwarze Flocken. Löslich in Alkalien und daraus, durch Säuren, fällbar. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2 , Benzol. Diehroëtisch. Hält Eisen und Stickstoff. Giebt ein Absorptionsspektrum mit zwei schwarzen Bändern. Wird durch Alkohol, Essigsäure oder durch Erwärmen coagulirt. Gleicht dem Hämoglobin.

28. Punicin. Ist der Farbstoff des Purpurs der Alten. Er entsteht aus dem farblosen Saft von Muscheln der Purpurschnecke (*Purpura lapillus*, *P. haemastoma*, *Murex*-Arten) — an der Sonne (LACAZE-DUTHIERS, *Wagner's Jahresh. d. chem. Technologie* 1860, 488). Eine Absorption von Sauerstoff findet hierbei nicht statt (SCHUNCK, *B.* 12, 1859). Der Farbstoff ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; wenig löslich in siedendem Benzol oder Eisessig, leicht in kochendem Anilin. Die Lösung in Anilin hat einen breiten Absorptionstreifen zwischen C und D, jene in Vitriolöl einen solchen zwischen D und E (SCH.). Sublimirt in metallglänzenden Krystallen.

29. Pyocyanin. V. Im blauen Eiter (FORDOS, *J.* 1860, 596; LÜCKE, *J.* 1863, 658). — D. Das Verhandleinen wird mit Wasser, dem einige Tropfen NH_3 zugesetzt sind, digerirt,

die wässrige Lösung mit CHCl_3 geschüttelt und Letzterem das Pyocyamin, durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser, entzogen. Die rothe Lösung wird mit BaCO_3 gesättigt und die nun wieder blau gewordene Lösung mit CHCl_3 geschüttelt. Man lässt das Chloroform an der Luft verdunsten und entfernt aus dem auskrystallisirten Pyocyamin einen gelben Farbstoff durch Aether (FORBOS, *J.* 1863, 657). — Blaue Prismen oder Nadeln, die beim Aufbewahren grün oder gelbgrün werden und dann an Aether einen gelben Farbstoff abgeben. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger in Aether. Wird durch Säuren roth, durch Alkalien wieder blau. Die alkalischen Lösungen werden durch Alaun und Bleizucker gefällt. Reaktion des Pyocyamins: GESSARD, *J. Th.* 1882, 55.

30. Farbstoff der Blumenblätter von *Rosa gallica*. *D.* Die mit Aether erschöpften Blumenblätter werden mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (SENIER, *J.* 1878, 970). — Liefert mit Alkalien krystallisirte, mit den Oxyden der schweren Metalle amorphe Verbindungen. — $\text{Pb}_2\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_{30}$.

31. Rottlerin, Mallotoxin ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$). *V.* In dem Bandwurmmittel Kamala, das durch Abbürsten der hochrothen Drüsen und Sternhaare von den Früchten der *Rottlerin tinctoria Roxb.* (*Mallotus Phillipinensis Müller*) erhalten wird. (Dient in Ostindien zum Färben der Seide) (ANDERSON, *J.* 1855, 669). — *D.* Man extrahirt Kamala und CS_2 , behandelt das aus dem CS_2 ausgeschiedene Rottlerin mit Toluol und krystallisirt es, nach einander, aus CHCl_3 und Toluol um (PERKIN, *Soc.* 63, 979; JAWAIN, *B.* 20, 182). — Fleischfarbene, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 191—191,5° (P.); 200—201° (JAWAIN; BARTOLOTTI, *G.* 24 [1] 4). Sehr leicht löslich in Aether, schwer in CS_2 und Eisessig. Bei der Oxydation durch H_2O_2 , in alkalischer Lösung, entsteht Benzaldehyd. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen Benzoësäure und Oxalsäure (B., *G.* 24 [2] 480). Beim Auflösen in kalter konc. HNO_3 entstehen Oxalsäure, o- und p-Nitrozimmtsäure, p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzoësäure (P., *Soc.* 67, 230). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure und Essigsäure. Beim Erhitzen mit HJ (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 215° entstehen Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (?) (B.). Beim Kochen mit Sodälösung scheidet sich das Natriumsalz von Rottlerin $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (?) aus (P., *Soc.* 67, 237). — $\text{Na}_2\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 110°). *D.* Man schüttelt 5 g fein gepulvertes Rottlerin mit 10 g Na_2CO_3 , gelöst in 100 ccm Wasser und 75 ccm reinem Holzgeist, filtrirt die Lösung und füllt durch 100 ccm Wasser (PERKIN, *Soc.* 65, 234). — Glänzende, orangebraune Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $\text{K}_2\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 110°). — $\text{Ba}(\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{O}_9)_2$ (bei 150°). Röthlichbraunes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $\text{Pb}(\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{O}_9)_2$ (bei 110°). Orange gelber Niederschlag. — $\text{Ag}_2\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{O}_9$. Gelber Niederschlag.

Diacetylröttlerin [$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5 = \text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$]. Gelbliches Krystallpulver. Schmelzpunkt: 130—135° (PERKIN).

Dibenzoylderivat [$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2)_2$]. Gelbes Pulver (BARTOLOTTI, *G.* 24 [1] 6). Unlöslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Phenylhydrazon [$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$]. Gelbes Pulver, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. (BARTOLOTTI).

Die Kamala enthält außerdem (PERKIN, *Soc.* 63, 985): 1. ein dunkelrothes Harz $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Gleicht dem Rottlerin. Schmilzt unter 100°. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und CHCl_3 , mächtig in Holzgeist. Beim Kochen mit HNO_3 entsteht die Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_9$ (Schmelzpt.: 232°).

2. ein Wachs $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_2$ (Schmelzpt.: 82°).

3. ein hellgelbes Harz $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in CS_2 . Beim Kochen mit HNO_3 entsteht die Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_9$.

4. Isoröttlerin $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Wird der Kamala durch Aether entzogen (PERKIN, *Soc.* 63, 988). — Lachsfarbene Tafeln (aus Aether + CHCl_3). Schmelzpt.: 198—199°. Unlöslich in Benzol, CS_2 und CHCl_3 , schwer löslich in Aether. Beim Kochen mit konc. HNO_3 entsteht die Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_9$ (Schmelzpt.: 232°).

Nach LEBBE (*J.* 1860, 562) werden aus der Kamala, durch Aether, zwei Harze ausgezogen, die sich durch kalten Alkohol trennen lassen. Das darin leicht lösliche Harz $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4$ schmilzt bei 80°, das schwer lösliche Harz $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ schmilzt bei 191°. Beide Harze sind spröde, rothgelb und lösen sich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien mit rother Farbe.

32. Rubidin. *V.* In den Wassermelonen, Paradiesäpfeln, rothen Rüben (A. und G. DE NEURI, *J.* 1879, 904). — Rothe Krystalle, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, Benzol, CHCl_3 , CS_2 . Die Lösungen zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Wird durch NH_3 nicht verändert. Wird durch H_2SO_4 oder HNO_3 blau.

33. Santalin, Santalsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$. *V.* Im rothen Santelholze (von *Pterocarpus santalinus*) (MEIER, *J.* 1847/48, 784; WEYERMANN, HÄFFELY, *A.* 74, 226). — *D.* Man zieht Santelholz mit Aether oder Weingeist aus, verdunstet den Auszug, kocht den Rückstand mit Wasser aus, löst ihn dann in Weingeist und fällt mit alkoholischem Bleiacetat. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und dann mit etwas Weingeist und verdünnter Schwefelsäure zerlegt (MEIER). — Rothe, mikroskopische Prismen. Schmelzpt.: 104° . Unlöslich in Wasser, löslich in Aether; in jedem Verhältniss löslich in absolutem Alkohol mit blutrother Farbe; löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Bildet mit Kalk und Baryt fast unlösliche Verbindungen. — $\text{Ba}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5)_2$ (bei 100°). Dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällern der ammoniakalischen Lösung des Santalins mit BaCl_2 (W., H.). — $\text{PbO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (bei 100°) (W., H.).

In den wässrigen Auszug des Santelholzes sollen nach MEIER übergehen: Santalid, Santalidid, Santaloid, Santaloidid und in den alkoholischen, ausser dem Santalin, noch Santaloxyd. WEYERMANN und HÄFFELY gelang die Darstellung all' dieser Körper nicht.

FRANCHIMONT (*B.* 12, 14) erhielt das Santalin nach diesem Verfahren nur amorph. In grösserer Menge war dasselbe im Caliaturoholze enthalten. Die Zusammensetzung ergab sich zu $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Schmelzpt.: $104\text{--}105^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Essigsäure und Resorcin. Beim Erhitzen mit sehr concentrirter Salzsäure auf $150\text{--}180^\circ$ entweicht (1 Mol.) Methylchlorid, und es entstehen zwei in HCl unlösliche Körper (von denen der eine schwarz und in Alkohol unlöslich ist; der darin lösliche Körper entspricht der Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$) und ein in der Säure löslicher, krystallisirter Körper. Mit HNO_3 giebt das Santalin $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$: Oxalsäure und eine Nitrosäure. Reduktionsmittel (Zn und HCl, Zinkstaub und Kalilauge) wirken nicht ein. Mit HJ entsteht CH_3J . Eine alkalische Chanäleonlösung liefert Oxalsäure, Essigsäure und Vanillin (?).

Santal $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *D.* Gemahlenes Santelholz wird mit kalihaltigem Wasser ausgekocht, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag abgepresst, getrocknet und mit Aether extrahirt. Der Aether zieht anfangs Santal aus und dann einen Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Man verdunstet den Aether, setzt zum Rückstand Alkohol und lässt an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (WEIDEL, *Z.* 1870, 83). — Farblose, viereckige Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol u. s. w. Leicht löslich in verd. Kali- oder Natronlauge, schwer in NH_3 . Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure.

Dibromsantal $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3$. Kleine Krystallkörner, in Alkohol schwer löslich (WEIDEL).

Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$. *D.* Siehe Santal (WEIDEL). — Zinnoberrothes Krystallpulver mit grünem Metallglanze. Schwer löslich in heissem Weingeist, sehr schwer in Aether, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien mit purpurrother Farbe. Die alkalische Lösung giebt mit CaCl_2 und BaCl_2 violette Niederschläge.

Pterocarpin $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6$. *D.* 500 Thle. Santelholz werden mit 500 Thln. gelöschten Kalkes gemengt, mit Wasser angefeuchtet, eingetrocknet und mit Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether, behandelt den Rückstand mit möglichst wenig kochendem Alkohol (von 93%) und behandelt das aus dem Alkohol sich ausscheidende Pulver mit kaltem CS_2 , der Homopteroarpin löst und Pterocarpin ungelöst lässt (CAZENEUVE, HUGOUNEQ, *A. ch.* [6] 17, 124; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* 23, 97). — Monokline (MOREL, *Bl.* 48, 88) Tafeln (aus CHCl_3). Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 152° . Unlöslich in Wasser, Säuren, Alkalien, in kaltem Alkohol und CS_2 , wenig löslich in Aether. Für die Lösung von 4,64 g in 100 cem CHCl_3 ist $\alpha_D = -211^\circ$. Verhält sich gegen Reagenzien wie Homopteroarpin.

Brompteroarpin $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrO}_6$. *B.* Bei allmählichem Vermischen der Lösungen von (1 Mol.) Pterocarpin und (1 Mol.) Brom in CS_2 (CAZENEUVE, HUGOUNEQ, *A. ch.* [6] 17, 127). — Feine Nadeln (aus Alkohol + Benzol).

Homopteroarpin $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3) \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CH}_2) \\ \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)(\text{CH}_2) \end{array} \right\rangle \text{O} (?)$. *D.* Siehe

Pterocarpin (CAZENEUVE, HUGOUNEQ, *A. ch.* [6] 17, 115). — Krystalle. Beginnt bei 82° zu schmelzen und ist bei 86° völlig geschmolzen. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich

in kaltem Alkohol, löslich in CS_2 , CHCl_3 , Aether und Benzol. Für die Lösung von 4,22 g in 100 eem CHCl_3 ist $\alpha_D = -199^\circ$. Liefert, mit gewöhnlicher Salpetersäure, ein sehr unbeständiges Nitrosoderivat $\text{C}_{24}\text{H}_{22}(\text{NO})\text{O}_6$. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Trinitrooerein, ein damit isomerer Körper und Oxalsäure (CAZENEUVE, HUGOUNENQ). HJ spaltet CH_3J ab. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Benzol, Toluol, CH_4 , C_2H_4 und CO. Wird von konzentrierter, wässriger Kalilauge bei 200° nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali entstehen CO_2 und Phloroglucin.

Bromhomopteroearpin $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{BrO}_6$. B. Aus (5 g) Homopteroearpin, gelöst in CHCl_3 , und (4 g) Brom, gelöst in CHCl_3 (CAZENEUVE, HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 17, 117). — Röthliche, amorphe Masse.

Hexabromhomopteroearpin $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_6\text{O}_6$. B. Aus Homopteroearpin und überschüssigem Brom (CAZENEUVE, HUGOUNENQ). — Tafeln (aus Benzol + Aether).

34. Tetronerythrin. V. In der „Rose“, d. h. in dem rothen, warzigen Fleck über den Augen des Auer- und Birkhahnes (WURM, *J.* 1872, 842). Sehr verbreitet in den Wirbellosen und bei vielen Fischen (MEREJKOWSKI, *J. Th.* 1881, 371). Wird aus der „Rose“ durch CHCl_3 ausgezogen. — Löslich in CHCl_3 , Alkohol, Aether, CS_2 . Wird durch Chlorwasser entfärbt; färbt sich mit Vitriolöl indigblau und dann schwarz (WURM, *J.* 1875, 885).

In verschiedenen Schwämmen (namentlich *Suberites domuncula*, *Sub. massa*, *Sub. lobatus*) hat KRUKENBERG (*J. Th.* 1879, 268) einen rothen Farbstoff aufgefunden, der sich ganz wie Tetronerythrin verhält. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Glycerin, Terpentinöl und besonders in Alkohol u. s. w. Diesem rothen Farbstoff scheint ein besonderes Absorptionsspektrum anzugehören.

35. Farbstoff der Weintrauben und des (Roth-) Weines (Oenolin). In den verschiedenen Rebensorten sind verschiedene säureartige, zum Theil an Eisenoxydul gebundene Farbstoffe enthalten. Dieselben entstehen durch Oxydation der in den Trauben enthaltenen Gerbstoffe (GAUTIER, *Bl.* 32, 103).

Eigenschaften des Farbstoffes der rothen Trauben: TERREIL, *Bl.* 44, 2. Rothweinfarbstoffe: HEISE, *B.* 22 [2] 823; HUGOUNENQ, *Bl.* [3] 6, 89.

Carignanetraubenfarbstoff (aus Roussillon) $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$. D. Die ausgepressten rothen Traubenhülsen (von frischen Trauben) werden mit Alkohol (von 85%) ausgezogen, in die alkoholische Lösung Bleizucker eingetragen und der entstandene Niederschlag, nach dem Trocknen bei 60° , mit Aether behandelt, welcher vorher mit Salzsäure gesättigt worden ist. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit Aether und zieht nun das freie Oenolin durch Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird eingedunstet und durch Wasser gefällt (GLÉNARD, *J.* 1858, 476; GAUTIER). — Violettrothes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit carminrother Farbe. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, Essigsäure und Tetrahydroprotokatechusäure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ (resp. Dihydroprotokatechusäure und Protokatechusäure).

Dieselbe Weinsorte enthält einen blauen Farbstoff $\text{C}_{83}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{30}\text{Fe}$, den man durch partielles Neutralisiren des Weins mit Soda und Fällen mit NaCl als indigblaues Pulver erhalten kann. Das Eisen ist darin als Oxydul enthalten. Durch Behandeln des Farbstoffes mit salzsäurehaltigem Aether erhält man die freie, rothgefärbte Säure.

Der Farbstoff der Grenachetrauben (aus Roussillon) $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ ist ein violettrothes Pulver.

Für technische Zwecke lässt sich Oenolin vortheilhaft aus Weinhefe gewinnen, die man mit Kalkmehl versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol und der genau nöthigen Menge Schwefelsäure zerlegt. Der Alkohol hinterlässt, beim Verdampfen, das Oenolin als schwarzes Pulver. Dasselbe wird zum Färben des Weins benutzt (VARENNÉ, *Bl.* 29, 109).

Ampelochroinsäure. B. Bildet sich in Rebenblättern (von Carignan-Reben), deren Blattstiele vorsichtig zerdrückt oder stramm unterbunden sind (GAUTIER, *Bl.* [3] 7, 825). Die rothgewordenen Blätter werden getrocknet, mit warmem Wasser ausgezogen und die Lösung partiell durch Bleizucker gefällt. Der zunächst entstandene blaue Niederschlag enthält die γ -Ampelochroinsäure, die folgenden, olivengrünen die α - und β -Säure. Man zerlegt diese Niederschläge durch H_2S , trocknet das Ganze an der Luft bei 50° ein und entfernt, durch alkoholhaltigen Aether, Weinsäure u. s. w. Dann werden, durch Alkohol von 95%, die α - und β -Säuren gelöst, die man durch kaltes Wasser trennt.

1. α -Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$ (bei 120° , im Vakuum). Krystallisirt, aus heißem Wasser, in rubinrothen, mikroskopischen Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser. Ziemlich löslich in

heißem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, rasch an der Luft. — $\text{Zn.C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$. Olivengrüner Niederschlag.

2. β -Säure $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{15}$ (bei 120°). Rothe Krystalle (aus kaltem Wasser).

3. γ -Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$. Rothe, oktaëdrische Krystalle (aus kaltem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

36. Xylindein. V. Im grünen Holze, das sich unter dem pathologischen Einflusse von *Peziza aeruginosa* im absterbenden Holze der Buche und Birke bildet (ROMMER, Z. 1868, 253; LIEBERMANN, B. 7, 1102). — D. Man zieht das Holz mit kaltem Phenol aus und fällt die Lösung mit Alkohol oder Aether (L.). — Krystallisirt, aus warmem Phenol, in kleinen, stark kupferglänzenden, blauen, vierseitigen Plättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Vitriolöl mit grasgrüner, in Anilin mit dunkelgrüner Farbe. Zusammensetzung: C = 65,5%; H = 4,1%; N = 1,0% (L.).

b. Künstlich dargestellte Farbstoffe. Es sind im Folgenden nur diejenigen Farbstoffe aufgeführt, deren Konstitution noch nicht erforscht ist. Eine Zusammenstellung (mit Literaturnachweis) der künstlich dargestellten Farbstoffe findet sich in: G. SCHULTZ, *Chemie des Steinkohlentheers*, 2. Aufl., Bd. I, 1886; Bd. II, 1887—1890. — G. SCHULTZ, P. JULIUS, *Tabellarische Uebersicht der künstlichen, organischen Farbstoffe*, Berlin 1888. — K. HEUMANN, „*Die Anilinfarben und ihre Fabrikation*. Bd. I. *Triphenylmethanfarbstoffe*“. Braunschweig 1888. — P. FRIEDLÄNDER, „*Fortschritte der Theerfarbmanufactur 1877—1887*“ u. folg. Berlin 1888. — O. MÜHLHÄUSER, „*Technik der Rosanilinfarbstoffe*“, Stuttgart 1889. — LEHNE, *Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe*. Berlin 1893.

Die Bildung von Farbstoffen aus aromatischen Verbindungen knüpft sich an folgende Bedingungen (O. WITT, B. 9, 522). 1. Die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden (Chromophor) und einer salzbildenden Gruppe. Im Nitrobenzol oder Nitrophenyl ist NO_2 der Chromophor. Bei den Nitroderivaten des Diphenylamins wächst die färbende Kraft mit steigender Zahl von Nitrogruppen. Azobenzol ist wohl gefärbt, aber kein Farbstoff. Dahingegen sind Oxy-, Amino- und besonders Triaminoazobenzol Farbstoffe. — 2. Der Chromophor äußert seinen farbstoff erzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden. Nitroanilin und die Nitrophenole sind blassgelb gefärbt, ihre Salze sehr stark (orangeroth) gefärbt; Rosanilin ist farblos, seine Salze intensiv gefärbt. Im Alizarin bildet die $(\text{CO})_6$ -Gruppe den Chromophor; das freie Alizarin ist viel weniger gefärbt als seine Salze (Lacke). Erhöhen wir die „salzbildende Kraft“ des Alizarins durch Einführung von NO_2 , NH_2 , OH (Purpurin), so steigt auch das Färbevermögen. — 3. Von zwei im übrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen „Salze“ beständiger sind. Fluorescein ist ein unsolider Farbstoff seiner schwach sauren Natur wegen. Durch Eintritt von Brom entsteht der intensive, beständige Farbstoff, das Eosin. — 4. Diejenigen Farbstoffe, welche eine korrespondirende Anzahl von NH_2 - oder OH-Gruppen besitzen, sind meist gleich gefärbt, z. B. Trinitrophenol und Trinitranilin, Alizarin und Diaminoanthrachinon, Rosanilin und Rosolsäure. — In der Reihe der Rosanilinfarbstoffe ist die Triphenylmethangruppe die Trägerin des farbstoffbildenden Elementes. Während Rosolsäure und die Phtaleine gefärbt sind, ist das Oxydibenzophenon farblos (DÖBNER, B. 13, 614).

Die Gegenwart einer CH_3 -Gruppe in m-Stellung zum NH_2 einer Anilinbase, deren p-Stelle nicht besetzt ist, macht die Base unfähig, mit einer p-methylirten Anilinbase zusammen oxydirt, einen fuchsinartigen Farbstoff zu liefern. Eine p-methylirte Anilinbase ist immer zur Fuchsinbildung geeignet, auch wenn die m-Stellen durch CH_3 vertreten sind. Alle p-methylirten Anilinbasen geben, mit 2 Mol. Anilin, o-Toluidin, 1,2—3 Xylidin zusammenoxydirt, Fuchsin; sie liefern aber keine Fuchsin, wenn man sie mit p-freien oder m-methylirten Anilinbasen (m-Toluidin u. s. w.) zusammen oxydirt (NÖLTING, B. 22, 2576).

Von den Oxyanthrachinonen färben diejenigen gebeizte Zeuge, welche zwei Hydroxyle in o-Stellung enthalten (LIEBERMANN, KOSTANECKI, A. 240, 246). Dasselbe thun überhaupt phenolartige Farbstoffe, mit zwei OH in o-Stellung, wie z. B. Nitrobenzocatechin u. s. w. (KOSTANECKI, B. 20, 3148) und o-Nitrosophenole (KOSTANECKI). Daher färbt o-Nitrosophenol, aber p-Nitroso- α -Naphthol nicht.

Wie die Nitrosophenole verhalten sich auch die o-Chinonoxime (KOSTANECKI, B. 22, 1349). Phenanthrenchinonoxim C_{12}H_8 $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}:\text{N.OH} \end{matrix}$ ist daher ein beizenziehender Farbstoff, Anthrochinonoxim aber nicht. o-Chinondioxime (z. B. o-Naphthochinondioxim

$C_{10}H_6(N.OH)_2$, sowie o-Oxyoxime (z. B. Oxy- α -Naphtochinnoxim $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(N.OH) \\ CO \cdot CH \end{array} \right\rangle C.OH$) färben gleichfalls gebeizte Zeuge (K., B. 22, 1349).

Aus Versuchen über die Absorptionsspektren von Naphtalinderivaten und entsprechenden Tetrahydronaphtalinderivaten folgert ALTHAUSSE (B. 22, 634), dass durch die Anlagerung von Wasserstoff die Absorptionsstreifen gegen das Blau hin verschoben werden.

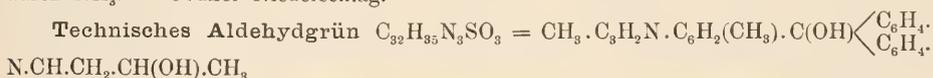
1. Aldehydblau. 1. Paraaldehydblau $C_{31}H_{37}N_3O_3Cl_2$. B. Bei 24stündigem Stehen von 5 g Pararosanilin mit 55 g konc. HCl, 55 g Wasser und 22 g Aldehyd (oder Paraldehyd) entstehen 2 blaue Farbstoffe (GATTERMANN, WICHMANN, B. 22, 228; MILLER, PLÖCHL, B. 24, 1703). Man verdünnt mit Wasser auf 1 l und fällt, durch festes Kochsalz, Paraaldehydblau. Gelöst bleibt ein anderer blauer Farbstoff, der, durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoffwasser auf 100° und darauf folgendes Versetzen mit SO_2 , in Aldehydgrün übergeht. — Dunkelblaue, bronzefarbene Kruste. Aeußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Lässt sich durch H_2S und SO_2 nicht in Aldehydgrün überführen. Bei der trocknen Destillation entweicht eine Base ($C_{10}H_9N_3$), die Flocken bildet.

Aldehydblau $C_{35}H_{39}N_3O_3Cl_2$. B. Aus Rosanilin, Paraldehyd und HCl (GATTERMANN, WICHMANN, B. 22, 233; LAUTH, Wagner's Jahresb. d. chem. Technologie 1861, 533, 1862, 565). — Gleicht dem Paraaldehydblau.

2. Aldehydgrün. B. Siehe Paraaldehydblau.



B. Man erhitzt eine Lösung von (8 g) Pararosanilin in einem erkalteten Gemisch aus (22 g) Vitriolöl und (30 g) Wasser mit (40 g) Paraldehyd 3 Stunden lang auf 50°, gießt die Lösung dann in 3 l gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser und erhitzt auf 90°, fügt darauf (200 g) wässrige SO_2 hinzu und kocht einige Zeit (MILLER, PLÖCHL, B. 24, 1711). Die erkaltete Lösung versetzt man mit (300 g) Kochsalz, filtrirt und fällt, aus dem Filtrat, das Aldehydgrün durch Natriumacetat. Den Niederschlag behandelt man mit Alkohol, löst das hierbei Ungelöste wiederholt in verd. Schwefelsäure und fällt die saure Lösung durch NH_3 . — Grüner Niederschlag.



$N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$

· S B. Man löst (20 kg) Fuchsin in einem erkalteten Gemisch aus

$N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$

(30 kg) Vitriolöl und (10 kg) Wasser und vermischt je 3 kg dieser Lösung vorsichtig mit 4 kg Paraldehyd. Man gießt die Reaktionsmasse in eine siedende verd. Lösung von (2 kg) $Na_2S_2O_3$, kocht einige Zeit und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit (4 kg) Natriumacetat (BUFF, B. 24, 1713). — Grüner Niederschlag.

Base $C_{31}H_{33}N_3O_3 = C_{10}H_9N \cdot C(OH) [C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3]_2$. B. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 50°, unter häufigem Umschütteln von (8 g) Pararosanilin, löst in (22 g) Vitriolöl + (30 g) Wasser, mit (40 g) Paraldehyd (MILLER, PLÖCHL, B. 24, 1708). Sobald eine Probe mit Alkohol eine grünblaue Färbung giebt, verdünnt man auf $1\frac{1}{2}$ l und versetzt die Lösung mit Kochsalz. Es fällt hierbei Aldehydblau aus. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Natriumacetat. Den getrockneten und gewaschenen Niederschlag löst man wiederholt in Alkohol und fällt die Lösung mit Aether. — Grüne Masse.

3. Anilinschwarz $C_{30}H_{25}N_5$ (?). LIGHTFOOT (J. 1864, 819) erhielt zuerst Anilinschwarz durch Behandeln von salzsaurem Anilin mit Kaliumchlorat und Kupferchlorid. KÖCHLIN (J. 1865, 858) ersetzte das Kupferchlorid durch rothes Blutlaugensalz; PARAF-JAVAL (J. 1868, 990) durch Chromdioxyd. Später fand LIGHTFOOT (J. 1872, 1076), dass Vanadinsalze noch viel geeigneter zur Darstellung von Anilinschwarz sind, als Kupferchlorid. Aehnlich verhalten sich Cersulfat (KRUIS, J. 1874, 1217) und $KMnO_4$ (R. MEYER, B. 9, 141). Auch durch Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff auf Anilinsalze kann Anilinschwarz bereitet werden (COQUILLON, J. 1875, 1180; 1876, 1202). Das durch Elektrolyse einer Lösung von salzsaurem Anilin an + Pole abgechiedene Anilinschwarz ist nach GOPPELSRÖDER (J. 1876, 702) $C_{24}H_{21}N_4Cl = (C_6H_5N)_4 \cdot HCl$. Dem rohen Produkte werden, durch Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, fremde, farbstoffartige Beimengungen entzogen. Durch Kalilauge erhält man aus dem Salze die freie Base, welche schwarz,

metallglänzend, krystallinisch ist. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol; einsäuerig (vgl. GÖPPELSDÖDER, *J.* 1877, 1237; RHEINECK, *J.* 1872, 1076).

Das durch KClO_3 und Kupfersalze u. s. w. aus Anilin erhaltene Anilinschwarz ist augenscheinlich mit dem durch Elektrolyse bereiteten identisch. Die Basis in demselben ist $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_x$, verbunden mit wechselnden Mengen Säure. — Nach AL. MÜLLER (*J.* 1871, 1110) erhält man dieses Schwarz durch Erwärmen einer Lösung von 20 g KClO_3 , 16 g NH_4Cl , 30 g Kupfervitriol und 40 g salzsauren Anilins in 500 ccm Wasser auf 60°. Durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wird dem Niederschlag ein brauner Farbstoff entzogen (NIETZKI, *B.* 9, 617). Derselbe löst sich in warmem Anilin mit blauer Farbe und wird daraus durch HCl gefällt. Er löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, und Wasser fällt aus der Lösung das Sulfat in grünen Flocken. Bei 100° getrocknet, entspricht das Anilinschwarz der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3\cdot\text{HCl}$; das im Vakuum getrocknete Salz ist $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_5\cdot 2\text{HCl}$. Trocknet man bei höherer Temperatur (110–160°), so verliert das Anilinschwarz fortwährend HCl (NIETZKI, *B.* 11, 1094). Bei längerem Kochen von Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen p-Phenylendiamin und p-Diaminophenylamin $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2$ (NIETZKI, *B.* 11, 1097).

Diacetylanilinschwarz $\text{C}_{84}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2 = \text{C}_{30}\text{H}_{23}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{N}_5$. *B.* Beim Kochen der freien Base des Anilinschwarzes mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, *B.* 11, 1096). — Hellgraues Pulver, ganz unlöslich in Anilin und Vitriolöl.

Sulfonsäure des Anilinschwarzes. *D.* Durch Erwärmen von Anilinschwarz mit rauchender Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser (NIETZKI, *B.* 9, 690). — Schwarzgrüne Flocken, löslich in Wasser, unlöslich in verd. Schwefelsäure. Löslich in Alkalien. Die Salze sind amorph, schwarz, meist unlöslich.

Phenylanilinschwarz $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5 = \text{C}_{30}\text{H}_{24}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_5$. *B.* Bei 5–stägigem Erhitzen von essigsäurem Anilinschwarz mit 8–10 Thln. Anilin auf 150–160° (NIETZKI, *B.* 9, 1168; vgl. *B.* 11, 1096). Sobald eine Probe des Produktes sich ziemlich vollständig in Alkohol löst, wird dasselbe in verdünnte Salzsäure gegossen, der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Natron gefällt und das freie Phenylanilinschwarz wiederholt in Aether gelöst und daraus mit HCl gefällt. — Die freie Base löst sich mit Fuchsinfarbe in Aether; in Vitriolöl mit blauer Farbe. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 wird eine Sulfonsäure gebildet. — $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5\cdot\text{HCl}$. Kleine kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. — $(\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Violetter, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol — $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5\cdot\text{HJ}$. — Pikrat. $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}$. Undeutlich krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Toluidinschwarz $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_5$. *B.* Ist dem Anilinschwarz beigemengt, wenn dieses aus toluidinhaltigem Anilin bereitet wird. Entsteht bei der Oxydation von o-Toluidin (NIETZKI, *B.* 11, 1097). — Blauviolett; etwas löslich in Alkohol, sehr leicht in CHCl_3 und Anilin. Kann daher, aus der Base des rohen Anilinschwarzes, durch CHCl_3 ausgezogen werden. Die Salze sind grün.

Käufliches Anilinschwarz. Bemerkenswerth für die Darstellung dieses Farbstoffes ist, dass zu seiner Darstellung äußerst geringe Mengen von vanadinsauren Salzen genügen (GUYARD, *J.* 1876, 1205; HOMMEY, GOULLON, WITZ, *J.* 1876, 1208). 1 Thl. Vanadin genügt für 270 000 Thle. Anilinsalz (WITZ, *J.* 1877, 1239, 1241). Nach GRAWITZ (*B.* 32, 456) soll übrigens 0,1 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ auch schon genügend sein, um die Lösung von 125 g Anilinsalz in 1 l Wasser schwarz zu färben.

Dem Anilinschwarz kommt die unangenehme Eigenschaft zu, beim Lagern, nachzugrünen. Nach BRANDT (*J.* 1875, 1179) wird diese Erscheinung hervorgerufen durch einen Säuregehalt des Farbstoffes. Man erhält ein nicht nachgrünes Schwarz, wenn der Farbstoff noch mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ behandelt wird (vgl. KÖCHLIN, *J.* 1877, 1240). Der Farbstoff nimmt hierbei CrO_3 auf und wandelt sich dadurch in das Chromat der Anilinschwarzbase um (NIETZKI, *B.* 11, 1101).

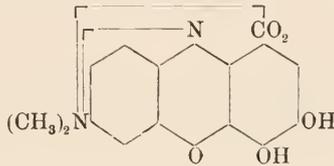
Ein in Wasser lösliches Anilinschwarz bildet sich beim Erhitzen von 175 Thln. Nitrobenzol, 175 Thln. Anilin, 200 Thln. Salzsäure, 16 Thln. Eisenfeile und 2 Thln. fein zertheiltem Kupfer auf 200° (COUMER, *J.* 1868, 990). Der Farbstoff löst sich in Alkohol und Säuren und ist daher verschieden von LIGHTFOOT'S (unlöslichem) Anilinschwarz. — Darstellung einer unzerstörbaren Anilinschwarzfarbe: REIMANN, *J.* 1870, 1263.

4. Cyanamin $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\left\langle\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{NH} \end{array}\right\rangle\text{C}_{10}\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (?). *B.* Man erhitzt (56 g) β -Naphтол mit (74 g) Nitrosodimethylanilinhydrochlorid und (160 ccm) Alkohol

bis zum Aufhören der Reaktion, fügt eine Lösung von (40 g) KOH in (240 ccm) Alkohol hinzu und erhitzt 1— $\frac{1}{2}$ Stunden lang. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn erst mit Alkohol, dann mit Wasser, kocht ihn dann mit Alkohol, filtriert und löst den Rückstand in verd. Salzsäure. Die filtrirte saure Lösung fällt man, in der Siedehitze, mit Ammoniak (WIRR, *B.* 23, 2249). — Sehr feine, schwarzbraune Blättchen (aus CHCl_3). Ziemlich leicht löslich in CHCl_3 , mit violetter Farbe, schwerer in siedendem Xylol, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in konc. Säuren mit bräunlicher Orangefarbe, in verd. Säuren mit blauer Farbe. — $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{ClN}_4\text{O}\cdot\text{HCl}$ (?). Grüne, metallglänzende Täfelchen oder Prismen. Leicht löslich in Wasser.

5. Violettblauer Farbstoff aus Dimethylanilin und Chloranil. *B.* Beim Erwärmen von 2 Thln. Dimethylanilin mit 1 Thl. rohem Chloranil auf 60—70° (MEISTER, LUCIUS und BRÜNING, *B.* 13, 212, 2100). Entsteht auch bei der Einwirkung von Trichlorchinon oder Dichlornaphthochinon auf Dimethylanilin (WICHELHAUS, *B.* 14, 1952; vgl. GREIFF, *B.* 12, 1610). — Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, die Base $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$.

6. Gallocyanin $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5 =$



B. Das Hydrochlorid

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$ entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Gallussäure mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1740). $3\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO} + 2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 = 2\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. — Grünglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und in Soda. Liefert mit Anilin das Anilid $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$. Färbt (mit Chromoxyd gebeizte) Zeuge violett. Verbindet sich mit NaHSO_3 . — Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt.

Methylester, Prune $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5\cdot\text{CH}_3$. *B.* Aus Gallussäuremethylester und salzsaurem Nitrosodimethylanilin (NIETZKI, OTTO). — Bildet mit Säuren beständige Salze. Liefert, mit Anilin, die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$. — $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\cdot\text{HCl}$. Krystalle.

Diacetylderivat $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7 = \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. *B.* Aus dem Methylester mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, OTTO). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

Anilid $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}(\text{OH})\text{O}$ (?). *B.* Beim Kochen von Gallocyanin mit Anilin (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1741; NIETZKI, ROSSI, *B.* 25, 2995). — Lange, grünglänzende Nadeln. Wird von Alkalien in Anilin und Gallocyanin zerlegt. Verbindet sich mit Säuren.

Bromgallocyaninhydrochlorid $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClBrN}_2\text{O}_5 = \text{ClN}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{Br}(\text{OH})_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *B.* Bei 24stündigem Kochen von 32 g Dibromgallussäure mit 18 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 500 ccm Methylalkohol (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 404). — Blau, amorph. Löslich in Wasser, leicht in Holzgeist.

Methylester $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClBrN}_2\text{O}_5 = \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClBrN}_2\text{O}_5\cdot\text{CH}_3$. *B.* Aus Dibromgallussäuremethylester und salzsaurem Nitrosodimethylanilin (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 406). — Violett.

Anilid $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClBrN}_3\text{O}_4 = \text{Cl}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{Br}(\text{OH})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus Dibromgallussäureanilid und salzsaurem Nitrosodimethylanilin (*B.*). — Violettes Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_3\text{SO}_3\text{Na} = \text{ClN}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}(\text{OH})_2(\text{SO}_3\cdot\text{Na})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Kochen von Gallussäureanilid mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Alkohol und Erhitzen der gebildeten Verbindung (5 Thle.) mit 20 Thln. Alkohol und 20 Thln. einer NaHSO_3 -Lösung (von 40%). (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 11, 86). — Hellgrüne Krystalle.

7. Mauvanilin $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *B.* Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin mit etwas Toluidin. Ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Rosanilin (DE LAIRE,

GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 236). $2C_6H_7N + C_7H_9N + O_3 = C_{19}H_{17}N_3 + 3H_2O$. — Hellbraune Krystalle. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb $120-130^\circ$ unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren und sind metallgrünläzend. Sie lösen sich etwas in kaltem Wasser. Sie färben Seide und Wolle malvenroth.

Triäthylmauvinilin $C_{25}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$. Weiß, krystallinisch. Löslich in Alkohol und Aether. Die Salze färben Seide und Wolle blauviolett.

Triphenylmauvinilin $C_{37}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_6H_5)_3N_3$. *D.* Aus Mauvinilin und Anilin (*D.*, *G.*, *Ch.*). — Gelblichweiß, krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind blaue Farbstoffe.

8. Mauveïn, Mauve, Anilinpurpur $C_{27}H_{24}N_4$. War der erste (PERKIN, 1856) technisch dargestellte Anilinfarbstoff. Entsteht beim Vermischen der Lösungen von Anilinsulfat und $K_2Cr_2O_7$ (PERKIN, *J.* 1859, 756). Man sammelt den Niederschlag nach 10 bis 12 Stunden, digerirt ihn wiederholt mit Benzol und löst ihn dann in Holzgeist. — Auch durch Behandeln von Anilinsalzen mit anderen Oxydationsmitteln entsteht Mauveïn, z. B. mit $KMnO_4$ (WILLIAMS, *J.* 1859, 759), mit PbO_2 und Schwefelsäure (PRICE, *J.* 1859, 759) u. s. w. Die bekannte Violettfärbung des Anilins durch Chlorkalklösung beruht auf der Bildung von Mauveïn. — Das käufliche Mauveïn wird durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit viel (p-?)Toluidin bereitet (PERKIN, *J.* 1863, 420; *Soc.* 35, 717). — Das freie Mauveïn ist ein glänzend schwarzes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit violetter, durch Säuren purpurroth werdender Farbe löst. Unlöslich in Aether. Treibt Ammoniak aus. Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure. Die zweifachsauren Salze sind blau, sehr unbeständig und geben, schon an Alkohol, die Hälfte der Säure ab. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht, ohne gleichzeitige Ammoniakentwicklung, ein blauer Farbstoff; wie es scheint entsteht derselbe auch beim Erhitzen von Mauveïn für sich. Löst sich, beim Erwärmen, in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, deren Salze violettblau sind. — $C_{27}H_{24}N_4 \cdot HCl$. Kleine, metallgrünläzende Prismen (aus Alkohol). — $(A \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ($A = C_{27}H_{24}N_4$). Große, goldfarbene Krystalle, schwer löslich in Alkohol. — $A \cdot 2HCl$. Blaue, kupferglänzende Krystalle. — $A \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Dunkelblauer Niederschlag; wird durch Wasser zersetzt. — $A \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Krystallinisches Pulver. — $A \cdot HBr$. Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $A \cdot HJ$. Grünläzende Prismen; noch schwerer löslich. — Das Sulfat ist schwer löslich in Alkohol. — Acetat $A \cdot C_2H_3O_2$. Krystalle. — Carbonat $A \cdot H_2CO_3$. Metallgrüne Prismen; verliert beim Trocknen CO_2 .

Aethylmauveïn, Dahlia $C_{29}H_{28}N_4 = C_{27}H_{23}(C_2H_5)_2N_4$. *D.* Man erhitzt Mauveïn mit Aethyljodid und Alkohol, filtrirt, verdunstet das Filtrat und versetzt den Rückstand mit Alkohol und Natron. Man fällt den Farbstoff durch Wasser, wäscht ihn mit kaltem Wasser und löst ihn dann in heissem. Die Lösung fällt man mit Kochsalz und krystallisirt den Niederschlag des salzsauren Salzes aus heissem Wasser um (PERKIN, *Soc.* 35, 721). — $C_{29}H_{28}N_4 \cdot HCl$. Rothbraunes Krystallpulver. Mäsig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol mit hellpurpurrother Farbe; löslich in konzentrirter Salzsäure mit blauer Farbe. — $(C_{29}H_{28}N_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldgrünläzender Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{29}H_{28}N_4 \cdot HJ_2$. Wird zuweilen direkt bei der Einwirkung von C_2H_5J auf Mauveïn erhalten. — Goldgrünläzende Krystalle.

9. Nigrosin. Mit diesem Namen werden blaue oder schwarze Farbstoffe bezeichnet, die bei der Oxydation von Anilin entstehen. Zu ihrer Darstellung werden (nach WOLFF, *J.* 1879, 1161) 22 Thle. reines salzsaures Anilin mit 10 Thln. syrupförmiger Arsensäure (70% trockene Säure enthaltend) 4–5 Stunden lang auf 190° und dann auf $220-240^\circ$ erhitzt. Das unangegriffene Anilin destillirt man, nach dem Zusatz von Natronlauge, ab, löst die rückständige Base in kochender Salzsäure und fällt die Lösung mit $NaCl$.

Das Nigrosin $C_{36}H_{27}N_3$ aus reinem Anilin ist tiefblauschwarz, jenes aus toluidinhaltigem Anilin schwarz. Die Lösungen des Nigrosins in säurehaltigem Wasser besitzen eine starke, blutrothe Fluorescenz. Sie lösen sich ziemlich in Alkalien, leicht in Benzol und Petroleum und werden durch Reduktionsmittel entfärbt. — $C_{36}H_{27}N_3 \cdot HCl$.

10. Phenolfarbstoffe. 1. Phenoecyanin, Phenolblau C_6H_5NO oder $C_6H_4NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Sauerstoff (Luft) auf ein Gemenge von Phenol und NH_3 (PHIPSON, *B.* 6, 823). — Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und NH_3 . Wird durch Säuren roth gefärbt.

2. α -Phenoldichroïn $C_{15}H_{15}NO_8 = OH \cdot C_6H_4 \cdot N(O \cdot C_6H_5)_2$ (?). *B.* Beim Behandeln von Phenol mit salpetrigsäurehaltigem Vitriölöl (LIEBERMANN, *B.* 7, 247). $3C_6H_6O + HNO_2$

= $C_{18}H_{16}NO_3 + H_2O$. Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitrosophenol in Phenol mit Vitriolöl (BAEYER, CARO, *B.* 7, 966). Man füllt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Aether. Hierbei löst sich α -Phenoldichroïn, und es hinterbleibt Phenoloxychroïn (KRÄMER, *B.* 17, 1877). — Braunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit königsblauer Farbe (LIEBERMANN, *B.* 7, 1069).

Acetylderivat $C_{20}H_{17}NO_4 = C_{18}H_{14}NO_3 \cdot C_2H_5O$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. Phenoldichroïn mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 250). — Braune, amorphe Masse. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

3. **Phenoloxychroïn** $C_{18}H_{16}NO_4 + H_2O = OH \cdot C_6H_4 \cdot NO(OC_6H_5)_2 + H_2O$ (?). *B.* Siehe α -Phenoldichroïn (KRÄMER, *B.* 17, 1878). — Schwarz. Löst sich in Vitriolöl mit grüner, in Alkalien mit brauner Farbe.

Acetylderivat $C_{20}H_{17}NO_5 = C_{18}H_{14}NO_4 \cdot C_2H_5O$. Gleich dem Acetylderivat des α -Phenoldichroïns (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 251).

II. Thymolfarbstoff s. Bd. II, S. 774.

12. Xylidinroth. Reines Xylidin, sowie ein Gemenge von Xylidin und Toluidin, liefern, bei der Oxydation, keinen rothen Farbstoff. Wohl aber entsteht ein solcher bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und Xylidin (HOFMANN, *B.* 2, 378).

XVI. Gerbstoffe.

(Vgl. Glykoside S. 585.)

WIESNER, *Rohstoffe des Pflanzenreichs*; H. TRIMBLE, *The Tannins*, Philadelphia, 1894.

Es werden gegenwärtig unter der Bezeichnung Gerbstoffe eine Reihe verschiedenartiger Körper zusammengefasst, denen eigentlich nur die Eigenschaft gemeinsam zukommt, mit Eisenchlorid eine blaue oder grüne Färbung zu erzeugen. Diese Verbindungen haben meist einen zusammenziehenden Geschmack, werden von Leimlösung gefällt, reduciren die Lösungen der edlen Metalle, absorbiren, in Gegenwart von Alkalien, Sauerstoff und bräunen sich dabei. Sehr häufig schlagen sie sich auf der frischen thierischen Haut nieder, aber nicht immer wird hierbei eine Gerbung bewirkt, d. h. der Haut die Fähigkeit zu faulen benommen und zu dem geschmeidigen „Leder“ auszutrocknen. So ist z. B. die *Gerbsäure* der Galläpfel — das Tannin — ganz ungeeignet zur Lederfabrikation.

Die „Gerbstoffe“ sind sehr verbreitet in Pflanzenreiche, besonders die eisengrünenden. Man findet sie namentlich in den jungen Pflanzenzellen, in Blüten und unreifen Früchten. (Beim Zerschneiden von Äpfeln mit einem eisernen Messer wird das Eisen gebläut).

WAGNER (*Fr.* 5, 1) unterscheidet pathologischen und physiologischen Gerbstoff. Die pathologischen Gerbstoffe sind häufig Glykoside, sie werden zwar durch Leim gefällt, bewirken aber keine Gerbung. Sie liefern, bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure, Gallussäure und dann auch, bei der trockenen Destillation, Pyrogallol. Die physiologischen Gerbstoffe sind die allein Leder erzeugenden. Sie liefern, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin. Nach WARTS (*B.* 10, 1764) werden die pathologischen Gerbstoffe durch Eisenchlorid gebläut, die physiologischen aber dadurch grün gefärbt.

Die Gerbstoffe sind meist saurer Natur. Wenn man aber bedenkt, dass Eisenchlorid nicht bloß mit Säuren (Salicylsäure, Gallussäure . .), sondern auch mit Phenolen, Alkoholen, Aldehyden u. s. w. Färbungen erzeugt, so ist wohl anzunehmen, dass die jetzt als Gerbstoffe bezeichneten Körper den verschiedensten Körperklassen der organischen Chemie angehören.

Quantitative Bestimmung der Gerbstoffe. Von den zahlreichen, zur Prüfung von Gerbstoffen vorgeschlagenen Methoden sind jene von HAMMER (*J. pr.* 81, 159) und von LÖWENTHAL (*Fr.* 16, 33) wesentlich in Gebrauch. Nach dem Verfahren von HAMMER bestimmt man das spezifische Gewicht der Gerbstofflösung, entfernt dann, durch gepulverte, thierische Haut (Blösse) (4 Thle. auf 1 Thl. Gerbstoff) (Hautfilter: SCHREINER, *F.* 28, 718; Bereitung des Hautpulvers: HINSDALE, *Fr.* 31, 93) den Gerbstoff, und bestimmt abermals das spezifische Gewicht der filtrirten Lösung. Die Abnahme des spezifischen Gewichts ist proportional dem Gerbstoffgehalte (vgl. MUNTZ, RAMSPACHER, *Fr.* 13,

462). VILLON (*Bl.* 47, 97) verfährt ähnlich, nur fällt er den Gerbstoff durch eine mit Natriumacetat versetzte Bleizuckerlösung. Der Gerbstoffgehalt wird dann mittelst einer besonderen Formel und Tabellen berechnet. Bemerkungen über die Benutzung des Hauptpulvers: WEISS, *Fr.* 35, 602; CERYCH, *Fr.* 35, 603.

Das Verfahren von LÖWENTHAL beruht auf der Oxydirbarkeit der Gerbstoffe durch Chamäleonlösung. Die Oxydation verläuft aber nur dann gleichmäßig, wenn gleichzeitig ein anderer oxydirbarer Körper — Indigo — vorhanden ist. Man titirt den wässrigen Auszug des Gerbmateriäls mit KMnO_4 , fällt dann einen anderen Theil des Auszuges durch Leim (oder thierische Haut) und titirt in der filtrirten Flüssigkeit abermals mit KMnO_4 . Dadurch erfährt man, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation der Beimengungen erforderlich ist. Die Methode erfordert folgende Lösungen:

Chamäleonlösung. 1 g Salz im Liter (KATHREINER, *Fr.* 18, 113). — Lösung von Indigokarmin in Wasser. Von der filtrirten Lösung sollen 20 cem durch 10 cem Chamäleonlösung oxydirt werden. — Leimlösung. 75 g hellster Leim werden über Nacht in kaltem Wasser eingeweicht, dann das Wasser abgossen, der Leim im Wasserbade geschmolzen und mit reinem Kochsalz gesättigt. Man verdünnt hierauf mit gesättigter Salzlösung auf 3 l und filtrirt.

Von der zu titirenden Menge Gerbstoffauszug wird so viel genommen, dass man 0,06—0,08 g KMnO_4 zur Titirung bedarf. Einfluss der Konzentration der Gerbstofflösung: *Fr.* 31, 94. Der Chamäleonverbrauch entspreche 1,8—2 g Gerbstoff pro Liter. (Hat man Sumach zu analysiren, so koche man 10 g davon wiederholt mit Wasser aus, bringe die Auszüge auf 2 l und wende 100 cem = 0,5 g Sumach an.) Die gerbstoffhaltigen Auszüge sind in Gefäße zu gießen, welche einige Tropfen Eisessig oder reine Phosphorsäure enthalten. Dies geschieht, um das Schimmeln der Auszüge zu vermeiden.

Um absolute Zahlen, oder wenigstens vergleichbare Resultate, zu erhalten, darf man den Titer der Chamäleonlösung nicht auf einen Gerbstoff stellen (z. B. Galläpfel), wenn man einen anderen (z. B. Sumach) bestimmen will, sondern man wählt die beste Handelswaare als Einheit und vergleicht Sumach mit Sumach u. s. w. Es wird zunächst der Wirkungswerth des Chamäleons festgestellt und dazu 20 cem Indigolösung mit 1 l Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann mit KMnO_4 titirt, bis alle grüne Färbung (am besten auf weißer Unterlage wahrnehmbar) verschwunden ist. Dann wiederholt man den Versuch, nachdem man dem Gemisch von Indigo und Wasser zuvor 20 cem der Gerbstofflösung zugesetzt hat. (Letzteres wird bereitet durch Auskochen von 10 g Sumach, Galläpfel oder 25 g Eichenrinde mit Wasser und Verdünnen des Auszuges auf 2 l.) Endlich werden 100 cem Gerbstofflösung mit 100 cem Leim und hierauf mit 50 cem Wasser, welche 5 cem Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) oder 2—2,5 g H_2SO_4 enthalten, versetzt. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt und verwendet 50 cem des Filtrates zur Titration, indem wiederum 20 cem Indigolösung und 1 l Wasser vorher zugesetzt werden. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Bestimmung giebt an, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation fremder Stoffe verbraucht worden ist. Ein kleiner Fehler (etwa 0,4 cem Chamäleonlösung entsprechend) rührt davon her, dass die Leimlösung ebenfalls durch KMnO_4 oxydirbare Stoffe enthält. (Vgl. KATHREINER, *Fr.* 18, 114.) Weil das Leimtannin nicht völlig unlöslich ist, bedarf es einer Korrektur, oder man fällt besser den Gerbstoff durch Ossein (SIMAND, *Fr.* 22, 595). SCHRÖDER (*Fr.* 25, 121) beschreibt augenblicklich eine Modifikation des LÖWENTHAL'schen Verfahrens. 56 Thle. Eisen reduciren ebensoviele Chamäleon wie 63 Thle. Oxalsäure oder 34,25 Thle. Tannin (COUNCLER, SCHRÖDER, *B.* 15, 1373). Ein Fehler wird bei der Fällung der Gerbstoffe durch Haut dadurch gemacht, dass auch Gallussäure theilweise durch Hauptpulver gefällt wird. Statt den Gerbstoff zu titiren, empfiehlt WEISS (*Fr.* 28, 109), den Abdampfungsrückstand des Gerbstoffextraktes, vor und nach dem Behandeln mit Hauptpulver, zu wägen. Extraktion der Gerbstoffmaterialien für die Analyse: SCHRÖDER, BARTEL, *Fr.* 35, 604.

Verfahren von GANTTER: *Fr.* 29, 463; Bemerkungen dazu: SCHRÖDER, PÄSSLER, *Fr.* 29, 698.

Ander Methoden der Gerbstoffbestimmung: *Fr.* 24, 271; Kolorimetrische Bestimmung (mit FeCl_3): JEAN, *Bl.* 44, 183). Verfahren von GAWALOWSKY, *Fr.* 32, 618; PROCTER, *Fr.* 32, 619. Nach SISLEY (*Bl.* [3] 9, 764) fällt man das Tannin durch eine ammoniakalische Lösung von Zinkacetat, löst den mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschenen Niederschlag in verd. H_2SO_4 und titirt die Lösung (nach LÖWENTHAL) mit KMnO_4 (+ Indigokarmin).

I. Gerbstoffe der Acacien. Als Bablah werden die Hülsenfrüchte verschiedener Acaciaarten bezeichnet, besonders von *A. arabica* (ostindisches Bablah) und *A. nilotica*

(egyptisches Bablah). Die Früchte sind sehr gerbstoffreich und werden zum Gerben und zum Schwarzfärben benutzt. — Hält 19 % Gerbstoff (WAGNER. *Fr.* 5, 10).

2. Birkenrinde (*Betula alba*). Hält indifferentes Betulin und eisengrünenden Gerbstoff. Zum Gerben eignet sich nur die innere Rinde. Zur Darstellung von Birkentheer (für die Juchtenfabrikation) benutzt man nur die weisse, betulinreiche Außenrinde. — Bestandtheile: STÄHELIN, HOFSTETTER, *A.* 51, 78.

3. Callutansäure $C_{14}H_{14}O_9$ in *Calluna vulgaris*. S. Bd. II, S. 2090.

4. Chinagerbsäure s. Glykoside S. 585.

5. Chinovagerbsäure s. Glykoside s. S. 586.

6. Dividivi. Mit diesem Namen bezeichnet man die in Südamerika und Westindien einheimischen Früchte von *Caesalpinia coriaria Willd.* Das Parenchym derselben hält 19 % Gerbstoff (WAGNER). Die Früchte werden zum Gerben und Schwarzfärben benutzt. Sie enthalten Gallussäure (STENHOUSE, *A.* 45, 16 und Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ (LÖWE, *Fr.* 14, 40).

7. Der Gerbstoff des Erlenholzes ist ein Glykosid (s. S. 590).

8. Fichtenrinde (von *Abies excelsa Lam.* in Europa, von *A. alba Mill.* und *A. canadensis Mich.* in Nordamerika) hält 7,3 % Gerbstoff (WAGNER).

Fichtengerbsäure $C_{21}H_{20}O_{10}$. Beim Behandeln des Acetylderivates der Fichtengerbsäure mit Natriumamalgam (in alkalischer Lösung) entsteht Homohydroquercinsäure $C_{18}H_{18}O_6$ (BÖTTINGER, *A.* 263, 122).

Bromderivat $C_{21}H_{14}Br_6O_{10}$. *B.* Beim Versetzen eines kalt bereiteten wässrigen Auszuges der Fichtenrinde mit Brom (BÖTTINGER, *B.* 17, 1127). — Leicht löslich in verdünnten Alkalien, Alkohol, Eisessig und Essigäther. Verliert, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 109°, CO_2 und CH_3Cl . Liefert mit Essigsäureanhydrid das Acetylderivat $C_{21}H_8Br_5(C_2H_3O)_5O_{10}$.

Fichtenroth $C_{42}H_{34}O_{17}$. *B.* Beim Kochen eines wässrigen Auszuges der Fichtenrinde mit Salzsäure (BÖTTINGER, *B.* 17, 1128). Man reinigt den erhaltenen Niederschlag durch Behandeln mit Alkohol und Aether. — Braun. Unlöslich in Alkohol. Liefert mit Essigsäureanhydrid die Derivate $C_{42}H_{26}(C_2H_3O)_6O_{16}$ und $C_{42}H_{27}(C_2H_3O)_7O_{17}$. Mit Brom entsteht das Derivat $C_{42}H_{24}Br_1O_{17}$.

9. Filixgerbsäure ist ein Glykosid (s. S. 590).

10. Fraxinusgerbsäure $C_{26}H_{32}O_{14}$. *V.* In den Blättern von *Fraxinus excelsior L.* (GINTL, REINITZER, *M.* 3, 745). — *D.* Der wässrige Auszug der Blätter wird mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag einige Male mit heisser Essigsäure (von 10 %) behandelt, wobei das meiste mitgefällte äpfelsaure Blei ungelöst bleibt. Die essigsäure Lösung fällt man fraktionnirt mit NH_3 und entfernt die letzten, fast farblosen Niederschläge. Die ersten, stark gefärbten, Niederschläge reinigt man durch Behandeln mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Essigsäure und Füllen der Lösung mit NH_3 . Die Bleiniederschläge werden dann durch H_2S zerlegt, die Lösung im Vakuum verdunstet und der Rückstand in, mit CO_2 gefüllten, Kolben mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man verdunstet die Alkohollösung im Kohlensäurestrom, löst den Rückstand in Wasser und verdunstet die wässrige Lösung im Vakuum. — Gelbbraune, glänzende, amorphe Masse, die zerrieben ein goldgelbes, zerfließliches Pulver bildet. Löslich in Wasser und daraus durch HCl, H_2SO_4 oder NaCl fällbar. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und absolutem Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, unter gleichzeitiger Fällung; auf Zusatz von ätzenden oder kohlsauren Alkalien wird die Färbung blutroth. Wird nicht gefällt durch Brechweinstein, liefert aber mit Bleizucker einen goldgelben Niederschlag, der sich an der Luft rasch oxydirt. Reducirt in der Wärme FENLON'sche Lösung. Geht bei 100° in ein in kaltem Wasser fast unlösliches Anhydrid $C_{26}H_{30}O_{13}$ über. Wird, durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder mit Baryt, zersetzt ohne dass eine Zuckerart abgeschieden wird. Entwickelt, beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure, Chinon. Bei wiederholten

Abdampfen einer neutralen oder sehr schwach alkoholischen Lösung entsteht u. a. eine Verbindung $C_{63}H_{72}O_{27}$.

Acetylderivat $C_{26}H_{28}(C_2H_3O)_4O_{14}$. *D.* Durch Erwärmen von Fraxinusgerbsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° (GINTL, REINITZER, *M.* 3. 752). — Gelblichweiße, amorphe Masse. Schmilzt wenig oberhalb 100° . Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Benzoylderivat $C_{26}H_{25}(C_7H_5O)_4O_{14}$. *D.* Aus der Gerbsäure und Benzoësäureanhydrid (G., R.). — Hellbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol.

Tribromfraxinusgerbsäure $C_{26}H_{25}Br_3O_{14}$. **Acetylderivat** $C_{26}H_{25}Br_3(C_2H_3O)_4O_{14} + 2H_2O$. *D.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Fraxinusgerbsäure in Essigsäureanhydrid (G., R.). — Hell orangerotes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol.

Verbindung $C_{63}H_{72}O_{27}$. *B.* Entsteht bei wiederholtem Abdampfen einer neutralen oder sehr schwach alkalischen Lösung der Fraxinusgerbsäure an der Luft (GINTL, REINITZER). — Braunes Pulver, unlöslich in Wasser, Aether und Benzol; löslich in starkem Alkohol, Eisessig, Essigäther und in Alkalien. Verhält sich gegen Eisenchlorid und Fehling'sche Lösung wie Fraxinusgerbsäure.

Benzoylderivat $C_{63}H_{66}(C_7H_5O)_6O_{27}$. Hellbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$.

Verbindung $C_{26}H_{32}O_{16}$. *V.* In den Blättern von Fraxinus excelsior (GINTL, REINITZER). Wird neben der Fraxinusgerbsäure ausgezogen und bleibt beim Auflösen dieser Säure in absolutem Alkohol zurück. — Glänzende, braunschwarze Masse. Leicht löslich in Wasser zu einer gelbbraunen, neutral reagierenden Lösung. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch NaCl und Mineralsäuren gefällt. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in Alkohol von 92—93 %/o. Sehr wenig löslich in Essigsäureester. Geht bei 100° in die Verbindung $C_{26}H_{30}O_{15}$ über. Reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme. Giebt mit Bleizucker einen braungrünen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine schmutzig braungrüne Fällung, welche durch Alkalien blutroth wird.

II. Die Galläpfel entstehen durch den Stich der Weibchen der Gallwespe (*Cynips gallae tinctoriae Oliv.*), welche in die Rinde von jungen Zweigen von Eichen u. s. w. ein Ei legen. Es entsteht hierdurch eine Anschwellung, in welcher das junge Insekt sich völlig entwickelt, alsdann die Anschwellung („Galle“) durchbohrt und entschlüpft. Die nicht durchbohrten Gallen sind die gerbstoffreichsten. Am gesuchtesten sind die kleinasiatischen Galläpfel, welche sich auf *Quercus infectoria Oliv.* bilden. Die mitteleuropäischen Galläpfel werden durch den Stich von *Cynips Kollari Hart.* auf *Quercus sessiliflora, Q. pubescens* erzeugt. Die großen ungarischen Galläpfel werden von *Cynips hungarica Hart.* auf *Quercus pedunculata Ehrh.* gebildet. Die sehr gerbstoffreichen chinesischen Galläpfel entstehen an den Blättern und Blattstielen von *Rhus semialata Mur.* (?) durch den Stich einer Blattlaus *Aphis chinensis Doubl.*

12. Gambir (*Terra japonica*) wird durch Auskochen der jungen Triebe und Blätter von *Uncaria Gambir Roxburgh* (auf den holländischen Inseln der Riouw-Lingga-Gruppe) dargestellt. Findet die gleiche Verwendung wie Katechu. — Nach GAUTIER (*Bl.* 30. 567) erhält Gambir drei durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennbare Katechine, die in mikroskopischen Nadeln krystallisiren.

a-Katechin $C_{40}H_{38}O_{18} + 2H_2O$ ist in größter Menge vorhanden (12 %/o); Schmelzp.: $204-205^\circ$. 100 Thle. Wasser lösen bei 50° 9,9 Thle.

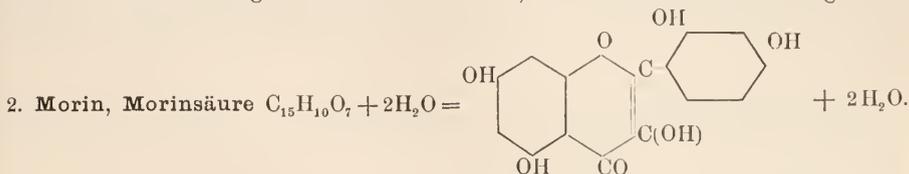
b-Katechin $C_{42}H_{38}O_{16} + H_2O$. Schmelzp.: $176-177^\circ$. Ist zu 2 %/o im Gambir enthalten.

c-Katechin $C_{40}H_{28}O_{16} + H_2O$. Schmelzp.: 163° . 100 Thle. Wasser von 50° lösen 5,3 Thle. Gehalt: 6,5 %/o vom Gambir.

13. Gelbholz. a. Echtes Gelbholz, Färber-Maulbeerbaum (*Morus tinctoria L.* = *Maclura aurantiaca Nutt.*). Kommt aus Kuba, Jamaica, Portorico und wird in der Färberei benutzt. Hält Maklurin, Morin und eine Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$.

1. **Gerbsäure** $C_{15}H_{12}O_7$ (?). *D.* Siehe Maklurin (LÖWE, *Fr.* 14. 127). — Braungelbe, glänzende, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser; die Lösung giebt Niederschläge mit Eiweiß, Leim, Alkaloiden. Eisenchlorid erzeugt einen braunschwarzen Niederschlag.

Wird von frischer Thierhaut aufgenommen. — $2C_{15}H_{12}O_4 \cdot 5PbO$. *D.* Durch Eingießen einer alkoholischen Lösung der Gerbsäure in heisse, alkoholische Bleizuckerlösung.



V. Im Gelbholze. Im Holze von *Artocarpus integrifolia* (Indien, Java) (PERKIN, COPE, *Soe.* 67, 937). — *D.* Der bei der Verarbeitung des wässrigen Gelbholzauszuges erhaltene Morinniederschlag (siehe Maklurin) wird mit heisser Salzsäure behandelt, dann in heissem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit $\frac{1}{10}$ Vol. Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirt Morin aus. Das Filtrat erhitzt man zum Kochen und setzt wieder etwas Wasser hinzu. Das partielle Fällen des Morins wird in gleicher Weise fortgesetzt, bis zuletzt amorphe Massen auftreten (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 352; BENEDIKT, HAZURA, *M.* 5, 167; LÖWE, *Fr.* 14, 119). Zur Reinigung stellt man das Hydrobromid dar, wäscht dieses mit Essigsäure und zerlegt es durch heisses Wasser (P., P.). — Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). 1 Thl. löst sich in 4000 Thln. Wasser bei 20° und in 1000 Thln. Wasser bei 100° (WAGNER, *J.* 1850, 529). Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether, unlöslich in CS₂. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief olivengrün gefärbt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 353). Sehr leicht löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silberlösung in der Kälte und FERLING'sche Lösung beim Erwärmen. Liefert, bei der trockenen Destillation, Resorein und wenig Paramorin. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und 2,4-Dibenzoësäure. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Phloroglucin, 2,4-Dioxybenzoësäure und Resorein, neben etwas Oxalsäure. Mit KHO + CH₃J entsteht nur eine Tetramethyläthersäure. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge intensiv gelb.

Salze: HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557. — K₂C₁₂H₉O₆ (?) krystallisirt, aus der warmen Lösung von Morin in concentrirter, wässriger Potaschelösung, in gelben Nadeln. — Ca(C₁₂H₉O₆)₂ (?). Gelber Niederschlag. — Zn(C₁₂H₉O₆)₂ (?). Citronengelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol. — PbO.C₁₅H₁₀O₇. Eigelber Niederschlag, erhalten durch Eingießen von alkoholischer Bleizuckerlösung in alkoholische Morinlösung; gießt man, umgekehrt, das Morin in überschüssige, heisse, alkoholische Bleizuckerlösung, so entsteht ein orangerother Niederschlag 2 PbO.C₁₅H₁₀O₇ (LÖWE).

Verbindungen mit Säuren: PERKIN, PATE, *Soe.* 67, 649. — C₁₅H₁₀O₇.HCl. — C₁₅H₁₀O₇.HBr. Lange, orangefarbene Nadeln, erhalten durch Eintragen von rauch. HBr in eine siedende, eisessigsäure Morinlösung. Unlöslich in Essigsäure. Wird durch Wasser zerlegt. — C₁₅H₁₀O₇.HJ (PERKIN, *Soe.* 69, 1442). — C₁₅H₈O₆.H₂SO₄. Orangerothe Krystallmasse, erhalten durch Eingießen von H₂SO₄ in eine kochende, eisessigsäure Morinlösung. Wird durch Wasser in H₂SO₄ und Morin zerlegt.

Dimethyläther C₁₇H₁₄O₇ = C₁₅H₈O₅(OCH₃)₂. *B.* Entsteht, neben Dimethyläther-2,4-Dioxybenzoësäure, bei zweistündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Morintetramethyläther mit 10 Thln. alkoholischem Kali (BABLICH, PERKIN, *Soe.* 69, 797). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—227°.

Tetramethyläther C₁₉H₁₈O₇ = C₁₅H₆O₃(OCH₃)₄. *B.* Beim Behandeln von Morin mit KOH, Holzgeist und CH₃J (BABLICH, PERKIN, *Soe.* 69, 796). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Wird von alkoholischem Kali bei 100° zerlegt in Morindimethyläther und Dimethyläther-2,4-Dioxybenzoësäure.

Acetat C₂₁H₂₀O₈ = C₂H₃O₂.C₁₅H₅O₂(OCH₃)₄. *B.* Aus dem Tetramethyläther, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (B., P.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Wenig löslich in Alkohol.

Tetrabrommorin C₁₅H₆Br₄O₇ + 2 $\frac{1}{2}$ H₂O. *B.* Beim Eintropfen von 90 g Brom in eine Lösung von 50 g Morin in 500 cem Alkohol (BENEDIKT, HAZURA, *M.* 5, 667; vgl. HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557). Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser, löst den erhaltenen Niederschlag in verdünnter Kalilauge und fällt die filtrirte Lösung mit verdünnter H₂SO₄. Der Niederschlag ist Tetrabrommorinmethyläther C₁₅H₅Br₄O₇. C₂H₅ + 4H₂O; er krystallisirt (aus verdünntem Alkohol) in Nadeln, bräunt sich bei 100° und schmilzt bei 135° unter Zersetzung. 50 g dieses Aethylesters rührt man mit 50 cem concentrirter Zinnchlorürlösung an, setzt 100 cem rauchende Salzsäure hinzu und erwärmt unter allmählichem Zugießen von 250 cem Salzsäure. Dann verdünnt man mit Wasser,

löst das gefällte Tetrabrommorin, nach dem Waschen und Trocknen, in siedendem Alkohol und verdünnt mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Tetrabrommorin wird leichter erhalten durch Vermischen von Morin, vertheilt in Essigsäure, mit Brom (BABLICH, PERKIN, *Soc.* 69, 794). — Feine Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt bei 258°. Löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Färbt Seide und Wolle, aus sauren Bädern, auch ohne Beize, gelb.

Pentacetylderivat $C_{25}H_{16}Br_4O_{19} = C_{15}HBr_4O_2(OC_2H_3O)_5$. *B.* Aus Tetrabrommorin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BABLICH, PERKIN, *Soc.* 69, 795). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 192—193°.

Morinsulfonsäure $C_{15}H_{10}SO_{10} + 2H_2O$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen von 10 g wasserfreiem Morin mit 11 ccm Vitriolöl auf dem Wasserbade (BENEDIKT, HAZURA, *M.* 5, 670). — Scheidet sich, beim Eindampfen der wässrigen Lösung, als gallertartige Masse ab, die aus feinen Fäden besteht. Wird bei 100° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether. Liefert mit Brom Tribromphloroglucin und mit Salpetersäure Trinitrophloroglucin. — $K_2C_{15}H_8SO_{10} + \frac{1}{2}H_2O$. Schwefelgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $BaC_{15}H_8SO_{10}$. Sehr schwer löslich in Wasser. Versetzt man die Lösung der Morinsulfonsäure mit Aetzbaryt bis zu schwach alkalischer Reaktion, so fällt das Salz $Ba_2C_{15}H_6SO_{10}$ in gelben Flocken aus.

Isomorin. *B.* Beim Verdampfen einer alkoholischen, mit HCl angesäuerten und mit Natriumamalgam behandelten Morinlösung, ehe völlige Reduktion zu Phloroglucin eintritt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557). — Purpurrothe Prismen. Geht, beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol, rascher beim Behandeln mit Alkalien, in Morin über.

Paramorin $C_{12}H_8O_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Destilliren von 1 Thl. Morin mit 4—5 Thln. Sand (BENEDIKT, *B.* 8, 606). Das Destillat wird aus Wasser umkrystallisirt, wobei zuerst Paramorin auskrystallisirt, während Resorcin in Lösung bleibt. — Gelbliche, wollige Nadeln. Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether und in siedendem Wasser. Die Lösung in Alkalien ist sattgelb gefärbt. Wird von Eisenchlorid nur wenig gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Löst sich, ohne Färbung, in Vitriolöl. — Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung nur einen geringen farblosen, krystallinischen Niederschlag.

Cyanomaklurin $C_{15}H_{12}O_6$ (?). *V.* Neben Morin, im Holze von *Artocarpus integrifolia* (Indien, Java) (PERKIN, COPE, *Soc.* 67, 939). — Kleine Prismen (aus Essigsäure). Zersetzt sich gegen 250°. $FeCl_3$ färbt die wässrige Lösung violett. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge färbt sich die Lösung tief indigblau, dann grün und schliesslich braungelb. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Methylphenliol(4,6)-Methylsäure. Wird nicht gefällt durch Bleizucker (Trennung von Morin).

Cyanomaklurindisazobenzol $C_{27}H_{20}N_4O_6 = C_{15}H_{10}O_6(N_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Cyanomaklurin, gelöst in Wasser, mit Diazobenzolsulfat und Natriumacetat (PERKIN, COPE, *Soc.* 67, 942). — Scharlachrothe Nadeln (aus Alkohol).

b. Ungarisches Gelbholz (Fisetholz, Perückenbaum, *Rhus cotinus L.*) Wird in der Färberei verwendet. Hält Fustin (s. Glykoside, S. 583).

14. Hemlockgerbsäure $C_{26}H_{18}O_{10}$. *V.* In der Rinde der Hemlocktanne (Schierlingstanne, *Abies canadensis L.*) (BÖTTINGER, *B.* 17, 1041). — Wird der wässrigen Lösung schwer durch Essigäther entzogen. Verhält sich gegen Alkalien und verdünnten Mineralsäuren wie Eichenrindegerbsäure.

Tetrabromhemlockgerbsäure $C_{20}H_{14}Br_4O_{10}$. *V.* Beim Schütteln einer wässrigen Lösung der Gerbsäure mit Brom (BÖTTINGER, *B.* 17, 1041). — Röthlichgelb. Leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig, Aceton, wenig in Aether, unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und CS_2 . Entwickelt, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, CO und CH_3Cl . Liefert, in $CHCl_3$ gelöst, mit Brom das in Aether leicht lösliche Hexabromderivat $C_{30}H_{12}Br_6O_{10}$ (?).

Pentacetylderivat $C_{30}H_{24}Br_4O_{15} = C_{20}H_2Br_4O_{10}(C_2H_3O)_5$. *D.* Durch Erwärmen von Tetrabromhemlockgerbsäure mit Essigsäureanhydrid (*B.*, *B.* 17, 1042). — Leicht löslich in einem Gemisch aus Alkohol und Essigäther.

Hemlockroth $C_{40}H_{30}O_{17}$. *B.* Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Hemlockgerbsäure mit konc. HCl (BÖTTINGER, *B.* 17, 1125). — Rothcs Pulver. Löslich in kalter, verdünnter Natronlauge und in warmer Sodalösung. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180° werden CO_2 und CH_3Cl abgespalten. Beim Versetzen einer Lösung von Hemlock-

roth in CHCl_3 mit Brom fallen die Bromderivate $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{Br}_{10}\text{O}_{17}$ und $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Br}_{14}\text{O}_{17}$ nieder, von welchen Letzteres in Aether löslicher ist als Ersteres.

Acetylderivat $\text{C}_{40}\text{H}_{23}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_7\text{O}_{17}$. *B.* Aus Hemlockroth und Essigsäureanhydrid (*B.*, *B.* 17, 1126). — Unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigäther.

15. Der Gerbstoff $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$ der **Roskastanie** (*Aesculus hippocastanum*) findet sich in fast allen Theilen dieses Baumes (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 76), ferner in der Wurzelrinde des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *Z.* 1866, 369) und in den Nadeln der Tanne (*Abies pectinata*) (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 728). Auch den Gerbstoff aus den Blättern von *Epacris* und in *Ledum palustre* hält ROCHLEDER (*Z.* 1866, 382) für identisch mit Kastaniengerbstoff. — Der Kastaniengerbstoff ist amorph, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Fällt Leimlösung. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erzeugt in der wässrigen Lösung einen braunen Niederschlag, das Chromoxydsalz einer rothbraunen, pulverigen Säure $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$. Bei kurzem Kochen mit Kalilauge entsteht eine rehfarbene Säure $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{13}$, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

Anhydride. 1. $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{O}_{23}$. *B.* Beim Erhitzen von Kastaniengerbsäure auf 127° oder durch Fällen einer wässrigen Lösung derselben mit HCl , Zufügen von Aether und Stehenlassen (ROCHLEDER). — Rehfarnes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Fast unlöslich in kalter Kalilauge. Geht, beim Kochen mit Wasser, wieder in Kastaniengerbsäure über.

2. **Anhydrid** $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (?). *B.* Beim Erwärmen einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Kastaniengerbsäure mit Salzsäure. — Zinnoberrothe Flocken, löslich in Alkohol und löslich mit violetter Farbe in Sodalösung. — Zuweilen wird bei der Darstellung dieses Anhydrides ein isomeres Anhydrid erhalten, das cochenilleroth ist, sich nicht in Alkohol und nicht in Soda löst.

Phylläscitannin $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{13} + \text{H}_2\text{O}$. *V.* In den kleinen Blättern der Roskastanie, so lange dieselben noch in den Blattknospen eingeschlossen sind (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 84). — Amorph.

Gerbstoffe in der Rinde und im Holze der echten Kastanie (*Castanea vesca Grtnr.*): TRIMBLE, *Tannins II*, 123.

16. Katechu. Wird durch Auskochen des zerkleinerten, älteren Holzes von *Acacia Catechu Willd* Eindampfen des wässrigen Extraktes und Trocknen desselben auf großen Blättern bereitet (besonders in Pegu, Hinterindien). — Dient als Gerbmateriale und, in viel größerem Mafsstabe, in der Färberei. Hält Katechin von verschiedener Zusammensetzung und Katechugerbsäure.

Katechin $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (s. S. 687). *V.* Im Katechu. Im Mahagoniholz (CAZENEUVE, *B.* 8, 828). — *D.* Man lässt 1 Thl. Katechu mit 8–10 Thln. kaltem Wasser einige Tage stehen, filtrirt das ungelöste Katechin ab, presst es, trocken bei mäßiger Wärme und digerirt es mit Essigäther. Nach 12stündigem Stehen wird der Essigäther abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Zur Reinigung löst man das Katechin in Aether und krystallisirt es noch wiederholt aus Wasser um, oder man fällt seine wässrige Lösung mit, durch Essigsäure angesäuertem Bleizucker, und löst den Niederschlag in Essigsäure, wobei Beimengungen zurückbleiben (LÖWE, *Fr.* 13, 113; LIEBERMANN, *Taucher*, *B.* 13, 694). — Analysen und Verhalten des Katechins: NEUBAUER, *A.* 96, 337; KRAUT, DELDEN, *A.* 128, 285; ÈTTI, *A.* 186, 327; SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 5. — Kleine Nadelchen, die, aus heifsem Wasser krystallisirt, $5\text{H}_2\text{O}$ enthalten. Schmelzp.: 217° . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Essigäther. Löslich in 5–6 Thln. kaltem und in 2–3 Thln. heifsem Alkohol; in 120 Thln. kaltem und in 7–8 Thln. heifsem Aether (WACKENRODER, *A.* 37, 311). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt (WACKENRODER, *A.* 31, 78). Die Lösung in festen Alkalien färbt sich an der Luft dunkel unter Bildung verschiedener Produkte (SVANBERG, *A.* 24, 218). Reducirt, in der Hitze, die Lösungen der edlen Metalle. Löst sich unzersetzt in verdünnter Schwefelsäure; beim Kochen damit wird Katechuretine gebildet. Liefert mit HCl und KClO_3 eine Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{O}_{12}$ (?), die in Alkohol löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt wird. Sie gleicht ganz dem Produkte aus Jutfaser und Chlor (Cross, *Bevan*, *Soc.* 41, 92). Brom erzeugt aus Katechin Bromkatechuretine. Beim Erhitzen mit Wasser und Jodphosphor auf 100° entsteht ein Reduktionsprodukt $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (?). Mit Essigsäure und Baryumsuperoxyd wird ein Körper $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ gebildet, während Chromsäure die Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ liefert. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Phloro-

glucin und Protokatechusäure (HLASIWETZ, *A.* 134, 118). Bei der trockenen Destillation werden **Brenzkatechin**, Essigsäure und Phenol (A. MILLER, *A.* 220, 115) erhalten. — Katechin erzeugt in Leimlösung und mit Alkaloiden keine Niederschläge. — $2C_{21}H_{20}O_9 \cdot 3PbO$ (?). Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässrigen Katechinlösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure (LÖWE). — Leicht löslich in Essigsäure.

Diacetylkatechin $C_{25}H_{24}O_{11} = C_{21}H_{18}(C_2H_3O)_2O_9$. *D.* Durch $\frac{1}{4}$ stündiges gelindes Sieden von 30 Thln. entwässertem Katechin mit 40 Thln. Natriumacetat und 60 Thln. Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* 13, 695). — Gelbliche Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in allen nicht wässrigen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Unlöslich in kalten Alkalien. Unzersetzt löslich in farbloser, concentrirter Salpetersäure.

Dibenzoylkatechin $C_{35}H_{28}O_{11} = C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_2O_9$. *B.* Entsteht, neben Dibenzoylkatechuretine, beim Erhitzen von Katechin mit Benzoylchlorid auf 190°. Behandelt man das Produkt, nach dem Waschen mit siedendem Wasser, mit Alkohol, so geht nur das Dibenzoylkatechin in Lösung (SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 6). — Braune Flocken.

Diacetyldichlorkatechin $C_{25}H_{22}Cl_2O_{11} = C_{21}H_{16}Cl_2(C_2H_3O)_2O_9$. *D.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine kalte, eisessigsäure Lösung von Diacetylkatechin (LIEBERMANN, TAUCHERT). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Essigäther.

Diacetylbromkatechin $C_{25}H_{23}BrO_{11} = C_{21}H_{17}Br(C_2H_3O)_2O_9$. *D.* Man löst 3 Thle. Diacetylkatechin in Eisessig und giebt 1 Thl. Brom hinzu (LIEBERMANN, TAUCHERT). — Asbestähnliche Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

Katechinanhydride (ERRI, *A.* 186, 332). **Erstes Anhydrid** (Katechugersäure) $C_{21}H_{18}O_8$ (?). *V.* Im Katechu. Beim Ausziehen des Katechu mit Wasser geht die Katechugersäure in Lösung. — *B.* Beim Erhitzen von Katechin mit Wasser, im Rohr, auf 110° (LÖWE, *Fr.* 12, 285); beim Stehen einer wässrigen Katechinlösung oder rasch beim Kochen von Katechin mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien, Erden, $Pb(OH_2)$ (ERRI). — *D.* Das wässrige Filtrat von der Darstellung des Katechins wird mit Essigäther ausgeschüttelt, der Essigäther verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung durch festes Kochsalz gefällt (LÖWE, *Fr.* 13, 119). — Man kocht 1 Stunde lang 2 Thle. Katechin mit $\frac{1}{2}$ Thle. wasserfreier Soda und 100 Thln. Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt sie dann mit HCl (ERRI). — Dunkelröthlichbraunes Pulver. Leicht löslich in Essigäther, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Die noch feuchte Katechugersäure ist in Wasser ziemlich löslich, die wässrige Lösung wird durch Leim und Eiweißlösung vollständig gefällt und ebenso durch verdünnte Schwefelsäure. — Das Calcium- und Baryumsalz sind unlöslich. — $3PbO \cdot 2C_{21}H_{18}O_8$. Gelblichweißer Niederschlag, der an der Luft rasch in ein kastanienbraunes Pulver übergeht (LÖWE, *Fr.* 13, 121).

Zweites Anhydrid $C_{42}H_{36}O_{15}$ (?). *D.* Durch Erhitzen von Katechugersäure auf 162° (ERRI). — Verhält sich gegen Lösungsmittel, Leim u. s. w. ganz wie Katechugersäure. Verändert sich nicht bei 190°.

Drittes Anhydrid $C_{21}H_{16}O_7$ (?). *D.* Durch mehrstündiges Kochen von Katechin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 , 24 Thle. H_2O) (NEUBAUER, *A.* 96, 356; ERRI). — Zimmtfarbig. Unlöslich in Wasser, Aether und Kalilauge.

Viertes Anhydrid, Katechuretine $C_{42}H_{30}O_{13} + 6H_2O$ (?). *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine siedende alkoholische Lösung von Katechin (KRAUT, DELDEN, *A.* 128, 291); durch Erhitzen von Katechin, im Rohr, mit concentrirter Salzsäure auf 160 bis 180° (ERRI). — Dunkelrothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Kalilauge. Bleibt bei 190° unverändert.

Dibenzoylkatechuretine $(s. d.) = C_{21}H_{14}(C_7H_5O)_2O_7$. *B.* Entsteht, neben Dibenzoylkatechin (*s. d.*), beim Erhitzen von Katechin mit Benzoylchlorid auf 190° (SCHÜTZENBERGER, RACK). — Braun, unlöslich in Alkohol.

Bromkatechuretine $C_{21}H_9BrO_7$ (?). *B.* Durch Versetzen von Katechin mit überschüssigem Bromwasser (KRAUT, DELDEN). — Röthlich-gelbbraunes, unlösliches Pulver.

Verbindung $C_{21}H_{16}O_8$ (?). *B.* Beim Einkochen eines Gemisches von 1 Thl. Katechin, 3 Thln. KOH und 30 Thln. H_2O (ERRI). — Schwarzbraunes Pulver. Löslich in Alkohol und Alkalien. Die wässrige Lösung wird durch Leimlösung und Eiweiß gefällt. Geht bei 165—170° über in $C_{42}H_{30}O_{15}$ (?).

Oxydationsprodukte. 1. $C_{21}H_{20}O_{10}$. *D.* Durch Eintragen von Baryumsuperoxyd in eine Lösung von Katechin in Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 8). — Farbloses Pulver. Schmilzt unter 100°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

2. $C_{21}H_{14}O_{10}$. *D.* Durch Erhitzen von Katechin mit Kaliumdichromatlösung (SCHÜTZENBERGER, RACK). — Hellbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure.

Reduktionsprodukt $C_{21}H_{20}O_8$ (?). *D.* Durch Erhitzen von Katechin mit Wasser und PJ_3 (SCHÜTZENBERGER, RACK). — Elastische Masse von körniger Struktur. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure.

Nach ETTI (*M.* 2, 547) kommt im Würfel-Gambirkatechu und im Perukatechu einerlei **Katechin** vor. Dasselbe entspricht, bei 100° getrocknet, der Formel $C_{18}H_{18}O_8$. Es besitzt die S. 685 für das Katechin angegebenen Eigenschaften. Oberhalb 100° geht es in Anhydride über. Es schmilzt bei 140° und wandelt sich bei 150 — 160° in **Katechugerbsäure** $C_{36}H_{34}O_{15}$ um, die auch im Katechu vorkommt. Diese Gerbsäure ist amorph, unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Weingeist. Diese Lösung wird durch Leimlösung gefällt. Bei 170 — 180° geht die Katechugerbsäure in das **Anhydrid** $C_{36}H_{32}O_{14}$ über. Bei 190 — 200° erfolgt abermalige Schmelzung und Bildung des **Anhydrides** $C_{36}H_{30}O_{13}$. Letzteres erhält man auch durch längeres Kochen von Katechin mit verd. Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1:8), im Rohr, auf 140° entstehen nur Brenzkatechin und Phloroglucin. $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_3(OH)_3$. Gegen Eisenchlorid verhält sich Katechin wie Brenzkatechin und gegen Fichtenholz wie Phloroglucin. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° liefert Katechin hauptsächlich unlösliches Anhydrid und nur wenig Brenzkatechin. Beim Schmelzen mit Kali entstehen zunächst Phloroglucin und Brenzkatechin und dann Protokatechusäure. Bei der trockenen Destillation wird nur Brenzkatechin, neben Spuren von Phloroglucin, erhalten. Die Destillation mit Zinkstaub giebt bloß kleine Mengen Benzol.

Katechinazobenzol $C_{30}H_{26}N_4O_8 = C_{18}H_{16}O_8(N_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von (2 Mol.) Diazobenzolchlorid in eine konzentrierte Lösung von (1 Mol.) Katechin in sehr verdünntem Weingeist (ETTI, *M.* 2, 552). Man filtrirt nach 12 Stunden den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn an der Luft und dann bei 70° und krystallisirt ihn aus starkem Alkohol um. — Dunkelrothbraune Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien.

Katechine anderer Abstammung. GAUTIER (*Bl.* 30, 568) stellte aus **Acajouholz** ein Katechin $C_{42}H_{34}O_{16}$ dar, das bei 164 — 165° schmolz. — Katechin aus braunem Katechu schmolz bei 140° und entsprach der Formel $C_{42}H_{36}O_{16} = C_{21}H_{18}O_8$. Die gleiche Zusammensetzung kam einem Katechin aus gelbem Katechu zu, das aber bei 188 — 190° schmolz. Das Katechin $C_{21}H_{16}O_8$ lieferte, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure, Phloroglucin und Ameisensäure (GAUTIER, *Bl.* 28, 146).

Dem Kino sehr ähnlich sind, nach Bereitung und Anwendbarkeit, Gambir und Kino.

17. Kino. Das Pterocarpuskin, Malabarkino wird auf der Malabarküste durch Einschnitte in die Rinde von Pterocarpus Marsupium *Mart.* gewonnen. Der ausfließende Saft verdickt sich rasch an der Luft. Das australische Kino wird aus verschiedenen Eucalyptusarten bereitet. — Kino dient, wie Katechu, zum Färben, Gerben und in der Medicin.

Malabarkino hält freies Brenzkatechin und liefert auch diesen Körper bei der trockenen Destillation (EISFELD, *A.* 92, 101). Beim Schmelzen mit Kali wird sehr viel Phloroglucin (HLASIWETZ, *A.* 134, 122) und Protokatechusäure (STENHOUSE, *A.* 177, 187) erhalten.

Kinoïn $C_{14}H_{12}O_6$. *D.* Man trägt in 2 Thle. kochende, verdünnte Salzsäure (1:5) 1 Thl. Malabarkino ein, kocht auf, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Wasser um (ETTI, *B.* 11, 1879). — Farblose Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Fällt nicht Leimlösung. Geht bei 120 — 130° in Kinoroth über. Beim Erhitzen mit mäfsig starker Salzsäure auf 120 — 130° entstehen Methylenchlorid, Gallussäure und Brenzkatechin. $C_{14}H_{12}O_6 + H_2O + HCl = CH_3Cl + C_7H_6O_6 + C_6H_6O_2$.

Kinoroth $C_{28}H_{22}O_{11}$. *V.* Findet sich in Malabarkino und bleibt beim Eintragen desselben in kochende, verdünnte Salzsäure ungelöst (ETTI, *B.* 11, 1879). — *B.* Beim Erhitzen von Kinoïn auf 120 — 130° (ETTI). $2C_{14}H_{12}O_6 = C_{28}H_{22}O_{11} + H_2O$. — Rothles Harz. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt. Löslich in Alkalien. Fällt Leimlösung. Schmilzt bei 160 — 170° und geht dabei in das Anhydrid $C_{28}H_{20}O_{10}$ über, welches auch durch Kochen von Kinoroth mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht. Dieses Anhydrid ist ebenfalls roth,

amorph und fällt Leimlösung. Kinoroth liefert bei der trockenen Destillation etwas Phenol, Brenzkatechin und Methyläther.

18. Knopperrn sind Gallen, entstanden durch den Stich einer Gallwespe (*Cynips calicis Brydf.*) in die junge Frucht von *Quercus pedunculata Ehr.* (Oesterreich). Anwendung zum Gerben. — Die Knopperrn enthalten Gallusserbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (LÖWE, *Fr.* 14, 46).

19. Der Gerbstoff in den Blättern von **Ledum palustre (Leditannsäure)** (WILLIGK, *J.* 1852, 686; ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1852, 687) ist nach ROCHLEDER (*Z.* 1866, 382) identisch mit dem Gerbstoff der Rosskastanie. THAL (*J.* 1883, 1402) ertheilt der Leditannsäure die Formel $C_{15}H_{20}O_8$; beim Behandeln mit verdünnter H_2SO_4 liefert sie **Ledixanthin** $C_{30}H_{34}O_{13}$, aber keinen Zucker.

20. Myrobolanen sind die Früchte von *Terminalia Chebula Willd.* (*Myrobolanus Chebuli Gärt.*). Ihre Schale ist sehr gerbstoffreich. Sie dienen zum Gerben und in der Färberei. — Sie enthalten dieselbe Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ wie die Dividivischoten (LÖWE, *Fr.* 14, 44) und daneben Digallussäureglykosid (ZÖLFFEL).

21. Gerbstoff der **Persea lingue** $C_{17}H_{17}O_9$ (ARATA, *G.* 11, 245). Blossrosenrothes Pulver. Liefert, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin. Mit konzentrierter Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit Kalilauge wird Phloroglucin gebildet. Gleich dem Gerbstoffe aus *Quebracho colorato*, *Katechu* u. s. w.

22. Ratanhia. Die Wurzel von *Krameria triandra Ruiz., Pavon* bildet die in der Medicin als adstringirendes Mittel benutzte Peru-Ratanhia. Man bereitet daraus ein wässriges Extrakt, welches eine Glykosidgerbsäure (S. 590) und das stickstoffhaltige Ratanhin enthält.

23. Sumach wird durch Mahlen der getrockneten Blätter von *Rhus coriaria L.* bereitet. Die beste Sorte ist der sicilianische, dann folgen der spanische, portugiesische und griechische Sumach. — *Rhus cotinus L.* liefert den Sumach von Ungarn und Südtirol, *Coriaria myrtifolia L.* den provenzalischen Sumach. — Sumach enthält 13–16,5% Gerbstoff (WAGNER). Er wird sehr viel zum Gerben und in der Färberei verwendet. — Sicilianischer Sumach enthält Galläpfelgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (LÖWE, *Fr.* 12, 128).

24. Gerbstoffe der **Terra japonica:** BÖTTINGER, *B.* 17, 1129.

25. Die **Theeblätter** enthalten Eichengerbsäure (ROCHLEDER, *A.* 63, 205) und daneben Gallussäure, Oxalsäure, Thein, Quercetin (HLASIWETZ, MALIN, *Z.* 1867, 271). Der Gerbstoffgehalt des Thees beträgt 5–19% (CLARK, *J.* 1876, 1149), meist etwa 10% (ALLEN, *J.* 1874, 1041). Quantitative Bestimmung des Gerbstoffes im Thee: ALLEN.

26. Die in Apotheken verwendete **Tormentillwurzel** (von *Potentilla Tormentilla Sib.*) enthält Chinovasäure, Tormentillroth, Tormentillgerbsäure und eine Säure, die, beim Kochen mit Kali, Ellagsäure liefert (REMBOLD, *A.* 145, 5).

Tormentillgerbstoff $C_{26}H_{22}O_{11}$ (bei 120°). Amorph, röthlich. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Fällt Leimlösung.

Tormentillroth $C_{26}H_{22}O_{11}$. *B.* Findet sich in der Tormentillwurzel und entsteht beim Kochen von Tormentillgerbstoff mit verdünnter Schwefelsäure. Es wird hierbei kein Zucker abgeschieden. — Rothbraun, amorph. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure. Ist wahrscheinlich identisch den Ratanhiaroth und Kastanienroth.

27. Gerbstoff in den **Vogelbeeren:** VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 47, 492.

28. Wallonen sind die Fruchtbecher einiger Eichen. Die griechischen Wallonen stammen von *Quercus graeca Kotschy*, die kleinasiatischen von *Quercus Vallonea Kotschy*. Sie werden zum Gerben und auch in der Färberei benutzt. Gerbstoffgehalt: 19–27% (WAGNER).

29. Gerbstoff der Baumrinde der **Weichselkirsche** (*Cerasus acida Borekh.*) (ROCHLEDER, Z. 1870, 177). Aus dem wässrigen Dekokt der Rinde wird zunächst durch Zinkacetat **Fuscophlobaphen** $C_{27}H_{26}O_{13}$ gefällt. Es ist dies ein amorpher, brauner Körper, in Alkohol löslich und daraus durch Aether fällbar. Oxydirt sich leicht zu $C_{27}H_{26}O_{14}$. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in ein ziegelrothes Harz $C_{21}H_{18}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 105°) und ein Kohlehydrat. Wird von Natriumamalgam in einen fleischrothen Körper $C_{27}H_{26}O_{11} + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°) übergeführt.

Nach der Abscheidung von Fuscophlobaphen, aus dem wässrigen Dekokt der Rinde, wird durch Bleizucker **Rubrophlobaphen** $C_{35}H_{34}O_{17}$ (?) und Gerbstoff gefällt. Aus dem Bleiniederschlag nimmt Essigsäure nur Rubrophlobaphen auf. Dieser Körper ist ziegelroth, löslich in Alkohol und Kalilauge.

Der Gerbstoff $C_{27}H_{26}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$ ist löslich in Wasser und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Leimlösung giebt er nur eine Trübung. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird ein rother Körper abgeschieden, aber kein Zucker gebildet.

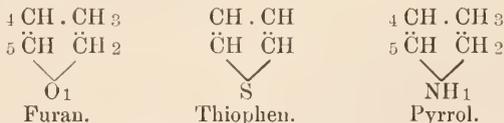
30. Die Rinde einiger **Weiden** (*Salix caprea L.*, *S. pentandra L.*, *S. arenaria L.*) werden zum Gerben benutzt. Sie finden auch in der Medicin Verwendung, namentlich *S. fragilis L.*, *S. purpurea L.* u. a.

31. Gerbstoff des **Rothweins, Oenotannin**. D. Der mit Soda genau neutralisirte Wein wird mit NH_4Cl gefällt und die hierdurch vom Farbstoff befreite Flüssigkeit mit frisch gefälltem Kupfercarbonat digerirt. Man zerlegt hierauf den Kupferniederschlag durch H_2S (GAUTIER, Bl. 27, 496). — Farblose, krystallinische Häutchen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid einen bouteillengrünen Niederschlag. Wird von Leimlösung unvollständig gefällt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, aber eine heisse, ammoniakalische Silberlösung. Geht an feuchter Luft rasch in einen unlöslichen, rosenrothen und dann braunrothen Körper über. Der rosenrothe Körper ist vielleicht identisch mit dem Farbstoffe des Rothweins. Oenotannin ist ein Gemenge von Queretin, Gallusgerbsäure und einem dritten Körper (HEISE, B. 22 [2] 823).

Furanreihe.

Litteratur: A. BENDER, *Das Furfuran und seine Derivate*. Berlin 1889.

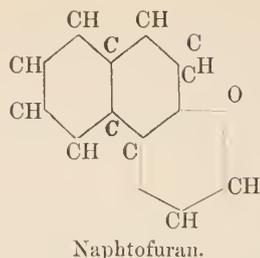
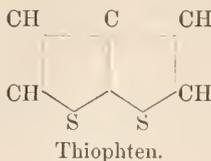
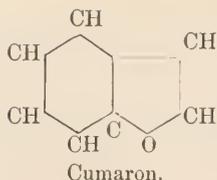
Gleich wie die Fettkörper vom Sumpfgas abgeleitet werden können, die aromatischen Verbindungen als Abkömmlinge des Benzols zu betrachten sind, so enthalten die Furan-derivate die Stammsubstanz C_4H_4O . In dieser kann der Sauerstoff durch Schwefel oder Irid vertreten werden; es resultiren dann wieder Stammsubstanzen für zwei neue Reihen von Derivaten:



Dass ein Zusammenhang zwischen diesen drei Körpern, nicht blofs den Formeln nach, besteht, beweisen folgende Thatsachen. Bei der trockenen Destillation der Schleimsäure entsteht Brenzschleimsäure (Furancarbonsäure) $C_4H_3O.CO_2H$. Beim Erhitzen derselben Schleimsäure mit Schwefelbaryum wird das Baryumsalz einer Thiophensäure $C_4H_3S.CO_2H$ gebildet. Unterwirft man das Ammoniakalsalz der Schleimsäure der Destillation, so resultirt das Amid der Carbopyrrolsäure $C_4H_4N.CO_2H$.

Durch Einführung von Alkoholradikalen an die Stelle von Wasserstoff im Furan, Thiophen oder Pyrrol entstehen die Homologen (und Analogen) dieser Körper. Ersetzt man den Wasserstoff durch $CH_2.OH$, so resultiren primäre Alkohole, wie z. B. C_4H_8O , $CH_2.OH$. Tritt CO_2H an die Stelle von Wasserstoff, so erhält man Säuren u. s. w. Wir haben in allen diesen Abkömmlingen den Kern C_4H_4O , C_4H_4S oder C_4H_5N und die Seitenketten CH_3 , CO_2H u. s. w.

Analog dem Naphtalin, das man sich durch Zusammenwachsen zweier Benzolmoleküle entstanden denken kann, giebt es auch Furanderivate, die durch das Aneinanderlegen eines Furan- und eines Benzolmoleküls (oder mehrerer Furan- oder Benzolmoleküle) hervorgehen:



Natürlich repräsentieren alle diese Verbindungen wiederum Stammsubstanzen (Kerne), aus welchen, durch den Eintritt von Seitenketten, verschiedene Derivate hervorgehen.

XVII. Einkernige Furankörper.

A. Stammkerne.

I. Furan, Furfuran, Tetrol, Tetraphenol $C_4H_4O = \begin{matrix} CH:CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}:C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH:CH \end{matrix} O$. *B.* Bei der Destillation von brenzschleimsaurem Baryum mit Natronkalk (LIMPRICHT, *A.* 165, 281). $C_5H_4O_3 = C_4H_4O + CO_2$. Bei der Destillation von kienigem Fichtenholz (ATTERBERG, *B.* 13, 879). Beim Destilliren von Hydrofuran (s. u.) mit PCl_5 (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 220). $C_4H_6O + PCl_5 = C_4H_4O + PCl_3 + 2HCl$. — Flüssig; erstarrt bei raschem Verdunsten. Siedep.: 31,4–31,6° bei 756 mm; spec. Gew. = 0,9644 bei 0°; 0,9444 bei 15° (H.); 0,90857 bei 21,6°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, CARRARA, *G.* 24 [1] 278. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natrium oder Alkalien nicht angegriffen. Verbindet sich weder mit NH_3O , noch mit Anilin. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn smaragdgrün (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 16, 490).

Hydrofuran $C_4H_6O = \begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}:C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} O$ (?). *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. Erythrit mit 2½ Thln. konzentrierter Ameisensäure (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 217). $C_4H_{10}O_4 + 2CH_2O_2 = C_4H_6O_2(CHO_2)_2 + 2H_2O = C_4H_6O + CO_2 + CO + 4H_2O$. Das über K_2CO_3 entwässerte Destillat wird fraktionnirt. Bei 6stündigem Kochen und darauf folgendem Destilliren von 10 g Erythran $O \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot OH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \cdot CH \cdot OH \end{matrix}$ (s. Bd. I, S. 280) mit 25 g krystallisirter Ameisensäure (GRIMAU, CLOËZ, *Bl.* [3] 3, 417). — Flüssig. Siedep.: 67°; spec. Gew. = 0,9674 bei 0°; 0,9503 bei 15°. Wird von konzentrirtem Kali bei 180° nicht verändert. Essigsäureanhydrid wirkt bei 200° nicht ein. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert. Mit HJ und Phosphor entsteht glatt sekundäres Butyljodid. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Liefert mit PCl_5 Furan.

Dibromid $C_4H_6Br_2O = \begin{matrix} CHBr \cdot CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}:C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CHBr \cdot CH_2 \end{matrix} O$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Hydrofuran in CCl_4 (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 219). — Flüssig. Siedep.: 95° bei 20 mm. Beim Erhitzen mit rauchender HBr auf 100° entsteht Butintetrabromid $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (Schmelzpt.: 116°).

β-Bromfuran $C_4H_3BrO = \begin{matrix} CH:CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}:C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH:CH \end{matrix} O$. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. β-Brombrenzschleimsäure mit 4 Thln. CaO (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 17, 43). — Flüssig. Siedep.: 103°. Riecht ätherisch.

Dibromfuran $C_4H_2Br_2O$. a. α-(2,5)-Derivat $\begin{matrix} CH:CBr \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}:C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH:CBr \end{matrix} O$. *B.* Man tröpfelt allmählich 1 Mol. Brom in eine Lösung von Monobrombrenzschleimsäure in überschüssiger Kalilauge, trocken den erhaltenen Niederschlag bei Luftabschluss und destillirt ihn im Vakuum (HILL, HARTSHORN, *B.* 13, 448). — Erstarrt bei 7–8° und schmilzt bei 9–10°. Siedep.: 62–63° bei 15 mm; siedet, unter starker Zersetzung, bei 164–165° bei 764 mm. Oxydirt sich an der Luft rasch zu der Verbindung $C_4H_2Br_2O_2$, die amorph und unlöslich ist. Bedeckt man das Dibromfuran mit Wasser, so oxydirt es sich zu Maleinsäure. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Fumarsäure. Nimmt direkt 4 Atome Brom auf.

Dasselbe Dibromfuran (?) entsteht beim Eintröpfeln von Brom (gelöst in CCl_4) in eine auf -5° abgekühlte Lösung von Furan in CCl_4 (HENNINGER, *B. ch.* [6] 7, 222). — Erstarrt im Kältegemisch blättrig. Schmelzp.: $+3^\circ$; Siedep.: $64-66^\circ$ bei 30 mm.

α -Tetrabromid $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eintröpfeln von Brom in ein Gemisch aus 1 Thl. δ -Brombrenzschleimsäure und 30 Thln. Wasser (HILL, *B.* 16, 1132). $\text{C}_5\text{H}_3\text{BrO}_3 + 6\text{Br} = \text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_6\text{O} + \text{HBr} + \text{CO}_2$. Aus α -Dibromfuran und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 449). — *D.* Man gießt überschüssiges Brom in eine alkalische Lösung von Brombrenzschleimsäure, lässt einige Zeit stehen und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol oder Ligroin um. — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110 bis 111° . Leicht löslich in Äther, CHCl_3 und CS_2 . Zerfällt, beim Kochen mit alkalischem Kali, in HBr und Tetrabromfuran. Liefert, bei längerem Kochen mit Wasser, Bromfumsäure (Schmelzp.: $176-177^\circ$) und Brommaleinsäure (?); beim Kochen mit Wasser und CaCO_3 entsteht nur Brommaleinsäure. Wird von kalter, rauchender Salpetersäure zu Isodibrombernsteinsäure oxydirt.

β -Isotetrabromid $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem α -Tetrabromid, aus α -Dibromfuran und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 449). — Schmelzp.: 55° . Liefert, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure, gewöhnliche Dibrombernsteinsäure.

b. β -(3,4)-Derivat $\begin{matrix} \text{CBr:CH} \\ \text{CBr:CH} \end{matrix} \text{O}$. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. α -Dibrombrenzschleimsäure mit 2 Thln. trockenem Kalkhydrat (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 15, 115). — Flüssig. Siedep.: $165-167^\circ$.

c. Beim Behandeln von Brenzschleimsäuretetrabromid mit konzentrirtem, alkoholischem Natron entstehen, in kleiner Menge, zwei isomere flüssige Dibromfuran, die bei $57-62^\circ$ (bei 20 mm) und bei $62-69^\circ$ (bei 20 mm) sieden (HILL, SANGER, *A.* 232, 70).

Tribromfuran $\text{C}_4\text{HBr}_3\text{O}$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf δ -Brombrenzschleimsäuretetrabromid oder (in sehr kleiner Menge) aus rohem Brombrenzschleimsäuretetrabromid und alkoholischem NaHO (HILL, SANGER, *A.* 232, 72). — Flüssig. Siedep.: $96-98^\circ$ bei 20 mm. Entwickelt mit Brom, schon in der Kälte, HBr.

Tetrabromfuran $\text{C}_4\text{Br}_4\text{O} = \begin{matrix} \text{CBr:CBr} \\ \text{CBr:CBr} \end{matrix} \text{O}$. *B.* Beim Behandeln von α -Dibromfuran- α -Tetrabromid mit alkoholischem Kali (HILL, *B.* 16, 1132). Aus α -Dibrombrenzschleimsäure und wässrigem Brom (HILL, SANGER, *A.* 232, 87). Aus Tribrombrenzschleimsäure und wässrigem Brom (H., S., *A.* 232, 96). — Lange, seidglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $64-65^\circ$. Unlöslich in Soda, leicht löslich in heißem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder mit Bromwasser, Dibrommaleinsäure (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 450). Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

Dibromid $\text{C}_4\text{Br}_2\text{O}$. *B.* Aus Tetrabromfuran und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 450). — Sechsstellige Blättchen. Schmelzp.: $122-123^\circ$. Leicht löslich in CHCl_3 und Äther, etwas schwerer in Alkohol oder Benzol, ziemlich schwer in CS_2 und Ligroin. Beim Kochen mit Wasser entsteht Dibrommaleinsäure.

Verbindungen $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_2$. a. *B.* Entsteht zuweilen beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Brenzschleimsäure mit 2 Atomen Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 291). — Campherartig riechende Nadeln. Schmelzp.: 84° . Leicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird durch alkoholisches Kali bei 180° nicht verändert. Natriumamalgam erzeugt einen flüssigen Körper $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$.

b. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln von rohem Brenzschleimsäuretetrabromid mit konzentrirtem alkoholischen Natron (HILL, SANGER, *A.* 232, 71). — Breite, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77° . Leicht löslich in Alkohol, Äther, CHCl_3 und Benzol, etwas schwerer in CS_2 und Ligroin. Löst sich leicht und unter Zersetzung in wässrigen Alkalien. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure.

Trichlorbromfuran $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{BrO}$. *B.* Beim Versetzen von Trichlorbrenzschleimsäure mit (1 Mol.) Brom und Wasser (HILL, JACKSON, *Privatmitth.*). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $75-76^\circ$. Unlöslich in Soda.

3,5-Dibromdinitrofuran $\text{C}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_5 = \begin{matrix} \text{CBr:C(NO}_2\text{)} \\ \text{CBr:C(NO}_2\text{)} \end{matrix} \text{O}$. *B.* Entsteht, neben Dibromnitrobrenzschleimsäure, beim Eintragen von $\beta\gamma$ -Dibrom- δ -Sulfobrenzschleimsäure in rauchende Salpetersäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 391). — Krystallisiert, aus heißem Wasser, in Prismen oder Nadeln. Scheidet sich, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 in großen, gelben Prismen ab. Schmelzp.: $150-151^\circ$. Schwer löslich in Alkohol und in heißem Wasser, reichlich in Benzol.

3,5-Dibromfuransulfonsäure $C_4H_2Br_2SO_4 = \begin{matrix} SO_3H.C : CBr \\ \text{CH} : CBr \end{matrix} \rangle O$. *B.* Das Baryumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in ein Gemisch von δ -brombrenzschleim- β -sulfonsaurem Baryum und etwas Wasser (HILL, PALMER, *Am.* 10, 413). — Wird durch Erwärmen mit Brom zu Sulfofumarsäure oxydirt. — K.Ä. Prismen. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen oder Tafeln.

2,5-Chlorbromfuransulfonsäure $C_4H_2ClBrSO_4 = C_4HClBrO.SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von (1 Mol.) Bromdämpfen in die kalte, wässrige Lösung von β -sulfo- δ -chlorbrenzschleimsaurem Baryum (HILL, HENDRIXSON, *Am.* 15, 156). — Zerfließlich. — K.Ä. Tafeln. — $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$. Große Nadeln. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln oder Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei 18° 4,29% wasserfreies Salz. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

2. **Sylvan** C_6H_6O . *B.* Bei der Destillation von kienigem Fichtenholz (ATTERBERG, *B.* 13, 881). — Flüssig. Siedep.: $63-63,5^\circ$. Spec. Gew. = 0,887. Färbt sich an der Luft bald gelblich. Wird von den meisten Reagenzien polymerisirt, indem harzige Produkte entstehen. Entzündet sich mit Brom. Wird von $KMnO_4$ zu Essigsäure oxydirt. Concentrirte Salzsäure wirkt heftig ein. Leitet man Salzsäuregas in eine ätherische Sylvanlösung, so entsteht eine kleine Menge einer bei $235-245^\circ$ siedenden Flüssigkeit $C_{15}H_{32}O$. Natrium, Alkalien und Essigsäureanhydrid wirken auf Sylvan nicht ein.

3. Verbindungen C_6H_8O .

1. **2,5(α)-Dimethylfuran** $\begin{matrix} CH : C(CH_3) \\ \text{CH} : C(CH_3) \end{matrix} \rangle O$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Carbopyrotritisäure $C_6H_8O_5$ oder Pyrotritisäure $C_7H_8O_8$ (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1085). Beim Destilliren von 1 Thl. Acetylaceton $C_6H_{10}O_2$ mit 3 Thln. $ZnCl_2$ (DIETRICH, PAAL). Bei der Destillation von Rohrzucker mit Kalk (E. FISCHER, LAYCOCK, *B.* 22, 103). — Flüssig. Siedep.: 93° ; spec. Gew. = 0,90264 bei $17,7^\circ/4^\circ$; Brechungsvermögen $\mu_D = 1,44270$ (NASINI, CARRARA, *G.* 24 [1] 278). Unlöslich in Wasser und Alkalien; mischt sich mit Alkohol u. s. w. Wird durch Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren verharzt. Beim Erhitzen mit verdünntem HCl auf 270° entsteht Acetylaceton. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

2. **Aethylfuran, Furfuräthan** $C_6H_8O.C_2H_5$. Nitrofurfurdibromnitroäthan $C_6H_4Br_2N_2O_5 = C_4H_2(NO_2)O.CHBr.CHBr.NO_2$. *B.* Aus Nitrofurfurnitroäthylen und Brom (PRIEBS, *B.* 18, 1362). — Hellgelbe Prismen. Schmelzpz.: $110-111^\circ$.

4. **Furfuräthylen** $C_6H_6O = C_4H_3O.CH : CH_2$. *B.* Bei langsamer Destillation von Furfurakrylsäure (LIEBERMANN, *B.* 27, 287). — Oel. Siedep.: 99° .

Bromfurfurbromäthylen $C_6H_4Br_2O = \begin{matrix} CH : C - CH : CHBr \\ CH : CBr : O \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Bromfurfurdibrompropionsäure mit Wasser auf 40° (GIBSON, KAHNWEILER, *Privatmitth.*). $CH : C - CHBr.CHBr.CO_2H$
 $\begin{matrix} \cdot \\ \cdot \\ CH : CBr : O \end{matrix} = C_6H_4Br_2O + CO_2 + HBr$. — Flüssig. Siedep.: 112° bei 14 mm. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Bromfurfuracetylen zerlegt.

Furfurnitroäthylen $C_6H_5NO_3 = C_4H_3O.CH : CH.NO_2$. *B.* Aus Furfurof, Nitromethan und Kali (PRIEBS, *B.* 18, 1362). $C_4H_3O.CHO + CH_3.NO_2 = C_6H_5NO_2 + H_2O$. — Lange, gelbe, glänzende Prismen (aus Ligroin). Schmelzpz.: $74-75^\circ$. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Greift die Schleimhäute an.

Nitrofurfurnitroäthylen $C_6H_4N_2O_5 = C_4H_2(NO_2)O.CH : CH.NO_2$. *B.* Durch Nitriren von Furfurnitroäthylen (PRIEBS, *B.* 18, 1362). — Hellgelbe Nadelchen. Schmilzt, unter Bräunung, bei $143-144^\circ$. Wird von Chromsäuregemisch zu Nitrobrenzschleimsäure oxydirt. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

5. **Furfuracetylen** $C_6H_4O = \begin{matrix} CH : C : C : CH \\ CH : CH : O \end{matrix}$.
Bromfurfuracetylen $C_6H_3BrO = \begin{matrix} CH : C : C : CH \\ CH : CBr : O \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Bromfurfurbromäthylen mit alkoholischem Kali (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* 12, 318). — Flüssig.

Siedep.: 65—68° bei 19 mm. — $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}$. Grünlichgelber, explosiver Niederschlag. Liefert, beim Versetzen mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, Dibromdifurfurdiaacetylen $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_2\text{BrO} \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}$, das (aus Alkohol) in kleinen Tafeln krystallisiert, bei 126° schmilzt, sich schwer in kaltem Alkohol löst, aber reichlich in Aether, CHCl_3 , Benzol und Ligroin.

6. Furfurbutylen $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (?). *B.* Erwärmt man Furfurol mit isobuttersaurem Kalium und Isobuttersäureanhydrid, so beginnt schon bei 70° CO_2 zu entweichen. Bei 150° ist die Reaktion in 4 Stunden beendet, und man erhält wesentlich Furfurbutylen (BAEYER, TÖNNIES, *B.* 10, 1364). $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. — *D.* Man kocht 300 g Furfurol mit 700 g Isobuttersäureanhydrid und 400 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 12 Stunden lang, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört, übersättigt dann mit Natron und destilliert mit Wasser (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 851). — Flüssig. Siedep.: 153°. Spec. Grw. = 0,9509 bei 14,5°. Verbindet sich direkt mit N_2O_3 .

Nitrit $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Furfurbutylen in 2 Thln. Eisessig mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Natriumnitritlösung, unter Abkühlen (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 853). Nach beendeter Reaktion gießt man die Lösung in konzentrierte Sodalösung und krystallisiert den gefällten Niederschlag aus Benzol um. — Krystallisiert, aus Benzol, in großen, glänzenden Tafeln, die an der Luft zerfallen. Schmelzpt.: 94°. Zerfällt bei 145—150° in N_2O_3 und Furfurbutylen, das sofort verharzt. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Liefert mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ Furfurbutylenoxyd $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ und die Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$.

Furfurbutylenoxyd $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von Furfurbutylennitrit in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 854). Man destilliert das Produkt mit Wasser, wobei Furfurbutylenoxyd übergeht, während in der sauren Lösung die Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ gelöst bleibt. Entsteht auch beim Behandeln der Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ (T., Str.). $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{H}_2 = \text{NH}_3 + \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$. — Flüssig. Siedep.: 186°. Wird von Essigsäureanhydrid, Natriumamalgam und Hydroxylamin nicht verändert. Liefert mit Brom ein krystallisiertes Produkt $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_4$.

Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \begin{matrix} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$. Siehe Furfurbutylenoxyd (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 854). Der salzsaure Rückstand von der Darstellung des Furfurbutylenoxyds wird durch H_2S entzimt und eingedampft. — Flüssig. Siedep.: 215—220°. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig; geht aber, beim Erhitzen, theilweise in die Base $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ über. Verhält sich wie eine primäre Base. Wird durch $\text{Sn} + \text{HCl}$ in Furfurbutylenoxyd und NH_3 gespalten. — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser.

Acetylderivat $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3 = \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$. *B.* Durch Behandeln des Hydrochlorids der Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ mit Essigsäureanhydrid (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 856). — Nadelchen (aus Benzol). Schmelzpt.: 153°. Destilliert fast unzersetzt bei 305—310°. Leicht löslich in Salzsäure.

Base $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} = \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{N} \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 857). — Krystalle. Schmelzpt.: 142°. Siedep.: 300—310°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Wasser. Wird von salpetriger Säure und von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Beim Kochen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes entweicht die freie Base. — $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Krystalle.

7. Difuryläthan $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$.

Dibenzaminodifuryläthan $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$. *B.* Beim Sättigen einer warmen, alkoholischen Lösung von 18 g Furfurol und 20 g Benzil mit Ammoniakgas fallen zwei Verbindungen $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ aus, die man durch Auskochen mit Alkohol trennt (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2410). $2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

a. α -Verbindung. Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in heissem Phenol. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

b. β -Verbindung. Sehr feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 246°.

8. Furfurostilben $C_{10}H_6O_2 = C_4H_5O.CH:CH.C_6H_5O$. *B.* Durch 10–12stündiges Erhitzen auf 160° von Polythiofurfuroi (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 3598; SCHWANERT, *A.* 134, 61). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101° (B., F.); 98° (SCH.). Sublimierbar. Löslich in 51 Thln. Weingeist bei 19° ; wenig löslich in heissem Wasser. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. C_2H_5J und PCl_5 sind ohne Wirkung.

9. Phenylfuromethan $C_{11}H_{10}O = C_4H_5O.CH_2.C_6H_5$. **Aminophenylfuromethan** $C_{11}H_{11}NO = C_4H_5O.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer verdünnten, wässrigen Lösung von Furfuralkohol mit einer konzentrierten wässrigen Anilinlösung (SCHIFF, *A.* 239, 376). — Gelber, flockiger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Verbindung mit salzsaurem Anilin $C_{11}H_{11}NO + C_6H_5.NH_2 + HCl$. *B.* Beim Vermischen der konzentrierten alkoholischen Lösungen von Aminophenylfuromethan und salzsaurem Anilin (SCHIFF). — Kleine, grüne Krystalle. Löst sich mit rother Farbe in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt.

10. Benzylfurfuryl $C_{12}H_{12}O = C_4H_5O.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben γ -Furfur- β -Phenylpropylamin $C_4H_5O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH_2$, beim Uebergießen von Natrium mit einer Lösung von Furfurylphenylakrylsäurenitril $C_{13}H_9NO_{10}$ in absol. Alkohol (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2847). Man destillirt das Produkt im Dampfstrom, bis das Destillat sich zu trüben beginnt, schüttelt den Rückstand mit Aether und entzieht der ätherischen Lösung die Base durch Salzsäure. — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 241° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, unlöslich in Wasser.

11. Phenopropylfuran $C_{13}H_{14}O = C_4H_5O_2.CH_2.CH(C_6H_5).CH_3$.

γ -Furfur- β -Phenylpropylamin, β -Furfurylphenyläthylamin $C_{13}H_{15}NO = C_4H_5O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH_2$. *B.* Siehe Benzylfurfuryl (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2846). — Oel. Siedep.: 282 – 283° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{15}NO.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 176° . Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Zersetzt sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung. — Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 175° . — $(C_{13}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 150° . — Das Pikrat schmilzt bei 152° .

γ -Furfur- β -Phenylpropylharnstoff $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_4H_5O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH.CO.NH_2$. Grofse, glasglänzende Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 101° (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2851).

γ -Furfur- β -Phenylpropylphenylthioharnstoff $C_{20}H_{20}N_2SO = C_4H_5O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 113° (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2851).

12. Diphenylfuran $C_{16}H_{12}O$. 1. **2,5- $\alpha\alpha$ -Diphenylfuran** $O \begin{matrix} \diagup C(C_6H_5):CH \\ \diagdown C(C_6H_5):CH \end{matrix}$. *B.* Bei 2–3 stündigem Erhitzen von Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 150 – 160° (KAPF, PAAL, *B.* 21, 1490). $C_6H_5.C:C.CH(CO_2H).CO.C_6H_5 = C_{16}H_{12}O + CO_2$. Beim Glühen von Phenylacetylenbenzoylessigsäure oder von Diphenylfurancarbonsäure mit Zinkstaub (KAPF, PAAL). Bei einständigem Erhitzen auf 130 – 150° von Diphenacyl $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ mit konc. HCl (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3057). Beim Erhitzen von Diphenylfurandicarbonsäure (PERKIN, SCHLÖSSER, *Soc.* 57, 954). — Grofse, lange Blätter oder flache Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 91° ; Siedep.: 343 – 345° . Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroin. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe; die Lösung wird beim Erhitzen rothbraun und fluorescirt blaugrün. Wird von Alkohol und Natrium in Tetra- und Oktohydrodiphenylfuran übergeführt.



Tetrahydrodiphenylfuran $C_{16}H_{16}O = C_6H_5.C\dot{H}.O.C\dot{H}.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine heifse, alkoholische Lösung von 2,5-Diphenylfuran (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3057). Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Siedep.: 320 – 322° . Wird durch Kochen mit PCl_5 oder Acetylchlorid nicht merklich angegriffen.

Oktohydrodiphenylfuran $C_{16}H_{20}O$. *B.* Bei raschem Eintragen von 25–30 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g Diphenylfuran in 300 g absol. Alkohol (PERKIN, SCHLÖSSER, *Soc.* 57, 955). — Flüssig. Siedep.: 210 – 220° bei 40 mm; 245 – 250° bei 110 mm.

Tetrabromdiphenylfuran $C_{16}H_{10}Br_4O$. *B.* Aus Diphenylfuran und Brom, in der Kälte (PERKIN, SCHLÖSSER, *Soc.* 57, 954). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 190—191°. Sublimierbar. Sehr beständig. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin.

2. **2,4- $\alpha\beta$ -Diphenylfuran** $C_6H_5 \cdot C \cdot CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$. *B.* Beim Erhitzen von Dypnon mit Nitrobenzol (ENGLER, DENGLER, *B.* 26, 1447). Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von Acetophenon auf 290—310° (E., D.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzpt.: 109°. Leicht löslich, mit intensiv blauer Fluoreszenz, in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroin, Benzol und Vitriolöl. Unbeständig.

13. Triphenylfuran $C_{22}H_{16}O = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C - CH \\ C_6H_5 \cdot \ddot{C} \cdot O \cdot \ddot{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 430). Bei zweistündigem Stehen von Desylacetophenon mit Vitriolöl (SMITH, *Soc.* 57, 645). $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_{22}H_{16}O + H_2O$. Beim Behandeln von Chlortriphenylfuran mit Natriumamalgam (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 674). — Nadeln. Schmelzpt.: 95—96°. Wird durch Kochen mit Fuselöl und Natrium in einen Körper $C_{22}H_{22}O$ (?) (flüssig; Siedep.: 290—300° bei 75 mm) übergeführt.

Triphenylchlorfuran $C_{22}H_{15}ClO = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C - CCl \\ C_6H_5 \cdot \ddot{C} \cdot O \cdot \ddot{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Stehen von $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol mit konc. alkoholischer Salzsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 430). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 115°.

14. $\alpha\beta$ -Dicumyl- α' -Phenylfuran $C_{28}H_{28}O = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C - CH \\ (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot \ddot{C} \cdot O \cdot \ddot{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Man läßt eine Lösung von Phenacyldesoxycuminoïn $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_7$ in Vitriolöl einige Stunden lang stehen (SMITH, *B.* 26, 64). — Dünne Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 85°. Leicht löslich in warmem Aether, Eisessig, Alkohol und Benzol.

15. Tetraphenylfuran, Lepiden $C_{28}H_{20}O = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot \ddot{C} \cdot \ddot{C} \cdot C_6H_5 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \end{array}$. *B.* Entsteht, neben

Benzil und einem Oele, bei 7—8stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Benzoïn mit (1½ Thl.) bei +8° gesättigter Salzsäure auf 140° (ZININ, *Z.* 1867, 313). Das Produkt der Einwirkung wird vom Oele und von Benzil, durch Waschen mit Aether, befreit. Bei 2stündigem Erhitzen auf 130—140° von 1 Thl. Hydroxylepiden $C_{28}H_{22}O_2$ mit 10 Thln. Salzsäure (bei 8° gesättigt) (MAGNANINI, ANGELI, *G.* 19, 269). — Schuppen. Schmelzpt.: 175°. Verdampft bei 220°. Unlöslich in Wasser. Löslich in 170 Thln. kochendem Alkohol, in 52 Thln. Aether bei 17°, in 28 Thln. kochendem Eisessig, in 8 Thln. kaltem Benzol. Wird von kochendem alkoholischen Kali nicht angegriffen. Bei der Reduktion entstehen Diphenyläthylamin und eine isomere Base $C_{34}H_{15}NO$. Salpetersäure oder Chromsäure oxydiren zu Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$. Ebenso wirkt Chlor; Brom erzeugt Dibromlepiden. Mit PCl_5 wird Dichlorlepiden erhalten.

Chlorlepiden $C_{28}H_{19}ClO$. *B.* Bei 24stündiger Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Dichlorlepiden (DORN, *A.* 153, 355). — GroÙe Nadeln. Schmelzpt.: 143—146°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Dichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine kochende Lösung von Lepiden in Essigsäure wird Dibenzoylstilben gebildet (ZININ, *J.* 7, 333). Dichlorlepiden entsteht nur beim Erhitzen gleicher Theile Lepiden und PCl_5 (ZININ, *J.* 5, 22). — Nadeln. Schmelzpt.: 169°. 1 Thl. löst sich in 20 Thln. kochender Essigsäure, in 66 Thln. kochendem Alkohol (von 95%), leicht in Aether.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Lepiden oder Dibenzoylstilben und beim Behandeln von Dichloroxylepiden mit Essigsäure und Zink entsteht nach DORN (*A.* 153, 355) ein Dichlorlepiden, das in Nadeln oder SpiÙsen krystallisirt, bei 156° schmilzt und sich ziemlich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Aether löst. Von Natriumamalgam wird es in Chlorlepiden übergeführt. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem Dichlorlepiden von ZININ.

Isodichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. *B.* Entsteht, neben Hydrodichloroxylepiden, beim Kochen einer Lösung von nadelförmigem Dichloroxylepiden (Schmelzpt.: 202°) (ZININ, *J.* 7, 331) oder von schwer löslichem Dichloroxylepiden in Essigsäure mit Zink (ZININ, *J.* 7, 194). — Nadeln. Schmelzpt.: 166°. Löslich in 174 Thln. Alkohol (von 95%) und in

12,5 Thln. kochender Essigsäure. Löslich in Aether. Geht bei der Oxydation in nadel-förmiges Dichloroxylopiden über.

Pentachlorlepiden $C_{28}H_{15}Cl_5O$. *B.* Aus Dibenzoylstilben und überschüssigem PCl_5 bei 200° (DORN, *A.* 153, 355). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 186° . Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht in Benzol.

Hexachlorlepiden $C_{28}H_{14}Cl_6O$. *B.* Aus Dichloroxylopiden und PCl_5 bei 200° (DORN). — Gelb, amorph. Schmelzp.: $80-99^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Oktochlorlepidin $C_{28}H_{12}Cl_8O$. *D.* Aus Dichlorlepiden und PCl_5 bei 200° (DORN). — Orange-gelb, amorph. Schmelzp.: 97° . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibromlepidin $C_{28}H_{18}Br_2O$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Lepiden in Essigsäure mit Brom (ZININ, *Z.* 1867, 315). Entsteht, neben Hydrodibromoxylopiden, beim Behandeln von nadelförmigem Dibromoxylopiden mit Zink und Essigsäure (ZININ, *Z.* 7, 330). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 190° (ZININ), 185° (BERLIN, *A.* 153, 131). Löslich in 410 Thln. Alkohol (von 94%), in 44 Thln. kochender und in 66 Thln. kalter Essigsäure (spec. Gew. = 1,0659), in 50 Thln. Aether.

Isolepiden $C_{27}H_{20}O$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Dibenzoylstilben (ZININ, *Z.* 5, 20; JAPP, KLINGEMANN, *Soe.* 57, 689). $C_{28}H_{20}O_2 = C_{27}H_{20}O + CO$. Das Produkt wird mit Aether gewaschen, erst aus alkoholischem Kali und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether nimmt Oxylopidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ auf. — Tafeln. Schmelz-punkt: 150° . Nicht unzersetzt flüchtig. Löslich in 18 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Löslich in 2 Thln. kochender Essigsäure (ZININ, *J.* 1877, 394). Wird von alko-holischem Kali nicht angegriffen. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Dihydroisolepiden $C_{28}H_{22}O$ und von Natriumamalgam zu Tetrahydroisolepiden reducirt. Oxydations-mittel erzeugen Oxyisolepiden und zuletzt Benzophenon.

Dihydroisolepiden $C_{27}H_{22}O$ (?). *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Thl. Isolepiden in 5–6 Thln. Eisessig mit Zinkstaub. Das Produkt wird in Wasser gegossen, der Niederschlag mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (ZININ, *J.* 1877, 394). — Kleine, rechtwinkelige Prismen. Schmelzp.: 182° . Löslich in 125 Thln. kochen-dem Alkohol (von 95%). Sehr wenig löslich in Aether. Wird von Chromsäure und PCl_5 schwerer angegriffen als Isolepiden.

Tetrahydroisolepiden. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine kochende, alkoholische Lösung von Isolepiden (ZININ). — Scheidet sich, aus der ätherischen Lösung, als weiche, harzige Masse ab, die sich bald zu krystallinischen Klümpchen um-bildet. Schmelzp.: 132° . Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, etwas weniger in Aether. Wird von Chromsäure, in essigsaurer Lösung, schon in der Kälte, in Dihydroisolepiden übergeführt.

B. Alkohole.

I. Furanmethylol, Furfurancarbinol, Furfuralkohol $C_5H_6O_2 = \overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.
 $\text{CH} : \text{CH}$

B. Bei der Reduktion von Furfural $C_5H_4O_2$ mit alkoholischem Kali (ULRICH, *J.* 1860, 269) oder mit Natriumamalgam (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 275), in, durch Essigsäure, schwach sauer erhaltener Lösung (BAEYER, *B.* 10, 357). — *D.* Man vermischt 10 cem Furfural mit 5 g KOH (durch Alkohol gereinigt), gelöst in 10 cem H_2O , löst das sich bald ausscheidende Oel durch Zusatz von möglichst wenig Wasser, sättigt die Lösung mit CO_2 und schüttelt mit Aether aus (H. SCHIFF, *A.* 239, 374). Man schüttelt 70 cem Furfural mit einer Lösung von 35 g NaOH in 70 g Wasser, lässt das Gemisch nicht über $60-70^\circ$ warm werden, verdünnt dann mit Wasser, sättigt mit CO_2 und destillirt die, auf ca. 140° erhitze, Lösung im Dampfstrom. Aus dem Destillat scheidet man, durch Zusatz von Potasche, den größten Theil des Furanmethylols ab, hebt dieses ab und destil-lirt den Rückstand nochmals im Dampfstrom (WISSELL, TOLLENS, *A.* 272, 293). — Oel. Siedep.: $168-170^\circ$; spec. Gew. = 1,1355 bei 20° (W., T.). Spec. Gew. = 1,12824 bei $22,7/4^\circ$; Brechungsvermögen: GENNARI, *G.* 24 [1] 253. Etwas löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Salzsäure grün. Wird durch Säuren rasch zersetzt. Beim Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Bernsteinsäure, neben CO_2 , Ameisen-säure und Essigsäure. Reiner Furfuralkohol röthet nicht Anilinetacetat.

Methylfuryläther $C_6H_8O_2 = C_5H_5O_2 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt, unter Kühlung, 15 g Furfuralkohol und 24 g CH_3J mit 10 g festem KOH und kocht zuletzt einige Zeit lang

(WISSELL, TOLLENS, *A.* 272, 297). — Flüssig. Siedep.: 134—136°; spec. Gew. = 1,0318 bei 20°.

Aethylfuryläther $C_7H_{10}O_2 = C_6H_5O_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 148—150°; spec. Gew. = 0,9884 bei 20° (WISSELL, TOLLENS).

Propylfuryläther $C_8H_{12}O_2 = C_6H_5O_2 \cdot C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 164—168°; spec. Gew. = 0,9722 bei 20° (WISSELL, TOLLENS).

Furylisoamyläther $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_5O_2 \cdot C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 196—198° (WISSELL, TOLLENS).

Furylnitrit. Unbeständiges Oel, erhalten [durch Eintropfen von Glycerintrinitrat in Furfuralkohol (BERTONI, *G.* 24 [2] 21).

Furylacetat $C_7H_8O_3 = C_6H_5O_2 \cdot C_2H_5O$. Oel. Siedep.: 175—177°; spec. Gew. = 1,1175 bei 20° (WISSELL, TOLLENS, *A.* 272, 303).

Furylbenzoat $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5O_2 \cdot C_6H_5O$. Schweres Oel. Siedep.: 270—275°; spec. Gew. = 1,1766 bei 20° (WISSELL, TOLLENS).

Anilid $C_{11}H_{11}NO$. *B.* Beim Versetzen einer ziemlich verdünnten, wässrigen Lösung von Furfuralkohol mit Anilin (H. SCHIFF, *B.* 19, 2154). — Gelbe Flocken. Sehr löslich in Alkohol. Beim Versetzen einer mälig konzentrierten, alkoholischen Lösung mit salzsaurem Anilin scheiden sich rothgrüne Schuppen $C_{11}H_{11}NO + C_6H_5(NH_2) \cdot HCl$ ab.

2. Furanpropylol, Aethylfurfurancarbinol $C_7H_{10}O_2 = C_4H_3O \cdot CH(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Beim Zusammenbringen von Furfurol mit Zinkäthyl und Zerlegen des gebildeten Additionsproduktes, nach drei Tagen, mit Wasser (PAWLINOW, WAGNER, *B.* 17, 1968). $C_5H_4O_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_3O \cdot CH(C_2H_5) \cdot OZnC_2H_5$ und $C_4H_3O \cdot CH(C_2H_5) \cdot OZnC_2H_5 + H_2O = C_7H_{10}O_2 + Zn(OH)_2 + C_2H_6$. — Gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 180° bei 749 mm. Spec. Gew. = 1,066 bei 0°; = 1,053 bei 15,5°/0°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Essigester, sondern Kohlenwasserstoffe. Verhalten gegen Anilin s. Aminophenylfuromethan.

3. Furanphenopropylol, γ -Furfur- β -Phenylpropylalkohol $C_{13}H_{14}O_3 = C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Schütteln einer wässrigen Lösung von γ -Furfur- β -Phenylpropylaminhydrochlorid mit $AgNO_2$ (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2852). — Flüssig.

C. Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

Isomere Säuren s. Bd. I, S. 626.

I. Brenzschleimsäure, Pyroschleimsäure $C_6H_4O_3 = \begin{matrix} CH \cdot CH \\ \text{---} \\ \ddot{C}HO \cdot \ddot{C} \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der trockenen Destillation der Schleimsäure: $C_6H_{10}O_8 = C_6H_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$ (HOUTON, *A. ch.* [2] 9, 365), der Dehydroschleimsäure $[C_6H_4O_5 = CO_2 + C_6H_4O_3]$ (HEINZELMANN, *A.* 193, 184) (Darstellung von Brenzschleimsäure) oder der Isozuckersäure $C_6H_{10}O_8$ (TIEMANN, *B.* 17, 249). Durch Behandeln von Furfurol mit Silberoxyd (SCHWANERT, *A.* 116, 257) oder mit alkoholischem Kali (ULRICH, *J.* 1860, 269). — *D.* Man tröpfelt 10,5 g $KMnO_4$, gelöst in 400 g H_2O , in ein auf 20° gehaltenes Gemisch aus 9,6 g Furfurol, 26 g KHO und 400 g H_2O (VOLHARD, *A.* 261, 380). Man neutralisirt die abfiltrirte Lösung nahezu, engt ein, übersättigt dann mit HCl und schüttelt mit Aether aus (vgl. LIMPRICHT, *A.* 165, 279; BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 120; SCHIFF, *A.* 239, 374; 261, 255).

Lange Blätter. Monokline (NEGRI, *G.* 26 [1] 74) Prismen. Schmelzp.: 132,6—134,3° (kor.) (SCHWANERT, *A.* 116, 261); 132,5—133° (HILL, *Am.* 3, 38). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 385. Mol. Verbrennungswärme = 494,4 Cal. bei konst. Vol. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] 7, 35). Molekularbrechungsvermögen = 42,08 (KANONNIKOW, *J. per.* [2] 31, 347; GENNARI, *G.* 24 [1] 248). Sublimirt schon bei 100° in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in 28 Thln. Wasser von 15° (HOUTON), in 4 Thln. kochendem Wasser (TROMMSDORFF, *Gm.* 5, 474). Giebt mit Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag. Die mit wenig Isatin versetzte Lösung in Vitriolöl färbt sich, beim Erwärmen, violettblau (V. MEYER, *B.* 16, 1477). Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in CO_2 und Tetrol C_4H_4O . Beim Destilliren von Brenzsteinsäure mit Chlorzink-Ammoniak und Kalk entstehen Tetrol und Pyrrol. Beim Destilliren von Brenzschleimsäure mit Anilin, $ZnCl_2$ und CaO wird α -Naphthylamin gebildet. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen trockenen Broms. Bei der Einwirkung von (4 Atomen) Brom auf eine wässrige Brenzschleimsäurelösung, in der Kälte, entsteht $C_4H_4O_3$ (Fumarsäurealdehyd?)

= $C_6H_4O_3 + 4Br + 2H_2O - 4HBr - CO_2$. Dampft man aber die Lösung ein, so wird Fumarsäure gebildet. Mit überschüssigem Brom erhält man Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3 = C_5H_4O_3 + 8Br + 2H_2O - CO_2 - 6HBr$. Ebenso wirkt Chlor.

Salze: BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 285. — $Na_2C_5H_3O_3$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Schuppen gefällt. — $K_2C_5H_3O_3$. Schuppen. — $Ca(C_5H_3O_3)_2$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_5H_3O_3)_2$. Sehr kleine Krystalle, löslich in Wasser und Weingeist (SCHWANERT). — $Pb(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_5H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine grüne Krystalle, in heissem Wasser löslicher als in kaltem. — $Ag_2C_5H_3O_3$. Blättchen.

Methylester $C_6H_6O_3 = C_5H_3O_3 \cdot CH_3$. Siedep.: $181,3^{\circ}$ (kor.); spec. Gew. = 1,178 58 bei $21,4^{\circ}/4^{\circ}$; Brechungsvermögen: $\mu_D = 1,487\ 06$ (GENNARI, *G.* 24 [1] 253).

Aethylester $C_7H_8O_3 = C_5H_3O_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Brenzschleimsäure, dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols und HCl (MALAGUTI, *A.* 25, 276; vgl. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 1840). — Blätter; Schmelzpt.: 34° ; Siedep.: 195° (i. D.) bei 706 mm (HILL). Spec. Gew. = 1,117 38 bei $20,8^{\circ}/4^{\circ}$; Brechungsvermögen $\mu_D = 1,479\ 66$ (GENNARI). Unlöslich in Wasser. Versetzt man den Aethylester mit 2 Atomen Brom, so entsteht das Dibromid $C_7H_4O_3 \cdot Br_2$, neben dem Tetrabromid $C_7H_2O_3 \cdot Br_4$, indem ein Theil des Aethylesters frei bleibt.

Ester $C_8H_{10}O_3 = C_5H_3O_3 \cdot C_3H_7$. a. Propylester. Flüssig. Siedep.: $210,9^{\circ}$ (kor.); spec. Gew. = 1,07454 bei $25,9^{\circ}/4^{\circ}$; Brechungsvermögen $\mu_D = 1,473\ 70$ (GENNARI).

b. Isopropylester. Siedep.: $198,6^{\circ}$ (kor.); spec. Gew. = 1,065 48 bei $23,7^{\circ}/4^{\circ}$; Brechungsvermögen $\mu_D = 1,46815$ (GENNARI).

Isobutylester $C_9H_{12}O_3 = C_5H_3O_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Siedep.: $220,8 - 222,6^{\circ}$ (kor.); spec. Gew. = 1,038 26 bei $27,5^{\circ}/4^{\circ}$; Brechungsvermögen $\mu_D = 1,467\ 55$ (GENNARI).

Brenzschleimsäurechlorid $C_5H_5O_2 \cdot Cl = C_5H_3O \cdot COCl$. *B.* Aus Brenzschleimsäure und PCl_5 (LIES-BODART, *A.* 100, 327). — Siedep.: 170° .

Amid $C_5H_5NO_2 = C_5H_3O_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Brenzschleimsäurechlorid und NH_3 (LIES, *A.* 100, 237). Aus Brenzschleimsäureäthylester und NH_3 (SCHWANERT, *A.* 116, 282). Entsteht nicht beim Erhitzen von brenzschleimsäurem Ammoniak. Bei der trockenen Destillation von isozuckersäurem Ammoniak oder Isozuckersäureamid (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1277). $(OH)_4 \cdot C_4H_4 \cdot (CO \cdot NH_2)_2 = C_5H_5NO_2 + CO_2 + NH_3 + 2H_2O$. — Warzige Krystalle. Sublimirt in Nadeln, theilweise schon bei 100° . Schmelzpt.: $141 - 142^{\circ}$ (WALLACH, *A.* 214, 227). Nimmt, bei 0° , 4 At. Brom auf. Versetzt man das Amid mit Bromwasser und giebt dann Natronlauge zur Lösung, so entsteht eine charakteristische dunkelblaue Färbung (SAUNDERS, *Am.* 15, 135). Versetzt man eine wässrige Lösung des Amids mit 2 At. Brom und dann mit stark überschüssigem Phenylhydrazin (gelöst in Wasser), so entsteht ein Körper $C_{11}H_{11}N_3O_2$ (SAUNDERS).

Tetrabromid $C_5H_5Br_4NO_2 = \begin{matrix} CHBr-CHBr \\ \text{C}HBr \cdot O \cdot \text{C}Br \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen bei 0° von 1 Thl. Brenzschleimsäureamid in 3,6 Thle. Brom (SAUNDERS, *Am.* 15, 133). — Krystalle (aus Essigäther). Schmilzt; unter Zersetzung, gegen 121° . Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Alkohol wird Brenzschleimsäureamid regenerirt. Beim Stehen mit alkoholischem Natron wird $\beta\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure gebildet.

MALAGUTI (*Compt. rend.* [1846] 22, 856) beschreibt ein in vierseitigen Säulen krystallisierendes Amid $C_5H_5NO_2$, das sich in Wasser, Weingeist und Aether löst und bei 130 bis 132° schmilzt. Die Darstellung dieses Amids ist nicht angegeben.

Aethylamid $C_7H_9NO_2 = C_5H_3O \cdot CO \cdot NH(C_2H_5)$. *B.* Aus Brenzschleimsäureäthylester und Aethylamin (WALLACH, *A.* 214, 229). — Dickes Oel. Siedep.: 258° (kor.).

Aethylamidchlorid $C_7H_9NOCl_2 = C_4H_3O \cdot CCl_2 \cdot NH(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Aethylamid und PCl_5 (WALLACH). — Krystalle.

Anilid $C_{11}H_9NO_2 = C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Silberglänzende Blätter und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $123,5^{\circ}$ (SCHIFF, *A.* 239, 367).

Pyromykursäure $C_7H_7NO_3 = C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Tritt im Harn von Hunden auf, die mit Furfurol gefüttert werden (JAFFÉ, COHN, *B.* 20, 2312). — Vierseitige Prismen oder dicke Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 165° . Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, glatt in Glycin und Brenzschleimsäure. — $Ba(C_7H_6NO_3)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in silberglänzenden Blättchen gefällt.

Pyromykursaurer Harnstoff s. Bd. I, S. 1294.

Pyromucinornithursäure $(C_4H_3O \cdot CO \cdot NH)_2 \cdot C_4H_7 \cdot CO_2H$ (?) s. Bd. II, S. 2111.

Nitril $C_5H_5NO = C_4H_3O \cdot CN$. *B.* Aus dem Amid mit PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 227)

oder PCl_5 (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1058). Man erwärmt Furfuröl gelinde mit $NH_2.OH$, behandelt, das Produkt mit warmem Aether, löst den, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden, Rückstand in warmem Essigsäureanhydrid und neutralisirt sofort mit Sodalösung (DOUGLAS, *B.* 25, 1313; PINNER, *B.* 25, 1415). — Flüssig. Siedep.: 146—148°.

Furfuriminoäthyläther $C_7H_9NO_2 = C_4H_3O.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Brenzschleimsäurenitril mit (1 Mol.) Alkohol und Salzsäuregas (PINNER, *B.* 25, 1416). — Oel. Siedep.: 180—181°. — $C_7H_9NO_2.HCl$. Körner. Schmilzt bei 106°, dabei in Brenzschleimsäureamid und C_2H_5Cl zerfallend. Mit Hydrazin entstehen, in der Kälte, Furylhydrazidin $C_5H_7N_3O$, Difurylhydrazidin $C_{10}H_{10}N_4O_2$ und Difurylimidin $C_{10}H_8N_4O_2$. Beim Erwärmen mit Hydrazin entsteht Difuryldihydotetrazin $C_{10}H_8N_4O_2$.

Diacetylderivat $C_{14}H_{18}N_3O_4 = C_{10}H_6N_3O_2.(C_2H_3O)_2$. Platten (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 138° (PINNER, CARO). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Furylhydrazidin $C_5H_7N_3O = C_4H_3O.C(NH).NH.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Difurylhydrazidin und Difuryldihydotetrazin, bei 24stündigem Stehen von (1 Mol.) Hydrazinsulfat mit der äquivalenten Menge Kalilauge (von 33 %) und (1 Mol.) Furfuriminoäther (und wenig Alkohol) (PINNER, CARO, *B.* 28, 466). — Mit HNO_3 entsteht Furyltetrazotsäure $C_5H_4N_4O$. Beim Abdampfen mit N_2H_4 entsteht Difuryldihydotetrazin. — Pikrat $C_5H_7N_3O.C_6H_3N_3O_7$. Prismen (aus Wasser). Schmelzpt.: 164°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzylidenfurylhydrazidin $C_{12}H_{11}N_3O = C_4H_3O.C(NH).NH.N:CH_2C_6H_5$. *B.* Bei 48stündigem Stehen von Furylhydrazidin, gelöst in Aether, mit Benzaldehyd (PINNER, CARO, *B.* 28, 467). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 142°. Schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol.

Furyltetrazotsäure $C_5H_4N_4O = C_4H_3O.C \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{matrix} \cdot N$. *B.* Aus Furylhydrazidin, $NaNO_2$ und HCl (PINNER, CARO, *B.* 28, 467). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 199° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. — $NH_4.C_5H_4N_4O$. Prismen. Schmilzt bei 118° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Difurylhydrazidin $C_{10}H_{10}N_4O_2 = C_4H_3O \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{matrix} C_4H_3O$. *B.* Bei 4—5tägigem Stehen von (2 Mol.) Furfuriminoäther mit (1½ Mol.) Hydrazinsulfat (+ Kalilauge) (PINNER, CARO, *B.* 28, 468). Man extrahirt mit Aceton, verdunstet die Acetonlösung, behandelt den Rückstand mit verd. Essigsäure und fällt die Lösung durch K_2CO_3 . — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 185°. Sehr leicht löslich in Säuren, leicht in Aceton, schwer in Alkohol. Zerfällt, mit Säuren, leicht in NH_3 und Difuryltriaazol. Mit HNO_3 entsteht Furoyl-Furylhydrazidin $C_{10}H_9N_3O_3$. — $C_{10}H_{10}N_4O_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$. Lange, gelbe Prismen. Schmilzt bei 238° unter Zersetzung.

Furoyl-Furylhydrazidin $C_{10}H_9N_3O_3 = C_4H_3O.C(NH).NH.NH.CO.C_4H_3O$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von (1 Mol.) Difurylhydrazidin, gelöst in HCl (von 3 ⅓%), mit (2 Mol.) $NaNO_2$ (PINNER, CARO, *B.* 28, 469). Man löst den abfiltrirten Niederschlag in Wasser und fällt mit K_2CO_3 . — Prismen (aus Alkohol). Zerfällt, bei 120°, in H_2O und Difuryltriaazol. Leicht löslich in Säuren.

Difuryltriaazol $C_{10}H_7N_3O_2 = C_4H_3O.C \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{matrix} C_4H_3O$. *B.* Bei ½ stündigem Kochen von (1 Thl.) Difurylhydrazin mit (5 Thln.) Eisessig (PINNER, CARO, *B.* 28, 469). Man fällt mit Wasser. Beim Erhitzen von Furoyl-Furylhydrazidin auf 120° (P., C.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 185°. Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

Acetylderivat $C_{12}H_9N_3O_3 = C_{10}H_6N_2O_2.N.C_2H_3O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 120° unter Zersetzung (PINNER, CARO).

Difuryldihydotetrazin $C_{10}H_8N_4O_2$. a. Derivat $C_4H_3O.C \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{matrix} C_4H_3O$. *B.* Man versetzt (1½ Mol.) Hydrazin mit (1 Mol.) Furfuriminoäther und wenig Alkohol, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und erwärmt das Filtrat auf 100°, unter Ersatz des verdampfenden Wassers (PINNER, CARO, *B.* 28, 470). — Feine, gelbe Nadeln. Schmilzt bei 208° unter Rothfärbung. Schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol. Geht, beim Kochen mit HCl , in Difurylisodihydotetrazin über. Oxydirt sich leicht zu Difuryltetrazin $C_{10}H_6N_4O_2$.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{10}H_6N_4O_2.(C_2H_3O)_2$. Krystalle (aus Alkohol + Essigester). Schmelzpt.: 197° (PINNER, CARO). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Difuryltetrazin $C_{10}H_6N_4O_2 = C_4H_3O.C \begin{matrix} \diagup N:N \\ \diagdown N:N \end{matrix} C.C_4H_3O$. *B.* Beim Behandeln von Difuryldihydrotetrazin mit $FeCl_3$ (PINNER, CARO, *B.* 28, 471). — Rothe Nadeln. Schmelzpunkt: 195° . Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und CS_2 , schwer in Alkohol. Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) zu Difuryldihydrotetrazin reducirt.

b. Isoderivat $C_4H_3O.C \begin{matrix} \diagup N:NH \\ \diagdown NH:N \end{matrix} C.C_4H_3O$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von (1 Thl.) Difuryldihydrotetrazin mit (10 Thln.) konc. HCl (PINNER, CARO, *B.* 28, 472). Man fällt mit K_2CO_3 . — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 245° .

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{10}H_6N_4O_2.(C_2H_3O)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 166° (PINNER, CARO). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Difurylimidin $C_{10}H_6N_3O_2 = C_4H_3O.C.N_3H_3.C.C_4H_3O$. *B.* Man versetzt Furfuriminoläther mit wenig überschüssigem Hydrazin (und etwas Alkohol), filtrirt, nach 12 Stunden, und lässt das Filtrat 4—6 Wochen stehen (PINNER, CARO, *B.* 28, 472). Man löst den gebildeten Niederschlag in Essigsäure (von 4 %) und fällt die filtrirte Lösung durch K_2CO_3 . — Lange, flache Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 200° . Schwer löslich in Aceton, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $(C_{10}H_6N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Additionsprodukte der Schleimsäure. Aethylester des Tetrachlorids $C_7H_5Cl_4O_3 = \begin{matrix} CHCl.CCl.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown CHCl.CHCl > O \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben etwas δ -Chlorbrenzschleimsäureester, beim Einleiten von Chlor in abgekühlten Brenzschleimsäureester (MALAGUTI, *l. c.* und *A.* 32, 41; HILL, JACKSON, *Am.* 12, 25). — Oel; spec. Gew. = 1,496 bei $19,5^\circ$. Siedepunkt: $152-153^\circ$ bei 15 mm (H., J.). Liefert mit alkoholischem Kali $\beta\gamma$ -Dichlorbrenzschleimsäure.

Tetrabromid $C_5H_3O_3.Br_4 = \begin{matrix} CHBr.CBr.CO_2H \\ \diagdown CHBr.CHBr > O \end{matrix}$. *B.* Aus Brenzschleimsäure und trockenem Brom (TÖNNIES, *B.* 11, 1086). — Krystalle (aus Ligroin oder wasserfreiem Aether). Schmilzt bei $159-160^\circ$ unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, wird von heißem heftig zersetzt unter Entwicklung von CO_2 und HBr . Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Ligroin. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäure. Verdünnte Chromsäurelösung oxydirt zu Dibrombrenzsteinsäure, CO_2 und HBr . Alkoholisches Kali spaltet in Dibrombrenzschleimsäure und HBr .

Aethylester $C_7H_5Br_4O_3 = C_5H_3Br_4O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Brenzschleimsäureäthylester und trockenem Brom (TÖNNIES). — Krystalle; schmilzt bei $46-48^\circ$ und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäureester.

Tetrabromid des Amids s. S. 698.

Chlorbrenzschleimsäure $C_5H_3ClO_3$. a. δ -Säure. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol. Chlor in, auf 140° erhitzten, Brenzschleimsäureester (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 26). Man gießt das Produkt allmählich in überschüssiges, alkoholisches Natron, wobei sich chlorbrenzschleimsaures Salz ausscheidet, das man durch HCl zerlegt. Etwaige Beimengungen entfernt man durch Lösen der Säure (1 Thl.) in (20 Thln.) Wasser und genügend NH_3 und Versetzen mit $BaCl_2$. Die beigemengten Säuren werden dadurch gefällt. — Blättchen. Schmelzpz.: $176-177^\circ$. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^\circ$ 0,28 % Säure. Wird durch Bromwasser oder beim Kochen mit verd. HNO_3 zu Fumarsäure oxydirt. — K.Ä. Nadeln oder Tafeln. — $Ca.A_2 + 3H_2O$. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^\circ$ 1,12 % wasserfreies Salz. — $Ba.A_2 + H_2O$. Blättchen. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^\circ$ 5,67 % wasserfreies Salz.

Aethylester $C_7H_7ClO_3 = C_5H_2ClO_3.C_2H_5$. Erstarrt und schmilzt bei $1-2^\circ$; Siedep.: $216-218^\circ$ (H., J.).

Amid $C_5H_4ClNO_2 = C_5H_2ClO_2.NH_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpz.: 154 bis 155° (JACKSON, HILL, *Am.* 12, 30). Leicht löslich in heißem Wasser.

b. β -Säure. *B.* Bei 8—10stündigem Kochen einer stets ammoniakalisch gehaltenen Lösung von $\beta\delta$ -Dichlorbromschleimsäure mit Zinkstaub (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 32). Man übersättigt die filtrirte Lösung mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure neutralisirt man mit NH_3 und fällt beigemengte Dichlorbrenzschleimsäure durch $CaCl_2$ aus. Entsteht auch bei anhaltendem Behandeln von $\beta\gamma$ -Dichlorbrenzschleimsäure mit Natriumamalgam. — Tafeln oder Prismen. Schmelzpz.: $145-146^\circ$. Die wässrige Lösung hält bei $19,8^\circ$ 0,8 % Säure. Wird, durch Kochen mit verd. HNO_3 , zu Chlorfumarsäure oxydirt. Mit Bromwasser entsteht Chlormucobromsäure $C_4H_2ClBrO_3$. — $Ca.A_2 + 3H_2O$. Prismen (aus kalten Lösungen). Scheidet sich, aus

heissen Lösungen, in wasserfreien Prismen aus. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei $19,5^{\circ}$ 3,11% wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei $19,1^{\circ}$ 2,03% wasserfreies Salz.

Aethylester $C_7H_7ClO_3 = C_6H_2ClO_3.C_2H_5$. Prismen. Schmelzpt.: $29-30^{\circ}$; Siedep.: 217° (i. D.) bei 764 mm (H., J.).

Dichlorbrenzschleimsäureamid $C_6H_3Cl_2NO_2 = C_5HCl_2O_2.NH_2$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: $176-177^{\circ}$ (HILL, JACKSON). Schwer löslich in heissem Wasser.

Dichlorbrenzschleimsäure $C_6H_2Cl_2O_3 = C_4HCl_2O.CO_2H$. a. $\beta\gamma$ -Säure. B. Beim Behandeln des Tetrachlorids des Brenzschleimsäureäthylesters mit (etwas mehr als 3 Mol.) alkoholischem Kali (DENARO, G. 16, 334; HILL, JACKSON, *Am.* 12, 38). — Nadeln. Schmelzpunkt: $167-168^{\circ}$. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^{\circ}$ 0,27% Säure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser, schwer in kaltem Benzol oder $CHCl_3$. Wird von Bromwasser, schon in der Kälte, zu Mucochloresäure $C_6H_2Cl_2O_3$ oxydirt. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entstehen Mucochloresäure und Dichlormaleinsäure. Wird von Zinkstaub und NH_3 nicht angegriffen. Beim Behandeln mit Natriumamalgam (bei 100°) entsteht allmählich β -Chlorbrenzschleimsäure.

Salze: HILL, JACKSON. — $K.\bar{A}$. Ziemlich schwer lösliche Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln (aus kalten Lösungen). Die wässrige Lösung hält bei $19,5^{\circ}$ 1,21% wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^{\circ}$ 0,46% wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Krystallsirt unzersetzt aus heissem Wasser.

Aethylester $C_7H_6Cl_2O_3 = C_6HCl_2O_3.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $63-64^{\circ}$ (HILL, JACKSON).

b. $\beta\delta$ -Säure. B. Das Chlorid dieser Säure entsteht in kleiner Menge, wenn man Brenzschleimsäure bei 100° mit Chlor sättigt und dann destillirt (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 47). Entsteht, neben dem Chlorid der α -Säure, beim Destilliren des Additionsproduktes von Chlor an Brenzschleimchlorid. Das Tetrachlorid des Brenzschleimsäureesters liefert bei der Destillation an der Luft die Ester der $\beta\delta$ - und α -Dichlorbrenzschleimsäure (H., J.). Der Ester der α -Säure ist fest und kann vom flüssigen Ester der $\beta\delta$ -Säure abfiltrirt werden. Man verseift die Ester durch alkoholisches Natron und trennt die beiden Säuren durch NH_3 und $CaCl_2$, wobei nur das Salz der $\beta\delta$ -Säure ausfällt. — Schiefe Prismen. Schmelzpt.: $155-156^{\circ}$. Sublimirbar. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei $19,5^{\circ}$ 0,265% Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, in heissem $CHCl_3$ oder Benzol. Wird von Brom zu Dichloroxyerotonsäureanhydrid und dann zu Chlorfumarsäure oxydirt. Wird von Zinkstaub und NH_3 zu β -Chlorbrenzschleimsäure reducirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^{\circ}$ 0,225% wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flache Prismen. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^{\circ}$ 0,425% wasserfreies Salz.

Aethylester $C_7H_6Cl_2O_3 = C_6HCl_2O_3.C_2H_5$. Schmilzt bei $2-3^{\circ}$; Siedep.: $116-118^{\circ}$ bei 16 mm (H., J.).

Amid $C_6H_3Cl_2NO_2 = C_5HCl_2O_2.NH_2$. Lange Nadeln oder schiefe Prismen. Schmelzpunkt: $153-154^{\circ}$ (H., J.).

c. α -Säure. B. Siehe die $\beta\delta$ -Säure (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 112). — Lange Nadeln. Schmelzpt.: $197-198^{\circ}$. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^{\circ}$ 0,125% Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Bromwasser zu Chlorfumarsäure oxydirt. Liefert eine Sulfonsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^{\circ}$ 6,85% wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^{\circ}$ 1,575% wasserfreies Salz.

Aethylester $C_7H_6Cl_2O_3 = C_6HCl_2O_3.C_2H_5$. Prismen. Schmelzpt.: $72-73^{\circ}$. Siedep.: $122,5^{\circ}$ bei 16 mm (H., J.).

Trichlorbrenzschleimsäure $C_6HCl_3O_3$. B. Man leitet durch Brenzschleimsäureester bei 145° (1 Mol.) Chlor, lässt dann auf 120° erkalten und sättigt bei dieser Temperatur mit Chlor. Das erhaltene Tetrachlorid des Chlorbrenzschleimsäureesters versetzt man mit alkoholischem Natron und zerlegt das ausgefällte Natriumsalz durch verd. HCl . Man reinigt die freie Säure durch Darstellung des Ammoniaksalzes (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 119). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: $172-173^{\circ}$. Die wässrige Lösung hält bei $19,5^{\circ}$ 0,13% Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol. Bromwasser erzeugt Trichlorbromfuran C_4Cl_3BrO neben etwas Dichlormaleinsäure. Verd. Salpetersäure wirkt langsam ein und erzeugt Dichlormaleinsäure. Beim Kochen mit Schwefelsäure (von 50%) entsteht Dichloroxyerotonsäureanhydrid. — $K.\bar{A}$. Feine Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen (aus heissem Wasser). Die wässrige Lösung hält bei $19,5^{\circ}$ 0,635% wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus heissem

Wasser). Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 0,27 % wasserfreies Salz. — Ag.Ä. Niederschlag; kleine Nadeln (aus heissem Wasser).

Aethylester $C_7H_5Cl_3O_3 = C_6Cl_3O_3 \cdot C_2H_5$. Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 62—63° (H., J.).

Amid $C_5H_2Cl_3NO_2 = C_5Cl_3O_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und NH_3 (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 123). — Lauge Nadeln. Schmelzpz.: 160—161°. Schwer löslich in heissem Wasser.

Brombrenzschleimsäure $C_5H_3BrO_3$. *a.* α -, β -Säure $\begin{matrix} CBr \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CH > O \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Zinkstaub in eine kalte Lösung von 2 Thln. β - oder α -Dibrombrenzschleimsäure in 4 Thln. konc. NH_3 und 14 Thln. H_2O (HILL, SANGER, *A.* 232, 58). Man fällt die filtrirte Lösung mit HCl und reinigt die Säure durch Darstellung des Aethylesters (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 17, 43). — Feine verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 128—129°. Unzersetzbar flüchtig. 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässrigen Lösung halten 1,25 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroin. Verbindet sich nicht direkt mit trockenem Brom, sondern erzeugt damit β -Dibrombrenzschleimsäure. Beim Erwärmen mit überhässigem, wässrigem Brom entsteht Mucobromsäure. Durch verd. HNO_3 wird Isobrommaleinsäure gebildet.

Salze: HILL, SANGER, *A.* 232, 59. — Na.Ä. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser. — K.Ä. Rechtwinkelige Täfelchen. — $Ca \cdot \bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 1,73 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba \cdot \bar{A}_2 + H_2O$. Unregelmässige Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 2,09 Thle. wasserfreies Salz. — Ag.Ä. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_7H_4BrO_3 = C_5H_2BrO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und H_2SO_4 (HILL, SANGER, *A.* 232, 61). — Prismen. Schmelzpz.: 28—29°; Siedep.: 235 bis 236° (i. D.).

Amid $C_5H_4BrNO_2 = C_5H_2BrO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester dieser Säure mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (HILL, SANGER, *A.* 232, 62). — Feine, seidenglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzpz.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aether und in siedendem Chloroform, schwer in CS_2 und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

b. γ -Säure $\begin{matrix} CH : C \cdot CO_2H \\ | \\ CH : CBr > O \end{matrix}$. *B.* Pyroschleimsäureäthylester nimmt direkt zwei Atome

Brom auf. Behandelt man das Produkt mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht Brombrenzschleimsäure (R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 842, 1840), neben Pyroschleimsäure und Dibrompyroschleimsäure (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 14, 174). — *D.* Man lässt 36 g Brom dampfförmig auf 10 g Brenzschleimsäure bei 100 g allmählich einwirken und krystallisirt das Produkt aus heissem Wasser um. Beigemengte Dibrombrenzschleimsäure entfernt man durch Lösen in NH_3 und Füllen mit $BaCl_2$ (HILL, SANGER, *A.* 232, 46). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzpz.: 183—184° (H., S.); 185—186° (C., O.). Die bei 16,5° gesättigte, wässrige Lösung hält 0,22 % Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin. Vertheilt man die Säure in viel Wasser und leitet bromhaltige Luft durch das Gemisch, so entsteht fast nur Fumarsäure. $C_5H_3BrO_3 + Br_4 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + 5HBr + CO_2$. Tröpfelt man aber Brom in das Gemisch von Brombrenzschleimsäure und Wasser, so resultiren: Fumarsäure, Dibrombernsteinsäure, Isodibrombernsteinsäure und Dibromfurantetrabromid $C_4H_2Br_6O$. Kalte, konc. Salpetersäure bewirkt Oxydation zu Maleinsäure; beim Erhitzen mit verd. HNO_3 entsteht hauptsächlich Fumarsäure, neben wenig Maleinsäure.

Salze: HILL, SANGER, *A.* 232, 48. — Na.Ä. Kleine Nadeln. — K.Ä. Unregelmässige, flache Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ca \cdot \bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. 100 Thle. der bei 20° gesättigten, wässrigen Lösung halten 1,06 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. 100 Thle. der bei 18° gesättigten, wässrigen Lösung halten 3,36 Thle. wasserfreies Salz. — Ag.Ä. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Täfelchen.

Aethylester $C_7H_4BrO_3 = C_5H_2BrO_3 \cdot C_2H_5$. *D.* Man digerirt 4 Thle. Brombrenzschleimsäure mit 4 Thln. absol. Alkohol und 3 Thln. Vitriolöl (HILL, SANGER, *A.* 232, 51). — Prismen. Schmelzpz.: 17°; Siedep.: 235° (i. D.); spec. Gew. = 1,528 bei 20°.

Amid $C_5H_2BrO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von δ -brombrenzschleimsäurem Ammoniak im Ammoniakstrome (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 15, 114). Aus dem Aethylester dieser Säure und concentrirtem, wässrigem Ammoniak bei 100°, im Rohr (HILL, SANGER, *A.* 232, 52). — Lange, glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzpz.: 144—145°. Schwer

löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Benzol, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in heißem Benzol.

Tetrabromid der Säure $C_6H_3Br_4O_8$. *B.* Aus δ -Brombrenzschleimsäure und trocknen Bromdämpfen (HILL, SANGER, *A.* 232, 53). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 173° , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Wasser sofort zersetzt. Liefert mit alkoholischem Natron Tribrombrenzschleimsäure und Tribromfuran.

Dibrombrenzschleimsäure $C_6H_3Br_2O_8$. Aus Brenzschleimsäuretribromid und alkoholischem Kali (TÖNNIES, *B.* 11, 1088) entstehen zwei Dibrombrenzschleimsäuren. *D.* Man trägt pulverisiertes Brenzschleimsäuretribromid in einen bedeutenden Ueberschuss sehr konzentrierter, alkoholischer Natronlösung, unter Abkühlen, ein und filtrirt die gefällten Natriumsalze ab. Der Niederschlag wird in H_2O gelöst und mit HCl gefällt. Die abfiltrirten, freien Säuren löst man in verdünntem (1:30) NH_3 und fällt durch $CaCl_2$ die β -Säure. Das Salz wird aus Wasser umkrystallisirt, dann durch HCl zerlegt und die freie Säure erst aus Wasser und dann aus Benzol umkrystallisirt. Das Filtrat vom Niederschlage des Calciumsalzes der β -Säure fällt man mit HCl und krystallisirt die freie Säure aus Wasser um (HILL, SANGER, *A.* 232, 67).

a. 3,4-, α -($\beta\gamma$ -)Säure $\begin{matrix} CBr : C.CO_2H \\ | \\ CH:CH > O \end{matrix}$. Kleine Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 191

bis 192° (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 14, 177). Sublimirbar. 100 Thle. der wässrigen Lösung hatten bei 20° 0,22 Thle. Säure (HILL, SANGER, *A.* 232, 83). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in CS_2 und Ligroin. Löst sich in Benzol leichter als Monobrompyroschleimsäure (Mono- und Dibrompyroschleimsäure können auch durch Darstellung der Baryumsalze getrennt werden). Sehr beständig: Chromsäurelösung ist ohne Wirkung; rauchende Salpetersäure wirkt langsam ein. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entstehen Mucobromsäure und Dibrommaleinsäure. Wird durch Zinkstaub + NH_3 zu β -Brombrenzschleimsäure reducirt. Trocknes Brom erzeugt, schon in der Kälte, Tribrombrenzschleimsäure. Mit Bromwasser entstehen Tetrabromfuran, das Anhydrid $C_4H_2Br_2O_2$ und Mucobromsäurebromid. Liefert, beim Glühen mit trockenem Kalkhydrat, β -Dibromfuran C_4H_2BrO .

Salze: HILL, SANGER, *A.* 232, 83. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A}$. Flache Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 1,16 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Flache Nadeln (CANZONERI, OLIVERI). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 0,35 Thle. wasserfreies Salz (H., S.). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag (C., O.). Kleine Nadeln (H., S.).

Aethylester $C_7H_6Br_2O_3 = C_2HBr_2O_3.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $67-68^\circ$ (HILL, SANGER, *A.* 232, 85). Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroin, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

Amid $C_6H_3Br_2NO_2 = C_6HBr_2O_2.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester dieser Säure und konzentrirtem, wässrigem Ammoniak bei 100° (HILL, SANGER, *A.* 232, 86). — Feine, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: $195-196^\circ$. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, spurenweise löslich in CS_2 und Ligroin.

b. 3,5-, β -($\beta\delta$ -)Säure $\begin{matrix} CBr:C & CO_2H \\ | & | \\ CH:CBr & > O \end{matrix}$. *D.* Man vermischt Brenzschleimsäure mit 3 Mol.

Brom, erwärmt, bis aller Bromwasserstoff entfernt ist, schüttelt hierauf mit kaltem Wasser und kocht dann mit Wasser. Die freie Säure wird in verd. NH_3 gelöst und durch $BaCl_2$ gefällt (HILL, SANGER, *A.* 232, 73). — Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: $167-168^\circ$. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 0,28 Thle. Säure. Sehr schwer löslich in Ligroin und CS_2 , leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol oder $CHCl_3$. Liefert, beim Erwärmen mit verdünnter HNO_3 , Bromfumarsäure und mit Bromwasser Brommaleinsäuredibromid $C_4HBr_2O_2$. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht Brommaleinsäure. Beim Kochen mit konc. HBr entsteht β -Bromoxycrotonsäureanhydrid $C_4H_3BrO_2$. Liefert, mit Zinkstaub und Ammoniak, β -Brombrenzschleimsäure.

Salze: HILL, SANGER, *A.* 232, 74. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Kurze Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 17° 0,30 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 0,10 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend.

Aethylester $C_7H_9Br_2O_3 = C_5HBr_2O_3 \cdot C_2H_5$. Kleine, flache Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 57—58°; Siedep.: 271—272° (HILL, SANGER, A. 232, 77). Schwer löslich in kaltem Alkohol und CS_2 , leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Bromid $C_5HBr_3O_2 = C_5HBr_2O_2 \cdot Br$. *B.* Bei der Einwirkung von trockenem Brom auf Brenzschleimsäure (HILL, SANGER, A. 232, 78). Man fraktionirt das Produkt im Vakuum. — Kleine Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—46°; Siedep.: 153—155° bei 24 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ oder Benzol, etwas schwerer in Ligroïn. Wird von kaltem Wasser langsam in HBr und Dibrombrenzschleimsäure zerlegt.

Amid $C_5HBr_2O_2 \cdot NH_2$. *B.* Wie das Amid der $\beta\gamma$ -Säure (HILL, SANGER, A. 232, 79). — Lange, seidengänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$ oder siedendem Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Beim Behandeln mit Brom (+ Kalilauge) entsteht das Nitril C_5HBr_2NO .

Nitril $C_5HBr_2NO = C_4HBr_2O \cdot CN$. *B.* Aus dem Amid mit PCl_5 (SAUNDERS, *Am.* 15, 131). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°; Siedep.: 225°.

Brommaleinsäurebromid $C_4HBr_3O_2 = C_2HBr \cdot (COBr)_2$. *B.* Beim Eintragen von etwas über 2 Mol. Brom in β -Dibrombrenzschleimsäure, gelöst in verd. Sodalösung (HILL, SANGER, A. 232, 80; HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 278). $C_5H_2Br_2O_3 + Br_2 + H_2O = C_4HBr_3O_2 + CO_2 + 3HBr$. — Lange, dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°; Siedep.: 124—125° bei 17 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2 , etwas schwerer in kaltem Ligroïn. Mit verd. Kalilauge entsteht Brommaleinsäure. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht α -Bromoxycrotonsäureanhydrid.

Tribrombrenzschleimsäure $C_5HBr_3O_3 = \begin{matrix} CBr : C \cdot CO_2H \\ CBr : CBr > O \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln des

Tetrabromids der δ -Brombrenzschleimsäure mit alkoholischem $NaOH$ (HILL, SANGER, A. 232, 90). Entsteht auch bei der Einwirkung von trockenem Brom auf $\beta\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure (H., S.). — Sehr kleine Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 218—219°. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 19° 0,072 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit mäßig verdünnter Salpetersäure entsteht Dibrommaleinsäure. Auch beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht Dibrommaleinsäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 423). Beim Kochen mit konc. HCl entsteht $\alpha\beta$ -Dibromoxycrotonsäureanhydrid $C_4H_2Br_2O_2$. Liefert, mit wässrigem Brom, Tetrabromfuran C_4Br_4O .

Salze: HILL, SANGER, A. 232, 92. — $Na \cdot \bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $K \cdot \bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 0,56 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba \cdot \bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 0,20 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag \cdot \bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_7H_5Br_3O_3 = C_5Br_2O_3 \cdot C_2H_5$. Rechtwinkelige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (HILL, SANGER, A. 232, 95). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol, schwerer in Ligroïn und in kochendem Alkohol.

Amid $C_5H_2Br_3NO_2 = C_5Br_3O_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester dieser Säure und konzentriertem, wässrigem NH_3 bei 100° (HILL, SANGER, A. 232, 95). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222—223°. Fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn, ziemlich schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in heissem Alkohol.

δ -Chlor- $\beta\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure $C_5HClBr_2O_3 = \begin{matrix} CBr : C \cdot CO_2H \\ CBr : CCl > O \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen des Tetrachlorids des $\beta\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäureesters mit alkoholischem Natron (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 126). — Schmelzp.: 193—194°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol.

$\beta\gamma$ -Dichlor- δ -Brombrenzschleimsäure $C_5HCl_2BrO_3 = \begin{matrix} CCl : C \cdot CO_2H \\ CCl : CBr > O \end{matrix}$. *B.* Aus $\beta\gamma$ -Dichlorbrenzschleimsäure und Brom, in der Kälte (HILL, JACKSON). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 185—186°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Nitrobrenzschleimsäure $C_5H_3NO_6 = C_5H_3(NO_2)_3$. *B.* Beim Behandeln von Dehydroschleimsäure $C_5H_4O_5$ mit Salpeterschwefelsäure (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 51). Bei der Oxydation von Nitrofurfurnitroäthylen $C_4H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH : CH(NO_2)$ mit Chromsäuregemisch (PRIES, *B.* 18, 1363). — *D.* Man erwärmt gelinde ein Gemisch von 1 Thl. Dehydroschleimsäure, 10 Thln. Salpetersäurehydrat und 1 Thl. Vitriolöl. Sobald die

heftige Reaktion beginnt, entfernt man das Feuer und dampft schliesslich im Wasserbade ein. Man löst den Rückstand in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Hellgelbe, rektanguläre Tafeln (aus Wasser); konzentrisch angeordnete Prismen (aus Salpetersäure). Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in CO_2 , NH_3 und Bernsteinsäure. $C_5H_8(NO_2)O_3 + 4H + H_2O = C_4H_6O_4 + CO_2 + NH_3$. — $Ca(C_5H_7NO_5)_2$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ba_2\bar{A}_2 + xH_2O$. Hellgelbe Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb_2\bar{A}_2$. Amorpher Niedererschlag, der leicht metallisches Silber abscheidet.

Aethylester $C_7H_7NO_5 = C_6H_5(NO_2)O_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (KLINCKHARDT). — Seideglänzende, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

β -Chlornitrobrenzschleimsäure $C_5H_7ClNO_5 + H_2O = C_4H_7Cl(NO_2)O.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von β -Chlor- δ -Sulfobrenzschleimsäure mit rauch. Salpetersäure (HILL, HENDRIXSON, *Am.* 15, 148). — Dicke Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Wird bei 75° wasserfrei und schmilzt dann bei 140–141°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

$\beta\gamma$ -Dichlor- δ -Nitrobrenzschleimsäure $C_5H_7Cl_2NO_5 = \frac{CCl:C.CO_2H}{CCl:C(NO_2)} > O$. *B.* Beim

Behandeln von $\beta\gamma$ -Dichlorbrenzschleimsäure mit Salpetersäure (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 126). — Flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 189–190°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Benzol.

β -Brom- δ -Nitrobrenzschleimsäure $C_5H_7BrNO_5 + H_2O = \frac{CBr : C.CO_2H}{CH : C(NO_2)} > O + H_2O$.

B. Beim Eintragen von 1 Thl. β -Brom- δ -Sulfobrenzschleimsäure in 3 Thle. rauchender Salpetersäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 385). — Lange Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 159–160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Benzol, reichlich in heissem Wasser.

$\beta\gamma$ -Dibrom- δ -Nitrobrenzschleimsäure $C_5H_7Br_2NO_5 = \frac{CBr : C.CO_2H}{CBr : C(NO_2)} > O$. *B.* Beim

Eintragen von $\beta\gamma$ -Dibrom- δ -Sulfobrenzschleimsäure in rauchende Salpetersäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 390). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 204–205°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol, Aether und Benzol.

Thiobrenzschleimsäureamid $C_5H_7NSO = C_4H_7O.CS.NH_2$. *B.* Man leitet trocknes H_2S in eine Lösung von (1 Thl.) Brenzschleimsäurenitril in (1 Thl.) Alkohol + (2 Thle.) Aether ein (DOUGLAS, *B.* 25, 1314). — Krystalle. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Sulfobrenzschleimsäure $C_5H_4SO_6 = CO_2H.C_4H_3O.SO_3H$. a. β -Säure SO_3H . $C : C.CO_2H$
 $CH : CH > O$. *B.* Beim Behandeln von δ -Brombrenzschleim- β -Sulfonsäure mit Zinkstaub

und NH_3 (HILL, PALMER, *Am.* 10, 418). — $K_2.C_5H_7SO_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange Prismen, äusserst löslich in Wasser. — $Ca_2\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar. — $Ba(C_5H_7SO_6)_2 + 3H_2O$. Kleine, schiefe Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba_2.C_5H_7SO_6 + 3H_2O$. Tafeln. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in kleinen Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 21° 1,91% wasserfreies Salz.

b. δ -Säure $\frac{CH : C.CO_2H}{CH : C.SO_3H} > O$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Brenzschleimsäure in

3 Thle. kalte, rauchende Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,95) (HILL, PALMER, *Am.* 10, 373; vgl. SCHWANERT, *A.* 116, 286). Durch Behandeln von Dibromsulfobrenzschleimsäure mit Zinkstaub und NH_3 (HILL, PALMER). — Zerfielische Prismen. Beim Eintragen von Brom in die wässrige Lösung des Baryumsalzes entstehen $BaSO_4$ und Fumarsäure. Trocknes Brom wirkt auf freie Sulfobrenzschleimsäure erst bei 100° ein und erzeugt Dibrombernsteinsäure, neben etwas Mucobromsäurebromid. Bei längerem Kochen mit verd. HNO_3 entstehen Fumarsäure und etwas Oxalsäure. Conc. Salpetersäure erzeugt Nitrobrenzschleimsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Salze: HILL, PALMER. — $Na_2.C_5H_7SO_6 + H_2O$. Lange Prismen. — $Na_2.C_5H_7SO_6 + 5H_2O$. Lange Nadeln. Äusserst löslich in Wasser. — $K_2.C_5H_7SO_6$. Große Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2.C_5H_7SO_6 + 4H_2O$. Lange Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca_2.C_5H_7SO_6 + 3H_2O$. Flache Prismen. — $Ba(C_5H_7SO_6)_2 + 4H_2O$ und $6H_2O$. Krystallisirt aus concentrirten Lösungen mit $6H_2O$ in Prismen, aus verdünnteren

Lösungen mit 4H₂O in Tafeln. — Ba.C₅H₂SO₆ + 4H₂O. Flache Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 21° 3,4% wasserfreies Salz. — Pb.C₅H₂SO₆ + 2H₂O. Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser. — Ag₂.C₅H₂SO₆. Kurze, dicke Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid C₆H₆N₂SO₄ = NH₂.SO₂.C₄H₂O.CO.NH₂. Lange, flache Prismen (aus Wasser) Schmelzp.: 213° (HILL, PALMER, *Am.* 10, 378). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Sulfochlorbrenzschleimsäure C₆H₄ClSO₆ = SO₂H.C₄HClO.CO₂H. a. δ-Sulfo-β-Chlorbrenzschleimsäure. B. Aus β-Chlorbrenzschleimsäure und rauch. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,95) (HILL, HENDRIXSON, *Am.* 15, 145). — Sehr zerfließliche Nadeln. Bromwasser oxydirt zu H₂SO₄ und Chlorfumarsäure (?). Rauchende Salpetersäure erzeugt Chlornitrobrenzschleimsäure. — K₂.C₆HClSO₆ + H₂O. Prismen, leicht löslich in Wasser. — Ba.Ä + 4H₂O. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 20° 1,87% wasserfreies Salz. — Pb.Ä + 4H₂O. Dicke Prismen.

b. β-Sulfo-δ-Chlorbrenzschleimsäure. B. Bei 10—12stündigem Stehen von 1 Thl. δ-Chlorbrenzschleimsäure mit 4 Thln. Schwefelsäure (1,95) (HILL, HENDRIXSON, *Am.* 15, 151). — Nicht zerfließliche Nadeln. Geht, durch Reduktion, in β-Sulfo-brenzschleimsäure über. Wird von (1 Mol.) Bromwasser zu 2,5-Chlorbromfuran-β-Sulfonsäure C₄H₂ClBrSO₄ oxydirt. — K₂.C₆HClSO₆. Lange Nadeln. — Ca.Ä + 2H₂O. Prismen. — Ba.Ä + 5H₂O. Große Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei 18° 1,7% wasserfreies Salz. — Ba(C₆H₂ClSO₆)₂ + 4H₂O. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 20° 7,23% wasserfreies Salz. — Pb.C₆HClSO₆ + H₂O. Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Sulfodichlorbrenzschleimsäure C₆H₂Cl₂SO₆ = CO₂H.C₄Cl₂O.SO₂H. a. x-Säure. B. Bei 1½ tägigen Stehen eines, unter guter Kühlung bereiteten, Gemisches aus 1 Thl. x-Dichlorbrenzschleimsäure und 4 Thln. rauchender Schwefelsäure (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 116). — Ba(C₆HCl₂SO₆)₂. Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser. — Ba.C₆Cl₂SO₆ + 2H₂O. Prismen.

b. δ-Sulfo-βγ-Dichlorbrenzschleimsäure. B. Aus βγ-Dichlorbrenzschleimsäure und rauch. H₂SO₄ (spec. Gew. = 1,95) (HILL, HENDRIXSON, *Am.* 15, 149). — Sehr zerfließliche Nadeln. Bromwasser oxydirt zu H₂SO₄ und Dichlormaleinsäure. — K₂.C₆Cl₂SO₆ + H₂O. Nadeln. — Ba.Ä + 5H₂O. Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei 18° 9,98% wasserfreies Salz. — Pb.Ä + 3H₂O. Feine Nadeln.

Sulfobrombrenzschleimsäure C₆H₃BrSO₆.

a. Br(3)-SO₃H(5)-Säure $\begin{matrix} \text{CBr} : \text{C} = \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} : \text{C}(\text{SO}_3\text{H}) > \text{O} \end{matrix}$. B. Aus β-Brombrenzschleimsäure und rauchender Schwefelsäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 381). — Zerfließliche Nadeln. Liefert, mit Zinkstaub und NH₃, δ-Sulfobrenzschleimsäure. Beim Eintragen von Brom in die wässrige Lösung des Baryumsalzes wird Bromfumarsäure (Schmelzp.: 176°) gebildet. Rauchende Salpetersäure wandelt die freie Säure in Bromnitrobrenzschleimsäure um.

Salze: HILL, PALMER. — K₂.C₆HBrSO₆ + 1½H₂O (?). Kleine, sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — Ca.C₆HBrSO₆ + 6H₂O. Lange Nadeln. — Ba.C₆HBrSO₆ + 4H₂O. Flache Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 21° 1,47% wasserfreies Salz. — Pb.C₆HBrSO₆ + 4H₂O. Flache Prismen oder Nadeln.

b. Br(5)-SO₃H(3)-Säure (?), β-Sulfo-δ-Brombrenzschleimsäure $\begin{matrix} \text{SO}_3\text{H.C} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CH} : \text{CBr} \end{matrix} > \text{O} (?)$. B. Aus δ-Brombrenzschleimsäure und rauchender Schwefelsäure

(HILL, PALMER, *Am.* 10, 409). — Zerfließliche schiefe Prismen oder Tafeln. Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässrige Lösung des Baryumsalzes entstehen CO₂, BaBr₂ und dibromfuransulfonsaures Baryum; mit überschüssigem Brom entsteht Sulfofumarsäure. Auch Salpetersäure oxydirt zu Sulfofumarsäure. Wird von Zinkstaub und NH₃ zu β-Sulfobrenzschleimsäure reducirt. — K₂.C₆HBrSO₆. Dicke, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ca.Ä + 2H₂O. Schiefe Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Ba(C₆H₂BrSO₆)₂ + 4H₂O. Wird durch Auflösen des neutralen Salzes in verdünnter Salzsäure erhalten. Große Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.C₆HBrSO₆ + 5H₂O. Sechseckige Prismen. Schwer löslich in Wasser. — Pb.Ä + 1½H₂O. Mäßig löslich in Wasser. — Ag₂.Ä + 2H₂O. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Sulfo-βγ-Dibrombrenzschleimsäure C₆H₂Br₂SO₆ = $\begin{matrix} \text{CBr} : \text{C} > \text{O} \text{ CO}_2\text{H} \\ \text{CBr} : \text{C} > \text{O} \text{ SO}_3\text{H} \end{matrix}$. B. Aus βγ-Dibrombrenzschleimsäure und rauchender Schwefelsäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 386). — Breite, flache Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Rauchende Salpetersäure erzeugt Dibromnitrobrenzschleimsäure und Dibromdinitrofuran. Wird von

Zinkstaub und NH_3 in δ -Sulfobrenzschleimsäure umgewandelt. Beim Eintragen von Brom in die wässrige Lösung des Baryumsalzes entstehen $BaSO_4$ und Dibrommaleinsäure.

Salze: HILL, PALMER. — $K_2C_6Br_2SO_6 + H_2O$. Flache Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.A + 5H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei 20° 4,16% wasserfreies Salz. — $Pb.A + 4H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ag_2.A$. Breite, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

CH. CH

2. 2,5-Methylbrenzschleimsäure $C_6H_6O_8 = CH_3.C\ddot{O}.C\ddot{O}.CO_2H$. *B.* Beim Aufkochen von 10 g Methylfurfuröl mit 50 g gewaschenem Ag_2O und 800 ccm Wasser (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 167). Man übersättigt mit Soda, engt die filtrirte Lösung ein und fällt durch HCl. — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $108-109^\circ$. Sublimirt leicht. Außerst löslich in heißem Wasser; bei 20° hält die wässrige Lösung 1,89% Säure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol, fast unlöslich in CS_2 . Wird von Bromwasser zu Acetylakrylsäure $C_5H_6O_8$ oxydirt. Die mit wenig Isatin versetzte Lösung in Vitriolöl färbt sich, beim Erwärmen, chromgrün (BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 125). — Na.A. Nadeln (aus Alkohol). — K.A. Kurze Prismen. — $Ca.A_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Bei $20,2^\circ$ hält die wässrige Lösung 12,7% wasserfreies Salz. — $Ba.A_2$. Kleine Oktaëder. Die wässrige Lösung hält bei $19,6^\circ$ 22,6% wasserfreies Salz. — $Ag.A$. Niederschlag; Nadeln (aus heißem Wasser).

Aethylester $C_8H_{10}O_8 = C_6H_5O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: $213-214^\circ$ (HILL, JENNINGS).

Amid $C_6H_7NO_2 = C_6H_5O_2.NH_2$. Lange Prismen. Schmelzp.: 131° (H., J.). Leicht löslich in Alkohol.

Brommethylbrenzschleimsäure $C_6H_5BrO_3$. *B.* Man tröpfelt (3 At.) Brom in die Lösung von (1 Thl.) Methylbrenzschleimsäure in 1,5 Thln. Eisessig, bei höchstens 17° (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 176). — Nadeln. Schmelzp.: $150-151^\circ$. Die wässrige Lösung hält bei $21,4^\circ$ 0,28% Säure. Schwer löslich in CS_2 und Ligroin. Wird von Bromwasser zu Bromacetylakrylsäure oxydirt. — K.A. Nadeln. — $Ca.A_2 + 3H_2O$. Nadelchen. Die wässrige Lösung hält bei 20° 0,41% wasserfreies Salz. — $Ba.A_2 + 4H_2O$. Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei $20,2^\circ$ 0,59% wasserfreies Salz. — $Ag.A$. Nadeln (aus heißem Wasser).

Dibrommethylbrenzschleimsäure $C_6H_4Br_2O_3$. *B.* Man setzt (über Nacht) (1 Thl.) Methylbrenzschleimsäure den Dämpfen von (3 Thln.) Brom aus (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 182). — Tafeln (aus Toluol). Schmilzt bei 175° , unter Zersetzung. Unlöslich in CS_2 und Ligroin. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Bromoxymethylbrenzschleimsäure.

Tetrabromid $C_6H_6O_3Br_4$. *B.* Durch Eintröpfeln von Brom, gelöst in $CHCl_3$, in eine im Kältegemisch befindliche Lösung von 1 Thl. Methylbrenzschleimsäure in 5 Thln. $CHCl_3$ (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 184). — Flache Nadeln. Schmilzt gegen 95° , unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in CS_2 und Ligroin. Natriumacetat, gelöst in Eisessig, erzeugt Brommethylbrenzschleimsäure.

Bromid $C_6H_3Br_3O_3 = CH_3.C_4Br_2O.COBr$. *B.* Aus (1 Mol.) Methylbrenzschleimsäurechlorid und (etwas mehr als 2 At.) Brom bei 145° , am Lichte (HILL, SAWYER, *B.* 27, 1569). — Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 102° . Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und CS_2 . Beim Kochen mit Wasser entsteht δ -Aldehydobrenzschleimsäure $C_6H_4O_4$.

Sulfomethylbrenzschleimsäure $C_6H_5SO_6 = SO_3H.C_4H(CH_3)O.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Methylbrenzschleimsäure in 3 Thln. kaltgehaltene, rauch. Schwefelsäure (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 174). — $Ba.C_6H_4SO_6 + 5H_2O$. Lange Nadeln.

3. Säuren $C_7H_8O_3$.

1. **2,5-Dimethylfuranmethylsäure, Uvinsäure, Pyrotritorsäure, $\alpha\alpha_1$ -Dimethylfuran-carbonsäure** $\begin{matrix} CO_2H.C-CH \\ | \\ CH_3.C\ddot{O}.C\ddot{O}.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Weinsäure, namentlich wenn dieselbe schnell geleitet wird, neben Brenztraubensäure (WISLICENUS, STADTNIKI, *A.* 146, 306). Bei 6stündigem Kochen von Brenztraubensäure mit Barytwasser (BÖTTINGER, *A.* 172, 241). Beim Erkalten krystallisirt die meiste Uvinsäure aus. Mehr Uvinsäure entsteht beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Carbopyrotritorsäure (HARROW) und Methronsäure (FITTO, EYNERN, *A.* 250, 189) zerfallen, beim Erhitzen, in CO_2 und Pyrotritorsäure. $C_8H_8O_5 = CO_2 + C_7H_8O_3$. Der Aethylester entsteht beim Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit verd. Schwefelsäure (HARROW, *A.* 201, 145). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_2H_5(OH) + C_7H_7O_8.C_2H_5 + CO_2$. Der Aethylester entsteht bei kurzem Erwärmen von Acetonacet-

essigester mit rauchender Salzsäure (PAAL, *B.* 17, 2765). $C_7H_9O_4 \cdot C_2H_5 = C_7H_7O_3 \cdot C_2H_5 + H_2O$. Der Aethylester entsteht beim Destilliren des Silbersalzes des Carbopyrotritorsäure-Monoäthylesters (KNORR, CAVALLO, *B.* 22, 154). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Brenztraubensäure mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 140° , gießt das Produkt in Wasser und kocht die Flüssigkeit so lange mit Soda, bis alles Oel verschwunden ist. Auf Zusatz von H_2SO_4 wird jetzt Uvinsäure gefällt (BÖTTINGER, *B.* 13, 1969). — Krystallisirt (aus heißem Wasser) in Nadeln, aus Aether in kurzen, dicken Säulen. Schmelzp.: 135° (HARROW). Mit Wasserdämpfen flüchtig; sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Löslich in 400 Thln. siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Bei der Destillation von Pyrotritorsäure entstehen α -Dimethylfuran C_6H_8O und Uvinon $C_{14}H_{12}O_4$. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 160° , Acetonylacetone $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure, von verdünnter Salpetersäure zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali nicht verändert (BÖTTINGER, *A.* 208, 127). PCl_5 giebt, bei 100° , ein Chlorid, das mit Wasser in HCl und Uvinsäure zrsfällt; bei 160 – 170° entsteht ein Körper $C_7H_9Cl_2O_2$. Erwärmt man etwas Pyrotritorsäure mit 2 Tropfen rauchender Salpetersäure und fügt dann 6 Tropfen conc. Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine kirschrothe Färbung (HARROW). Liefert mit Brom ein Tetra- und ein Pentabromderivat (BÖTTINGER, *B.* 17, 317).

Salze: BÖTTINGER, *A.* 172, 243; FITTIG, EYERN, *A.* 250, 191; FITTIG, FEIST, *A.* 250, 192. — $Na_2C_7H_7O_3 + 2H_2O$ (H.). — $Ca(C_7H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus kaltem Wasser). Krystallisirt, aus heißer Lösung, mit $4H_2O$ in Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (*B.*, *A.* 247, 255). — $Ba(C_7H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Fettglänzende Blätter (*B.*, *A.* 247, 255). Platte Nadeln (aus heißem Wasser (F., F.)). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_7H_7O_3)_2 + 8H_2O$ (charakteristisch). Drusen, in kaltem Wasser leichter löslich als in siedendem. — $Ag \cdot C_7H_7O_3$. Dicker Niederschlag; geht, beim Umkrystallisiren, in kleine Prismen über.

Methylester $C_8H_{10}O_3 = C_7H_7O_3 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation des Silbersalzes des Carbopyrotritorsäure-Monomethylesters (KNORR, CAVALLO, *B.* 22, 156). — Siedep.: 198° (i. D.).

Aethylester $C_9H_{12}O_3 = C_7H_7O_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J . Aus Diacetsuccinsäureester (H.). — Anisähnlich riechendes Oel. Siedep.: 208 – 209° (HARROW). Siedep.: 214° (i. D.) (KNORR, CAVALLO). Brechungsvermögen: *J. pr.* [2] 50, 142. Schwerer als Wasser.

Verbindung $C_7H_6Cl_2O_3$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$ –2stündigem Erhitzen auf 160 – 170° von 1 Thl. Pyrotritorsäure mit 4 Thln. PCl_5 und 2 Thln. $POCl_3$ (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1082). Man gießt das Produkt in Eiswasser und extrahirt, durch Aether, die Verbindung $C_7H_6Cl_2O_3$. — Gelbes, stechend riechendes Oel. Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Mischt sich mit Lösungsmitteln, ausser mit Wasser. Wandelt sich, an feuchter Luft, in Pyrotritorsäure um. Unlöslich in kalter Natronlauge; löst sich darin, beim Kochen, unter völliger Zersetzung. Beim Behandeln mit Alkohol, KJ und Kupferpulver (oder Ag) entsteht Pyrotritorsäureester.

Tetrabrompyrotritorsäure $C_7H_4Br_4O_3$. *B.* Man setzt Pyrotritorsäure, in dünnen Schichten, 24 Stunden lang bei 15° der Einwirkung von Bromdämpfen aus (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1078). Man krystallisirt die Substanz, bei gewöhnlicher Temperatur, erst aus Eisessig und dann aus $CHCl_3 + Ligroin$ um. — Lange, glänzende Nadeln oder Spieße (aus $CHCl_3 + Ligroin$), die an der Luft, unter Verlust von $CHCl_3$, matt werden. Bei mehrtägigem Stehen in der Mutterlauge wandeln sie sich in grobe, rhomboëderartige, chloroformfreie Krystalle um. Krystallisirt (aus Benzol) in benzolhaltigen, kleinen Prismen. Schmelzp.: 161 – 162° . Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Aceton und Benzol. Nimmt direkt 4 At. Brom auf. Wird durch Natriumamalgam und Essigsäure in Pyrotritorsäure zurückverwandelt. Sehr unbeständig gegen Basen; verliert, beim Lösen in Soda, alles Brom als NaBr. Ebenso wirken NH_3O und Phenylhydrazin. Liefert mit Alkohol und HCl keinen Ester.

Tetrabromid $C_7H_4Br_4O_3$. *B.* Beim Eintragen von Tetrabrompyrotritorsäure in Brom (DIETRICH, PAAL). Man presst die gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit wenig $CHCl_3$ und Eisessig und krystallisirt aus ligroinhaltigem Benzol um. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 179 – 180° . Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in heißem Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 , leicht in Eisessig. Wird von Natriumamalgam (und Essigsäure) in Pyrotritorsäure zurückverwandelt.

Pentabrompyrotritorsäure $C_7H_3Br_5O_3$. *B.* Aus Tetrabrompyrotritorsäure und Brom, bei 100° (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1082). — Glänzende Blättchen (aus verd. Essig-

säure). Erweicht bei 190° und schmilzt bei 197°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, außer in Wasser und Ligroin.

Uvinon $C_{14}H_{12}O_4$. *B.* Bei der Destillation von Carbopyrotitarsäure $C_8H_8O_5$ oder von Pyrotitarsäure (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1086). Man wäscht das Destillat mit verd. Natronlauge, kocht das Ungelöste mit wenig konc. Natronlauge und krystallisiert es aus Eisessig um. — Zolllange, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 247,5°. Sublimiert in feinen, gelben Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Benzol, etwas leichter in heissem Eisessig.

Oktochromuvinon $C_{14}H_4Br_8O_4$. *B.* Aus Uvinon und überschüssigem Brom, bei 100° (DIETRICH, PAAL). — Große, rothgelbe Prismen. Schwer löslich in Lösungsmitteln. Verkohlt beim Erhitzen unter Entwicklung von Brom und HBr.

2. **Furanpropylsäure, Furfurpropionsäure** $C_4H_6O.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$ und Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 10, 357). Beim Destilliren von Furfurylmalonsäure $C_7H_8O.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (MARCKWALD, *B.* 21, 1083). — Krystallinisch; Schmelzp.: 50—51°. Siedep.: 229° (MARCKWALD, *B.* 20, 2812). Färbt sich mit Salzsäure gelb; löslich in Wasser und Aether. Geht, beim Behandeln mit Brom und dann mit Silberoxyd, in Furonsäure $C_7H_8O_5$ über.

Amid $C_7H_9NO_2 = C_7H_8O.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von furfurpropionsäurem Ammoniak, im Rohr, auf 220° (MARCKWALD, *B.* 20, 2812). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroin, in Nadeln gefällt. Schmelzp.: 98°. Siedet fast unzersetzt bei 270°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Bromfurfurdibrompropionsäure $C_7H_5Br_3O_3 = \begin{matrix} \text{CH:CHBr.CHBr.CO}_2\text{H} \\ \text{CH:CBr.O} \end{matrix}$. *B.* Man

gießt (2 Mol.) trocknes Brom in die Lösung von 1 Thl. Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$ in 10 Thln. CS_2 und erwärmt einige Zeit (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* 12, 316). — Flache, schiefe Prismen (aus Benzol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2 und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, in der Wärme, in HBr und Bromfurfurbromakrylsäure $C_7H_5Br_3O_3$. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in CO_2 und Bromfurfurbromäthylen $C_6H_4Br_2O$.

3. **α -Methylfuran- α -Aethylsäure, Sylvanessigsäure** $\begin{matrix} CH_3.C.O.C.CH_2.CO_2H \\ \text{CH-CH} \end{matrix}$.

B. Beim Erhitzen von Sylvanarbonessigsäure $C_8H_8O_5$ über den Schmelzpunkt (POLONOWSKY, *A.* 246, 14). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135° (FITTIG, HANTZSCH, *B.* 21, 3189). Sublimiert oberhalb 100° unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Wird durch konc. Salpetersäure zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Unverändert löslich in Vitriolöl. Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. — $Ba(C_2H_7O_3)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. — $Ag.\dot{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag.

4. **2,4- $\alpha\beta$ -Dimethylfuran- β -Carbonsäure** (3) $O \begin{matrix} \text{CH=C.CH}_3 \\ \text{C(CH}_3\text{):C.CO}_2\text{H} \end{matrix}$. *B.* Man versetzt 10 g Isodehydracetsäure $C_8H_8O_4$ mit 10 g Brom und 50 g Wasser und destillirt das abgesaugte Produkt im Dampfstrom (FEIST, *B.* 26, 755). — Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 122°. Elektrische Leitfähigkeit: MOLATI, *B.* 26, 756. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Dämpfe färben einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn blassgrün.

4. **Methyluvinsäure** $C_8H_{10}O_3 = C_7H_8O.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Methylmethronsäure auf 240—250° (FITTIG, DIETZEL, *A.* 250, 205). $C_8H_{10}O_3 = C_8H_{10}O_3 + CO_2$. — Nadeln (aus Wasser) oder Prismen. Schmelzp.: 98°. Sublimiert von 100° an. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt, bei der Destillation, theilweise in CO_2 und Dimethylketopenten $C_7H_{10}O$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Wird durch heiße, verd. Mineralsäuren verändert. Beim Kochen mit konc. Kalilauge entsteht Essigsäure. — $Ca.(C_8H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Tafeln. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.\dot{A}_2 + 4H_2O$. Hemimorphe, rhombische (LINCK, *A.* 250, 207) Prismen oder Tafeln. Verliert bei 80° das Krystallwasser und färbt sich orange. — $Ag.\dot{A}$. Flockiger Niederschlag. Kleine Prismen (aus heissem Wasser).

Aethylester $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_8O_3.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 218—219° (FITTIG, DIETZEL). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

5. **Furfurvaleriansäure** $C_9H_8O_3 = C_7H_6O.C_2H_5.CO_2H$. *B.* Aus Furfurangelikasäure mit Natriumamalgam (BAEYER, TÖNNIES, *B.* 10, 1364). — Oel. Geht, beim Behandeln mit Brom und Ag_2O , in Butyrfuronsäure $C_8H_{12}O_6$ über.

D. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Diese Säuren entstehen durch Erhitzen von Furfurol mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. $C_5H_4O_2 + Na.C_2H_3O_2 = Na.C_7H_5O_3 + H_2O$. Sie sind isomer mit den Oxyssäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ der aromatischen Reihe. Ihre Bildungsweise entspricht vollständig jener der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n}O$, den Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ u. s. w.

I. Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$. a. Stabile Form $C_4H_3O.C.H$ $H.C.CO_2H$ B. Man kocht

8 Stunden lang 1 Thl. Furfurol mit 2 Thln. Natriumacetat und 7 Thln. Essigsäureanhydrid (BAEYER, *B.* 10, 357). Furfurakrylsäure $C_5H_9NO_4$ zerfällt, beim Kochen mit starkem Barytwasser, in Glycin und Furfurakrylsäure (JAFFÉ, COHN, *B.* 20, 2315). Entsteht, neben Allofurfurakrylsäure, bei 3 Minuten langem Kochen von 10 g Furfuralonsäure C_4H_5O . $CH:C(CO_2H)_2$ mit 16 g Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *B.* 27, 286; vgl. MARCKWALD, *B.* 21, 1081). Die mit 0,06 g Jod versetzte Lösung von 0,8 g Allo-Furfurakrylsäure in 10 ccm Benzol scheidet, an der Sonne, rasch die stabile Säure aus (LIEBERMANN, 28, 1444). — *D.* Man erhitzt 10 Stunden lang auf 160—170° 2 Thle. Furfurol mit 3 Thln. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid (MARCKWALD, *B.* 20, 2812; GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* 12, 314). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141°. Siedet, bei raschem Erhitzen, bei 255—265°, in kleiner Menge unzersetzt (L.). Bei der Destillation größerer Mengen entsteht Furfuräthylen $C_4H_3O.CH:CH_2$. Siedep.: 286° (M.). Leicht und schon mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 500 Thln. kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich bei 19° in 77 Thln. Benzol (L.). Sehr schwer löslich in CS_2 und Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Aether. 100 Thle. der Lösung in Benzol halten bei 19° 1,1 Thl. (LIEBERMANN, *B.* 28, 132). Molek. Verbrennungswärme = 757,3 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen 100 k = 0,003 25 (STOHMANN, *B.* 28, 134). Zerfällt, beim Schmelzen mit KOH, in Essigsäure und Brenzschleimsäure. Beim Behandeln mit Alkohol und HCl entsteht der Diäthylester der Propionondicarbonensäure $C_7H_{10}O_6$. Trockenos Brom erzeugt Bromfurfuridibrompropionsäure $C_7H_5Br_3O_3$. Wird von konc. Salzsäure mit grüner Farbe gelöst. Mit Natriumamalgam entsteht (in wässriger Lösung) Furfurpropionsäure $C_7H_8O_3$. — Ag.Ä. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (J., C.). — Das Baryumsalz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

b. Allo-Furfurakrylsäure $C_4H_3O.C.H$
 $CO_2H.C.H$ B. Siehe Furfurakrylsäure (LIEBERMANN, *B.* 27, 287). Man reinigt die Säure durch Krystallisation ihres Piperidinsalzes aus Benzol (LIEBERMANN, *B.* 28, 131). — Glasglänzende, monokline (Fock, *B.* 28, 1443) Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 103°. 100 Thle. der Lösung in Benzol halten bei 19° 6 Thle. Beim Sieden entstehen Furfuräthylen und Furfurakrylsäure. Wandelt sich, in Benzol gelöst und mit wenig Jod versetzt, an der Sonne rasch in die stabile Form um.

Methylester $C_8H_8O_3 = C_7H_7O_3.CH_3$. Rhombische Krystalle; Schmelzp.: 27°; Siedepunkt: 227—228° bei 774 mm; 112° bei 15 mm (GIBSON, KAHNWEILER).

Aethylester $C_9H_{10}O_3 = C_7H_5O_3.C_2H_5$. B. Bei 4stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad von 4 Thln. Furfurpropionsäure mit 4 Thln. Alkohol und 1 Thl. Vitriolöl (MARCKWALD, *B.* 21, 1404). — *D.* Man versetzt (6 Mol.) auf 0° gekühlten Essigester mit (1 Atom) Natrium und dann tropfenweise mit (1 Mol.) Furfurol. Sobald alles gelöst ist, lässt man die Lösung einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, fügt dann (1 Mol.) Essigsäure und hierauf Wasser hinzu (CLAISEN, *B.* 24, 144). — Flüssig. Siedep.: 228 bis 230° (M.); 233—235° (Cl.).

Amid $C_7H_7NO_2 = C_7H_5O_2.NH_2$. Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 168—169° (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* 12, 315). Wenig löslich in kaltem Wasser.

Furfurakrylsäure, Furfurakrylglycin $C_5H_9NO_4 = C_4H_3O.CH:CH.CO.NH.CH_2$. CO_2H . B. Tritt im Harne von, mit Brot und Milch gefütterten, Hunden auf, denen eine 7procentige Furfurolösung subcutan injicirt wird (JAFFÉ, COHN, *B.* 20, 2315). Erscheint auch im Harne von Kaninchen, denen furfurakrylsaures Natrium subcutan injicirt wird (J., C.). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 208° und schmilzt bei 213—215°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Löst sich in Salzsäure mit dunkelgrüner Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit starkem Barytwasser, in Glycin und Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$. — Ag.Ä. Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

α-Chlorfurfurakrylsäure $C_7H_5ClO_3 = C_4H_3O.CH:CCl.CO_2H$. B. Bei mehrtägigem Erhitzen des entsprechenden Aldehyds mit Ag_2O (MEHNE, *B.* 21, 426). — Krystallbüschel

(aus Wasser). Schmelzp.: 142° . Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Bromfurfurakrylsäure $C_7H_5BrO_3 = \begin{matrix} CH:C-C_2H_2.CO_2H \\ | \\ CH:CBRO \end{matrix}$. B. Beim Eintragen von

Zinkstaub in eine alkoholische Lösung von Bromfurfurdibrompropionsäure $C_7H_5Br_2O_3$ (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* 12, 319). — Lange Prismen. Schmelzp.: $176-177^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. — Na.Ä. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_9H_9BrO_3 = C_7H_4BrO_3.C_2H_5$. Große, flache Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42° . Siedep.: $151-152^\circ$ bei 14 mm (GIBSON, KAHNWEILER). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Bromfurfurbromakrylsäure $C_7H_4Br_2O_3 = \begin{matrix} CH:C-CH:CBRO.CO_2H \\ | \\ CH:CBRO \end{matrix}$. B. Beim Er-

hitzen von Bromfurfurdibrompropionsäure auf 130° (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* 12, 323). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $178-179^\circ$. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und CS_2 , reichlich löslich in Alkohol und Aether. — K.Ä. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schuppen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_9H_9BrO_3 = C_7H_3BrO_3.C_2H_5$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55 bis 56° (G., K.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Furfurcyanakrylsäure $C_8H_5NO_3 = C_4H_3O.CH:C(CN).CO_2H$. B. Der Aethylester entsteht bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 160° von (1 Mol.) Furfurol mit (1 Mol.) Cyanessigester und etwas Natrium, gelöst in wenig Alkohol (HEUCK, *B.* 27, 2625; BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 16). Bei $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen des Amids (1 Thl.) der Säure mit (8 Thln.) Schwefelsäure (1 Thl. $H_2SO_4 + 3$ Thle. Wasser) (HEUCK, *B.* 28, 2254). — Glänzende, goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 218° . Leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung $C_{10}H_7NO_4$.

Aethylester $C_{10}H_9NO_3 = C_8H_4NO_3.C_2H_5$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 94° (HEUCK). Siedet bei $295-300^\circ$ unter theilweiser Zersetzung (HEUCK, *B.* 27, 2625). Färbt sich, mit wenig alkoholischem Kali, intensiv blau.

Acetylderivat $C_{10}H_7NO_4 = C_8H_4NO_3.C_2H_3O$. B. Bei 20 Minuten langem Kochen von Furfurcyanakrylsäure mit Essigsäureanhydrid (HEUCK, *B.* 27, 2626). — Nadeln (aus $CHCl_3 +$ Ligroïn). Schmilzt bei 87° , wird bei $90-95^\circ$ fest und schmilzt dann wieder bei 160° . Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$.

Chlorid $C_8H_4ClNO_3 = C_4H_3O.CH:C(CN).COCl$. B. Beim Auflösen von (5 g) α -Cyan- β -Furfurakrylsäure und (6,5 g) PCl_5 in 30 g Benzol (HEUCK, *B.* 28, 2254). — Feine, gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79° . Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und heißem Ligroïn.

Amid $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4NO_2.NH_2$. B. Man erhitzt (5 g) Furfurol mit (4,5 g) Cyanacetamid bis zum Aufkochen und versetzt, nach dem Abkühlen, mit 0,01 g Natrium, gelöst in 12 cem absol. Alkohol (HEUCK, *B.* 28, 2252). Aus dem Chlorid der Säure und NH_3 (H.). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 156° . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Furalmalonitril. Geht, beim Erwärmen mit Kalilauge, in eine isomere Verbindung $C_8H_6N_2O_2$ über.

Isomere Verbindung $C_8H_6N_2O_2$. B. Bei kurzem Erwärmen von (1 Mol.) Furfurcyanakrylsäureamid mit (1 Mol.) Kalilauge auf 55° (HEUCK, *B.* 28, 2255). Man fällt durch Schwefelsäure. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150° . Leicht löslich in verd. Alkalien. Liefert, beim Erwärmen mit H_2SO_4 (von 35 %), Furfurol. Wandelt sich, beim Erhitzen auf 160° , in Furfurcyanakrylsäureamid um.

Furfur- β -Brom- α -Cyanakrylsäure $C_8H_4BrNO_3 = C_4H_3O.CBr:C(CN).CO_2H$. Aethylester $C_{10}H_9BrNO_3 = C_8H_3BrNO_3.C_2H_5$. B. Aus (1 Mol.) Furfur- α -Cyanakrylsäureester und (2 Mol.) Brom, gelöst in Eisessig (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 18). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° .

Nitrofurfurcyanakrylsäure $C_8H_4N_2O_5 = C_4H_2(NO_2)O.CH:C(CN).CO_2H$. B. Beim Eintragen, unter Kühlung, von Furfurcyanakrylsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (HEUCK, *B.* 38, 2257). — Krystalle. Schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. — $Ag.C_8H_3N_2O_5$. Eigelber Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_8N_2O_5 = C_8H_8N_2O_5 \cdot C_2H_5$. *D.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 4 g Furfurcyanakrylsäureester in 15 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) (HEUCK). — Glänzende, gelbe Blättchen (aus verd. Eisessig). Schmilzt bei 153° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig.

2. Säuren $C_8H_8O_3$.

1. **Furanbutenylsäure, Furfurquartenylsäure** $C_4H_5O \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des zugehörigen Aldehyds mit Ag_2O (SCHMIDT, *B.* 14, 575). — Glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). Sublimiert in feinen Nadeln. Schmelzpt.: 107° . Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe.

2. **Methylfuranpropenylsäure, Methylfurfuramylsäure** $CH_3 \cdot C_4H_5O \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Methylfurfurol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 22, 87). — Nadeln. Schmelzpt.: 157° .

3. **Furfurangelikasäure** $C_9H_{10}O_3 = C_4H_5O \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei zwölfstündigem, allmählichem Erwärmen eines Gemenges von Furfurol, Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid von 100 bis auf 180° (BAEYER, TÖNNIES, *B.* 10, 1364). — Nadeln. Schmelzpt.: $87-88^\circ$. Natriumamalgam reducirt zu normaler Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$ (TÖNNIES, *B.* 12, 1200).

E. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ bis $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. **γ -Chlorfurfurpentinsäure** $C_9H_7ClO_3 = C_4H_5O \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von 4 Thln. α -Chlorfurfurakrolein $C_4H_5O \cdot CH : CCl \cdot CHO$ mit drei Thln. Natriumacetat und fünf Thln. Essigsäureanhydrid (MEHNE, *B.* 21, 427). — Hellgelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 168° . Löslich in Alkohol, Aether und in Benzol, unlöslich in $CHCl_3$. — $Cu \cdot \bar{A}_2$. Grüner Niederschlag.

2. **α -Methylphenylfurancarbonsäure** $C_{12}H_{10}O_3 = \begin{matrix} CH \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ C_6H_5 \cdot \bar{C} \cdot O \cdot \bar{C} \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen der isomeren Dehydroacetophenonacetonecarbonsäure (PAAL, *B.* 17, 2762) oder von Acetophenonacetessigsäureäthylester $C_{12}H_{11}O_4 \cdot C_2H_5$ (PAAL, *B.* 17, 2764; vgl. WELTNER, *B.* 17, 69) mit Salzsäure. — Glänzende Nadeln. Schmelzpt.: $180-181^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in kochendem Ligroin. Sublimiert schon von 100° an in Nadeln. Wird von alkalischer Chbmäleonlösung glatt zu Benzoesäure oxydirt. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt, bei längerem Kochen mit HCl oder HJ , in CO_2 und Methylphenylfuran. Dieselbe Spaltung erfolgt beim Glühen mit Zinkstaub oder Erhitzen mit Wasser auf 250° .

Salze: PAAL, *B.* 17, 917. — $NH_4 \cdot C_{12}H_9O_3$. Sehr schwer lösliche Kryställchen. — $K \cdot \bar{A} + xH_2O$. Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert (aus Alkohol) in wasserfreien, langen, glänzenden Nadeln. Fast unlöslich in überschüssigen Alkalien.

Aethylester $C_{14}H_{14}O_3 = C_{12}H_9O_3 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Destilliert, in kleinen Mengen, fast unzersetzt (PAAL, *B.* 17, 917).

Acetylderivat $C_{14}H_{12}O_4$. *B.* Beim Kochen von Methylphenylfurancarbonsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (PAAL, *B.* 17, 2763). — Große, durchsichtige Tafeln (aus Aether). Schmelzpt.: $80-83^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt; löst sich aber leicht in kalter Natronlauge, dabei Methylphenylfurancarbonsäure regenerierend.

3. **β -Furyl- α -Phenylpropionsäure** $C_{13}H_{12}O_3 = C_4H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Furylphenyldibrompropionsäurenitril $C_{13}H_9Br_2NO = C_4H_5O \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Furylphenylakrylsäurenitril $C_4H_5O \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ und Brom (TROST, *A.* 250, 159). — Orangerothe Krystalle. Schmelzpt.: $113-114^\circ$.

Nitril $C_{13}H_9Br_2NO = C_4H_5O \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Furyl-*p*-Bromphenylakrylsäurenitril $C_4H_5O \cdot CH \cdot C(C_6H_4Br) \cdot CN$ (s. S. 713) und Brom (TROST, *A.* 250, 162). — Glänzende, braune Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 212° .

4. **Furylphenylakrylsäure** $C_{13}H_{10}O_3 = C_4H_5O \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. **Nitril** $C_{13}H_9NO = C_4H_5O \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Benzylcyanid, Furfurol und Natriumäthylat (TROST,

(TROST, A. 250, 159). — Schmelzp.: 42—43°. Liefert, mit Natrium (und Alkohol), Benzylfuryl $C_6H_5O.CH_2.CH_2.C_6H_5$ und γ -Furfur- β -Phenylpropylamin $C_4H_3O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH_2$.

p-Bromderivat $C_{13}H_8BrNO = C_4H_3O.CH:C(C_6H_4Br).CN$. *B.* Aus p-Brombenzylcyanid mit Furfurol und Natriumäthylat (TROST, A. 250, 161). — Feine, seideglänzende Nadelchen. Schmelzp.: 65°.

Furyl- α -p-Nitrophenylakrylsäure-Nitril $C_{15}H_8N_2O_3 = C_4H_3O.CH:C[C_6H_4(NO_2)].CN$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) p-Nitrobenzylcyanid und (1 Mol.) Furfurol in warmem Alkohol mit wenig Natriumäthylat (FREUND, IMMERWAHR, B. 23, 2853). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—173°. Schwer löslich in heißem Alkohol, Aether und Benzol.

Furyl- α -p-Aminophenylakrylsäure-Nitril $C_{13}H_{10}N_2O = C_4H_3O.CH:C[C_6H_4(NH_2)].CN$. *B.* Man versetzt eine heiße, alkoholische Lösung von p-Aminobenzylcyanid mit Natriumäthylat und Furfurol (FREUND, IMMERWAHR, B. 23, 2854). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 111—112°.

Diacetylderivat $C_{17}H_{14}N_2O_3 = C_{13}H_8N_2O(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Diacetyl-p-Aminobenzylamid mit Furfurol und Natriumäthylat (FREUND, IMMERWAHR, B. 23, 2855). — Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 203—204°.

s-Allylfuryl-p-Aminophenylakrylsäurenitrilthioharnstoff $C_{17}H_{15}N_3SO = C_4H_3O.CH:C(CN).C_6H_4.NH.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Aus Allyl-p-Aminobenzylcyanidthioharnstoff und Furfurol (FREUND, IMMERWAHR, B. 23, 2855). — Hellgelbes Pulver. Schmelzp.: 206—208°. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

s-Phenylfuryl-p-Aminophenylakrylsäurenitrilthioharnstoff $C_{20}H_{15}N_3SO = C_4H_3O.CH:C(CN).C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus s-Phenyl-p-Aminobenzylcyanidthioharnstoff und Furfurol (FREUND, IMMERWAHR, B. 23, 2856). — Schmelzp.: 159—100°.

5. $\alpha\alpha$ -Diphenylfuran- β -Carbonsäure $C_{17}H_{12}O_8 = O \begin{matrix} \diagup C(C_6H_5):CH \\ \diagdown C(C_6H_5):\dot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen der isomeren Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure und etwas Alkohol (KAPF, PAAL, B. 21, 1489). Beim Erhitzen von Diphenylfurfurandiacarbonsäure oberhalb des Schmelzpunktes (PERKIN, Soc. 57, 951). Der Aethylester entsteht bei 5—6stündigem Kochen von Phenacylbenzoylessigester mit Alkohol und mäßig konzentrierter Salzsäure (KAPF, PAAL, B. 21, 3059). $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 = C_{17}H_{11}O_8 + C_2H_5 + H_2O$. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 217°. Destilliert fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Ligroin, ziemlich leicht löslich — in der Wärme — in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenylfuran. Wird von alkalischer Chamäleonlösung glatt zu Benzoësäure oxydirt. — Na.Ä. Feine Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Kalilauge. — Ag.Ä. Pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{19}H_{16}O_8 = C_{17}H_{11}O_8.C_2H_5$. Große Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 82° (KAPF, PAAL).

Tetrabromid $C_{17}H_{12}Br_4O_8 = O \begin{matrix} \diagup CBr(C_6H_5).CHBr \\ \diagdown CBr(C_6H_5).\dot{C}Br.CO_2H \end{matrix}$. Fleischfarbenes, unlösliches Pulver (PERKIN, Soc. 57, 953).

F. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

1. Bromoxymethylbrenzschleimsäure $C_6H_5BrO_4 = CH_3.C_4Br(OH)O.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Dibrommethylbrenzschleimsäure mit Wasser (HILL, JENNINGS, Am. 15, 183). — Prismen (aus $CHCl_3$). Krystallisiert (aus Wasser) mit $11H_2O$ in Prismen. Die entwässerte Säure schmilzt bei 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. $CH-CH$

2. 2,5- δ -Aldehydobrenzschleimsäure $C_6H_4O_4 + H_2O = CHO.\dot{C}.O.\dot{C}.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Dibrommethylbrenzschleimsäurebromid mit Wasser (HILL, SAWYER, B. 27, 1570). — Blättchen. Schmilzt, wasserfrei, bei 205° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Ag_2O zu Dehydrobrenzschleimsäure oxydirt. Bei raschem Erhitzen entsteht ein bei 128° schmelzendes Sublimat $C_6H_4O_5$.

3. Furalacetessigsäure $C_9H_8O_4 = CH_3.CO.C(CH_2C_4H_3O).CO_2H$. Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$, *B.* Bei eintägigem Erhitzen eines Gemenges von Acetessigester, Fur-

furoh und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (CLAISEN, MATTHEWS, A. 218, 175). — Große, glänzende, trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 62—62,5°. Destilliert unzersetzt bei 188 bis 189° bei 30 mm. Leicht löslich in Alkohol, CHCl₃, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Aether und noch schwerer in Ligroin.

Furfuraminocrotonsäureäthylester $C_{12}H_{14}N_2O_4 = CO \begin{matrix} \text{NH.C(CH}_3\text{):C.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \quad \quad \quad \text{CH.C}_4\text{H}_9\text{O} \end{matrix}$. B.

Beim Kochen von Furfuroh mit Acetessigsäureester, Harnstoff und Alkohol (BIGNELLI, G. 23 [1] 389). — Triklone (BARTALINI, G. 23 [1] 390) Prismen oder auch Schuppen. Schmelzpunkt: 208—209°.

4. Furyllävulinsäure $C_{10}H_{12}O_4$. 1. β -Furyllävulinsäure $CH_3.CO.CH(CH_2.C_4H_9O).CH_2.CO_2H$. B. Durch Reduktion von β -Furallävulinsäure mit Natriumamalgam (KEHRER, KLEBERG, B. 26, 351). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 100—101°.

2. δ -Furyllävulinsäure $C_4H_9O.CH_2.CH(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. B. Durch Reduktion von δ -Fururallävulinsäure mit Natriumamalgam (KEHRER, KLEBERG, B. 26, 347). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 98°.

5. Säuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. β -Furallävulinsäure $C_4H_9O.CH:C(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. B. Bei vierstündigem Kochen von 58 g Lävulinsäure mit 48 g Furfuroh und 45 g entwässertem Natriumacetat (KEHRER, KLEBERG, B. 26, 346). Man gießt in 1½—2 l siedenden Wassers, filtrirt nach dem Erkalten, neutralisirt das Filtrat genau mit Natron und versetzt die eingeeigte Lösung, in der Kälte, mit verd. HCl, solange dadurch noch eine Trübung entsteht. — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser); Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Zerfällt bei der Destillation in m-Acetyl- α -Oxycumaron $C_{10}H_8O_3$ und H₂O. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Furyllävulinsäure. — $Ca(C_{10}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Amorph.

2. δ -Furallävulinsäure $C_4H_9O.CH:CO.C_2H_4.CO_2H$. B. Aus Lävulinsäure und Natronlauge (LUDWIG, KEHRER, B. 24, 2776). — D. Man trägt 30 g NaOH, gelöst in 300 ccm Wasser, in ein auf 56° erwärmtes Gemisch aus 46,4 g Lävulinsäure, gelöst in 500 ccm Wasser, und 38,4 g Furfuroh, gelöst in 50 ccm Alkohol (von 96 %), ein, erwärmt 5 Minuten lang auf 60°, kühlt dann rasch ab und fällt mit HCl (1 Vol. conc. HCl und 4 Vol. H₂O). Der abfiltrirte Niederschlag wird wiederholt mit heissem Wasser behandelt, wobei hauptsächlich die δ -Fururallävulinsäure gelöst wird, während die mitgebildete β , δ -Difurallävulinsäure ungelöst zurückbleibt (HOFACKER, KEHRER, B. 28, 918). — Lange Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 113° (L., K.); 115—116° (H., K.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, schwer in CS₂, Alkohol und Aether, sehr leicht in CHCl₃, Aceton, Essigäther und Benzol. Liefert, mit HCl-Gas (und Alkohol), n-Dilävulinsäurediäthylester $C_{10}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. — $Ca(C_{10}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — Ag. A.

6. Benzfurlisäure $C_{12}H_{10}O_4$. B. Bei allmählichem Eintragen von 2 g Benzfurl $C_6H_5.CO.CO.C_4H_9O$ in eine auf 60° erwärmte Lösung von 5 g KOH in 40 g H₂O (E. FISCHER, A. 211, 231). Die völlig erkaltete Lösung wird mit verdünnter H₂SO₄ neutralisirt und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung dampft man, unter vermindertem Druck, stark ein, fällt gelöste Beimengungen durch Ligroin und verdunstet weiter im Vakuum. — Kurze Prismen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl₃, schwer in Ligroin. Wird bei etwa 108° braunroth und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter Schäumen.

7. Furalbenzoylessigsäure $C_{14}H_{10}O_4 = C_3H_7O.CH:C(CO.C_6H_5).CO_2H$. Aethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_9O_4.C_2H_5$. B. Bei dreistündigem Erhitzen auf 150° von 10 g Benzoylessigsäureäthylester mit 10 g Furfuroh und überschüssigem Essigsäureanhydrid (PERKIN, STEPHENSON, Soc. 59, 1011). — Glänzende Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

G. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

I. Dehydroschleimsäure, Furandicarbonsäure $C_6H_4O_5 = CO_2.H.C \begin{matrix} \text{O} \\ \text{C} \end{matrix} .CO_2.H$. B.

Bei zweitägigem Erhitzen von Schleimsäure mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Brom-

wasserstoffsäure, im Rohr auf 100° (HEINZELMANN, A. 193, 184). $C_6H_{10}O_8 = C_6H_4O_5 + 3H_2O$. Bei achtstündigem Erhitzen von Schleimsäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (SEELIG, B. 12, 1083). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Schleimsäure auf 280° (KLINKHARDT, J. pr. [2] 25, 42). Bei achtstündigem Erhitzen auf 150° von Alloschleimsäure mit konc. HCl und rauchender HBr (E. FISCHER, B. 24, 2139). Beim Erhitzen von Isozuckersäure $C_6H_{10}O_8$ im Salzsäureströme (TIEMANN, HAARMANN, B. 19, 1273). Bei der trockenen Destillation von Hydrochlorfurandicarbonsäure oder beim Kochen dieser Säure mit Kali (TIEMANN, HAARMANN, B. 19, 1277). $C_6H_5ClO_5 = C_6H_4O_5 + HCl$. Bei dreistündigem Erhitzen von saurem zuckersaurem Kalium mit konc. Salzsäure auf 150° (SOHST, TOLLENS, A. 245, 20; SCHRÖTTER, M. 9, 443). Beim Behandeln von δ -Aldehydbrenzschleimsäure mit Ag_2O (HILL, SAWYER, B. 27, 1570). — D. Man erhitzt gleiche Theile Schleimsäure, concentrirte Salzsäure und rauchende Bromwasserstoffsäure acht Stunden lang auf 150°. Die ausgeschiedene Dehydroschleimsäure wird abgesogen und mit Wasser gekocht, um Diphenylenoxyd abzutreiben. Die zurückgebliebene Säure löst man in NH_3 , fällt die filtrirte Lösung mit HCl und bindet die freie Dehydroschleimsäure an Baryt (KLINKHARDT). — Lange Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, noch weniger in Alkohol. Wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen; schwer löslich in Aether. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Brenzschleimsäure. Eine wässrige Lösung von Dehydroschleimsäure scheidet, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, eine durchsichtige Gallerte aus. Mineralsäuren und organische Säuren verhindern diese charakteristische Reaction (KLINKHARDT). Bromwasser in eine heisse, wässrige Lösung von Dehydroschleimsäure eingetragen, bewirkt glatte Spaltung in CO_2 und Fumarsäure. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrobrenzschleimsäure. Dehydroschleimsäure nimmt leicht Wasserstoff auf und bildet zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$. — $Ca.C_6H_2O_5 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kurze Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem. Enthält, bei langsamer Krystallisation, $5H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln (SOHST, TOLLENS). Krystallisirt mit $3\frac{1}{2}H_2O$ in Nadeln (SCHRÖTTER). — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag. Schwärzt sich beim Kochen mit Wasser.

Dimethylester $C_8H_8O_5 = C_6H_2O_5(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzpt.: 112° (ZENONI, G. 20, 519).

Diäthylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_6H_2O_5(C_2H_5)_2$. Rhombische(?) Säulen. Schmelzpt.: 47° (HEINZELMANN, A. 193, 190).

Ein Anhydrid der Dehydroschleimsäure scheint nicht zu existiren. Beim Erhitzen dieser Säure mit Acetylchlorid entstehen Essigsäure und Dehydroschleimsäurechlorid (KLINKHARDT).

Dehydroschleimsäurechlorid $C_6H_2O_5Cl_2$. B. Aus Dehydroschleimsäure und 2 Mol. PCl_5 (KLINKHARDT, J. pr. [2] 25, 46). — Krystalle. Schmelzpt.: 80°. Sublimirt in breiten Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dehydroschleimsäureamid $C_6H_6N_2O_3 = C_4H_2O(CO.NH_2)_2$. B. Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Dehydroschleimsäurechlorid in absolutem Aether (KLINKHARDT, J. pr. [2] 25, 48). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmilzt nicht bei 240°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Wasser.

2. Säuren $C_8H_8O_5$.

1. 2,5-Carbopyrotitarsäure, Dimethylfurandicarbonsäure, Carbuwinsäure

$CO_2.H.C-C.CO_2.H$
 $CH_3.C\ddot{O}.C\ddot{O}.CH_3$. B. Bei kurzem Kochen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit verd. Schwefelsäure entsteht Carbopyrotitarsäuremonoäthylester, bei längerem Kochen freie Carbopyrotitarsäure (HARROW, A. 201, 152). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_8H_7O_5.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. — D. Man kocht längere Zeit je 20 g Diacetbernsteinsäurediäthylester mit 150 g verdünnter Schwefelsäure (1:10) und destillirt den gebildeten Pyrotitarsäureester im Dampfströme ab. Aus dem Rückstande krystallisirt die freie Carbopyrotitarsäure. — Die Carbopyrotitarsäure krystallisirt aus kochendem Wasser, worin sie nicht leicht löslich ist, in sehr kleinen Nadeln, bei langsamer Abkühlung mit $\frac{1}{2}H_2O$ (KNORR, B. 22, 158). Schmelzpt.: 230—231°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2 . Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 , Pyrotitarsäure, α -Dimethylfuran und wenig Uvinon $C_{14}H_{16}O_4$. Wird, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten. — $Na.C_8H_7O_5 + 3H_2O$ (?). Lange Nadeln, wenig löslich in Alkohol. — $K.C_8H_7O_5$. Schwer löslich (KNORR). — $Ca.H_5H_6O_5$. Krystal-

linischer Niederschlag; Nadeln (aus heißem Wasser) (FIRTING, FEIST, A. 250, 194). — $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (F., F.). Gleich dem Calciumsalz; vgl. KNORR, B. 17, 2864. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5$. Flockiger Niederschlag, krystallisiert aus heißem Wasser in feinen Nadeln. — $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$. Wird durch Fällen des Dinatriumsalzes mit AgNO_3 erhalten (H.; KN.). Kocht man die Lösung des Natriumsalzes, vor dem Fällen, so scheidet sich das Silbersalz nicht in amorphen Flocken, sondern in deutlichen Krystallen ab.

Monomethylester $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\cdot\text{CH}_3$. B. Bei 12stündigem Stehen von 1 Thl. des Dimethylesters mit 10 Thln. rauchender Salzsäure (KNORR, CAVALLO, B. 22, 155). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 129° . — $\text{Ag}\cdot\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5$. Niederschlag. Liefert bei der Destillation Pyrotritisäuremethylester $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\cdot\text{CH}_3$.

Dimethylester $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5(\text{CH}_3)_2$. B. Aus dem Silbersalze $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\cdot\text{Ag}_2$ und CH_3J (KNORR, CAVALLO). — Krystallmasse. Schmelzpt.: $63-64^\circ$; Siedep.: 266 (i. D.) bei 756 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol.

Monoäthylester $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. B. Siehe Carbopyrotritisäure. Entsteht auch bei längerem Kochen von Diacetbernsteinsäurediäthylester für sich oder bei mehrstündigem Stehen desselben mit konc. HCl (KNORR, B. 17, 2864). Aus dem Silbersalz $\text{Ag}\cdot\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (HARROW). — Blättchen (aus Aether). Schmelzpt.: 81° (H.); 83° (K.). Destilliert unzersetzt (KNORR, CAVALLO, B. 22, 153). Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, sehr leicht in CHCl_3 und Benzol. Löst sich leicht in Soda und in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Alkohol und Pyrotritisäure. — $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (FIRTING, FEIST, A. 250, 195). — $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (F., F.). — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5$. Voluminöser Niederschlag (KNORR, CAVALLO, B. 22, 154).

Methyläthylester $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. B. Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und CH_3J oder aus dem Silbersalze des Monomethylesters und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (KNORR, CAVALLO, B. 22, 156). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: $276,5^\circ$ (i. D.) bei 756 mm. Liefert mit rauchender Salzsäure den Monomethyl- und den Monoäthylester.

Diäthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Bei mehrstündigem Stehen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit Vitriolöl oder beim Erwärmen desselben mit konzentrierter Phosphorsäure (KNORR, B. 17, 2866). $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Man verdünnt die Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: $275,5^\circ$ bei 735 mm; 284° (i. D.) (KNORR, CAVALLO, B. 22, 153).

2. Isocarbopyrotritisäure, 2,3-Diacetbernsteinsäureanhydrid

$\begin{matrix} \text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{O} \\ \diagdown \\ (\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}\cdot\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \end{matrix} \text{CO}$. B. Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von reinem α -Diacetyl-

bernsteinsäurediäthylester auf $170-190^\circ$ (KNORR, B. 22, 159) oder bei kurzem Kochen desselben mit alkoholischem Kali (KNORR, HABER, B. 27, 1158). $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$. Man löst in verd. Kalilauge und entfernt, durch Aether, den beigemenigten Pyrotritisäureäthylester und Carbopyrotritisäurediäthylester. Man säuert die Natronlösung an und verseift den gefällten Ester (1 Thl.) durch 5—10 minutenlanges Kochen mit 8 Thln. Natronlauge (von 20%). Man kühlt auf 0° ab und giesst in verd. H_2SO_4 . — Zersetzt sich, langsam erhitzt, bei 200° , rasch erhitzt bei 209° in CO_2 und $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ (ein Gemenge zweier Körper). Reducirt Gold-, Silber- und Kupfersalze etc. Gegen konzentrierte Alkalien beständig. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Acetonylaceton. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Carbopyrotritisäure. — $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Feine Krystalle.

Aethylester $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 110° . Siedet gegen 280° bei 15 mm (KNORR). Zersetzt sich etwas bei der Destillation an der Luft. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Aether und CHCl_3 , sehr schwer in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Alkalien, Soda und Ammoniak; daraus durch CO_2 fällbar. Brom erzeugt ein Dibromderivat. Rauch. HNO_3 erzeugt ein Nitroderivat. Mit NH_3 und Eisessig entsteht ein Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4$; wässriges NH_3 erzeugt einen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° entsteht Diacetbernsteinsäurediäthylester. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Die alkoholische Lösung wird durch FeCl_3 blau gefärbt. Reducirt Gold- und Silbersalze schon in der Kälte. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Dimethylphenylpyrazolon $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ und mit Hydroxylamin zu Bis-Phenylmethylisoxazolon $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$. α -Diphenylhydrazin erzeugt Diacetbernsteindiphenylhydrazid-säureäthylester-Bisdiphenylhydrazon. — $\text{Na}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5$. — $\text{K}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5$.

Körper $C_{10}H_{18}NO_4$. Beim Erhitzen von Isocarbopyrotritisäureäthylester mit essigsaurem NH_3 und Eisessig (KNORR, HABER, B. 27, 1162). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—221°.

Körper $C_{10}H_{17}N_3O_3$. B. Beim Behandeln von Isocarbopyrotritisäureäthylester mit konzentriertem, wässrigem NH_3 , in der Kälte (KNORR, HABER, B. 27, 1163). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 260°, unter Zersetzung.

Bis-Phenylmethylisoxazolone $C_8H_8N_2O_4 = \begin{matrix} N.O.CO & CO.O.N \\ | & | \\ CH_2.C & - & C.H.C & - & C.CH_2 \end{matrix}$. B. Entsteht, neben Oxydimethylpyrroldicarbonsäureester, aus Diacetbernsteinsäureester und Hydroxylamin (KNORR, A. 236, 298; MÜNCHMEYER, B. 19, 1849). Beim Erwärmen von Isocarbopyrotritisäureester mit Hydroxylamin, in essigsaurer Lösung (KNORR, B. 22, 162). — Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Verpufft bei 190°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Kräftige Säure.

Dibromisocarbopyrotritisäureäthylester $C_{10}H_{10}Br_2O_5$. B. Beim Eintragen von Isocarbopyrotritisäureäthylester in eiskaltes Brom (KNORR, HABER, B. 27, 1161). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Nitroisocarbopyrotritisäureäthylester $C_{10}H_{11}NO_7 = C_8H_8(NO_2)_2O_5.C_2H_5$. B. Aus Isocarbopyrotritisäureäthylester und HNO_3 (spec. Gew. = 1,54) (KNORR, HABER, B. 27, 1162). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°.

3. *Methronsäure, Sylvancarbonsäure, Methylfurancarbonsäure* $CO_2H.C-CH$

$CH_3.C.O.C.CH_2.CO_2H$. B. Der Monoäthylester entsteht bei 10stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Acetessigester mit (1 Mol.) Essigsäureanhydrid und (1 Mol.) entwässertem bernsteinsäurem Natrium (FITTIQ, EYNERN, A. 250, 178). $C_8H_{10}O_8 + C_4H_8O_4 = C_8H_8O_6.C_2H_5 + 2H_2O$. Man löst das Produkt in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Dann säuert man die Sodalösung mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Den in den Aether übergegangenen Ester der Methronsäure verseift man durch Erwärmen mit Salzsäure. Entsteht, neben Sylvancarbonsäureester $C_{10}H_8O_6(C_2H_5)_2$, bei mehrtägigem Stehen von Glyoxal mit Acetessigester und Chlorzinklösung (POLONOWSKY, A. 246, 5). $2C_8H_{10}O_8 + C_2H_4O_2 + H_2O = 2C_2H_5.OH + C_8H_4O_2 + C_8H_8O_6$. — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 204—205°. Sublimiert, beim raschen Erhitzen, unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, weniger in Aether und Eisessig, fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2 . Spaltet sich beim Erhitzen in CO_2 und Pyrotritisäure. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Unverändert löslich in kaltem Vitriolöl. Zerfällt, beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 208°, in CO_2 und Acetonylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_2H_5O$. Bromwasser spaltet $CHBr_3$ ab. Wird durch conc. Salpetersäure zu Oxalsäure und Essigsäure oxydiert. — $(NH_4)_2.C_8H_8O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine (absol.) alkoholische Lösung der Säure. Mikroskopische Nadeln; schwer löslich in Alkohol. Unbeständig. — $Ca(C_8H_7O_6)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Aeuferst schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ca.C_8H_8O_6 + 2(?)H_2O$. — $Ba(C_8H_7O_6)_2$. Nadeln. — $Ba.C_8H_8O_6$. Gummiartig (F., F.). Hält $2H_2O$ (P.). — $Ag_2.C_8H_8O_6$. Niederschlag (F., F.). Hält $1H_2O$ (P.).

Methylester $C_8H_{10}O_6 = C_8H_8O_6.CH_3$. B. Entsteht, neben dem Dimethylester, aus der Säure mit CH_4O und HCl (POLONOWSKY, A. 246, 12). — Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 98°. Löslich in Soda. — $Ag.C_8H_8O_6$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_8H_8O_6(CH_3)_2$. Flüssig. Unlöslich in Soda (POLONOWSKY, A. 246, 12).

Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_8H_7O_6.C_2H_5$. B. Siehe die Säure (FITTIQ, EYNERN). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75,5—76° (F., E.; P.). Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in CS_2 . — $Ca(C_{10}H_{11}O_6)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Primen. — $Ba.A_2 + 2H_2O$. Nadelchen. — $Ag.A$. Nadeln (aus heissem Wasser).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_8H_8O_6(C_2H_5)_2$. Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas (FITTIQ, EYNERN). — Flüssig. Siedep.: 300—305°.

4. *Furylmalonsäure* $C_4H_3O.CH_2.CH(CO_2H)_2$. B. Bei der Reduktion von Furalmalonsäure $C_8H_6O_6$ durch Natriumamalgam (MARCKWALD, B. 21, 1083). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Wasser, Aether und Eisessig, fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroin. Zerfällt, bei der Destillation, in Furfurpropionsäure und CO_2 . — $Ag_2.C_8H_6O_6$. Käsiger Niederschlag.

Anilinfurylmalonsäurediäthylester $C_{18}H_{21}NO_5 = C_4H_9O.CH(NH.C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen (in absol. Aether) von Furalmalonsäureester und (1 Mol.) Anilin (GOLDSTEIN, *B.* 28, 1455). Man lässt einige Tage stehen. — Prismen. Schmelzp.: 72—73°.

3. Furalmalonsäure $C_8H_6O_5 = C_4H_8O.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei eintägigem Sieden von (1 Mol.) Furfural und (1 Mol.) Malonsäurediäthylester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MARCKWALD, *B.* 21, 1081). — *D.* Man erwärmt ein Gemisch aus gleichen Thln. Furfural, Malonsäure und Eisessig 9—10 Stunden lang auf schwach siedendem Wasserbade (LIEBERMANN, *B.* 27, 285). — Derbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 205° (L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, CS_2 und Benzol, unlöslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, in Furfurakrylsäure und CO_2 . Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen Furfurakrylsäure und Allofurfurakrylsäure, sowie deren Anhydride. Verbindet sich direkt mit Anilin zu Anilinfurylmalonsäure. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Käsiges Niederschlag.

Monoäthylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_6O_5.C_2H_5$. *B.* Bei kurzem Behandeln des Diäthylesters mit alkoholischem Kali (MARCKWALD, *B.* 21, 1082). Man fällt mit H_2O , säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Grofse, rhombische Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 102,5°. Ziemlich löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin. — $Ag.C_{10}H_8O_5$. Feine Nadelchen (aus heifsem Alkohol).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_8H_6O_5.(C_2H_5)_2$. Grofse Prismen. Schmelzp.: 41° (LIEBERMANN, *B.* 27, 289). Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 293° (M.).

Amid $C_8H_8N_2O_3 = C_4H_8O.CH:C(CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 0,01 g Natrium, gelöst in 2 cem absol. Alkohol, in ein auf 50° erwärmtes Gemenge aus 3 g Furfural und 3 g Malonamid (HEUCK, *B.* 28, 2255). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 200°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroin. Zerfällt, mit Säuren und Alkalien, in Furfural und Malonsäure.

Furalmalonitril $C_8H_8N_2O = C_4H_8O.CH:C(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von (4 g) Furfurecyanakrylsäureamid mit (5 g) PCl_5 (HEUCK, *B.* 28, 2252). Aus (1 Mol.) Furfural mit (1 Mol.) Malonsäurenitril und wenig Natriumäthylat (H.). Beim Erhitzen von Furalmalonamid mit PCl_5 (H.). — Gelbe Blättchen und Nadeln (aus heifsem Ligroin). Schmelzp.: 76°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. Wird durch alkoholische Kalilauge vorübergehend intensiv blau, durch alkoholisches NH_3 kirschroth gefärbt.

Nitrofuralmalonsäure $C_8H_6NO_7 = C_4H_2(NO_2)O.CH:C(CO_2H)_2$. Diäthylester $C_{12}H_{13}NO_7 = C_4H_3NO_7.(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von Furalmalonsäurediäthylester in HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) (HEUCK, *B.* 28, 2257). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°.

Nitril $C_8H_8N_2O_3 = C_4H_2(NO_2)O.CH:C(CN)_2$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von Furalmalonitril in HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (HEUCK, *B.* 28, 2257). — Glänzende, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 179° unter Zersetzung.

4. Methylmethronsäure $C_9H_{10}O_6 = \begin{matrix} CO_2H.C - C.CH_3 \\ | \\ CH_3.C \cdot O.C \cdot CH_2.CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Der Monoäthylester entsteht beim Kochen eines Gemisches gleicher Moleküle Acetessigester, brenzweinsäuren Natrons (bei 180° getrocknet) und Essigsäureanhydrid (FITZIO, DIETZEL, *A.* 250, 195). Man erhitzt, nach Beendigung der Reaktion, einige Stunden auf 135—140°. Man gieft das heifse Reaktionsprodukt in Schalen, erwärmt auf dem Wasserbade, schliesslich unter Zusatz von etwas Wasser, um Essigsäure zu entfernen, und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in siedendem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Den in den Aether übergegangenen Aethyläther verseift man durch Baryt. — Feine Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, leicht in Aether und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. Zerfällt bei 240—250° in CO_2 und Methyluvinsäure $C_8H_{10}O_3$. — $Ca.C_9H_8O_5 + 3H_2O$. Kurze Prismen (aus Wasser + Alkohol). Schr leicht löslich in Wasser. — $Ba.A + 2H_2O$. Kleine Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.A$. Seideglänzende Warzen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Monoäthylester $C_{11}H_{14}O_6 = C_9H_8O_5.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. Aus dem Diäthylester und 1 Mol. alkoholischem Kali bei -20° (FITZIO, DIETZEL). — Syrup. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. — $Ca(C_{11}H_{13}O_5)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln

(aus Alkohol). Schmelzpt.: 130°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Ba.Ä. + H₂O. Gummiartig. Aeufserst löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — Ag.Ä. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester C₁₅H₁₈O₅ = C₉H₈O(C₃H₅)₂. B. Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas, bei 0° (FITTIG, DIETZEL, A. 250, 201). — Oel. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 279—280°; siedet unzersetzt bei 175—176° bei 20 mm.

5. Furilsäure C₁₀H₈O₅ = (C₄H₃O)₂.C(OH).CO₂H. B. Beim Auflösen von 1 Thl. fein zerriebenem Furil C₄H₃O₂.CO.CO.C₄H₃O in 25 Thln. 15procentiger Kalilauge bei 80° (E. FISCHER, A. 211, 222). Die stark abgekühlte Lösung wird mit verd. H₂SO₄ übersättigt und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Man konzentriert, durch Eindampfen, die ätherische Lösung, fällt durch Ligroin gelöste Harze und verdunstet weiter. — Feine Nadeln. Sehr unbeständig, namentlich im feuchten Zustande. Zersetzt sich bei 100° vollständig. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung scheidet schon bei 0°, nach einigen Stunden, ein dunkles Harz ab; viel beständiger in alkalischer Lösung. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelbrauner Farbe.

Isomer mit Dioxymethylcumarilsäure (s. d.).

Dibromfurilsäure C₁₀H₆Br₂O₅. B. Beim Kochen von 1 Thl. Dibromfuril mit 4 Thln. Barythydrat und 25 Thln. Wasser (FISCHER). — Gleich der Furilsäure. Die alkoholische Lösung färbt sich, beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure, tief rothsinroth, und auf Zusatz von Wasser fallen rothe Flocken aus, die sich in Aether mit Rührer, in Alkalien mit gelber Farbe lösen. — Ba(C₁₀H₃Br₂O₅)₂ (im Vakuum getrocknet). Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

6. Furfurisophtalsäure C₁₂H₈O₅ = C₄H₃O.C₆H₃(CO₂H)₂. B. Beim Kochen von (50 g) Brenztraubensäure mit (28 g) Furfurolo und (120 g) krystallisirtem Aetzbaryt, gelöst in (1 l) Wasser (DÖBNER, B. 24, 1752). — Glänzende Nadeln (aus Aceton). Schmilzt gegen 290° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

7. βδ-Difuryllävulinsäure C₁₅H₁₆O₅ = C₄H₃O.CH₂.CH₂.CO.CH(CH₂.C₄H₃O).CH₂.CO₂H. B. Durch Reduktion von βδ-Difurallävulinsäure mit Natriumamalgam (KEHRER, KLEBERG, B. 26, 351). — Krystalle (aus CS₂). Schmelzpt.: 71—72°.

8. βδ-Difurallävulinsäure C₁₅H₁₂O₅ = C₄H₃O.CH:CH.CO.C:(CH.C₄H₃O).CH₂.CO₂H. B. Entsteht, neben δ-Furallävulinsäure, aus Furfurolo, gelöst in Alkohol, mit Lävulinsäure und Natron (KEHRER, KLEBERG, B. 26, 349). — D. Siehe δ-Furallävulinsäure (HOFACKER, KEHRER, B. 28, 918). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 148°. Sehr schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Alkohol, unlöslich in Ligroin und CS₂. Bei der Oxydation mit KMnO₄ entstehen nur Ameisensäure und CO₂. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Difuryllävulinsäure C₁₅H₁₆O₅. Die Lösung in Vitriolöl ist tief kornblumenblau. — Ca(C₁₅H₁₁O₅)₂ + 3H₂O. Gelbe, glänzende Nadeln. — Cd.Ä₂ + 3H₂O. Gelbe Nadeln. — PbÄ₂ + —AgÄ. Amorpher Niederschlag.

9. Diphenylfurandicarbonensäure C₁₈H₁₂O₅ = $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CO} \\ \text{O} \end{matrix}$. B. Bei 24stündigem Kochen von Dibenzoylbernsteinsäurediäthylester mit 30procentiger Schwefelsäure (BAEYER, PERKIN, B. 17, 61; PERKIN, Soc. 47, 266; 57, 954; PERKIN, CALMAN, Soc. 49, 168). Der erhaltene Niederschlag wird mit Soda behandelt, die Lösung mit verd. H₂SO₄ gefällt und der Niederschlag aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. — Nadeln (aus Essigsäure von 70%). Schmelzpt.: 238°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Eisessig. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, das Anhydrid C₁₈H₁₀O₄ und, beim Erhitzen für sich, Diphenylfurandicarbonensäure. Liefert mit Alkalien sofort Salze Me.C₁₈H₁₂O₆ der Dibenzoylbernsteinsäure. Liefert, beim Glühen mit Natriumkalk, Acetophenon. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen blau. — Ag₂.Ä. Niederschlag (P., C.).

Anhydrid C₁₈H₁₀O₄ = $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CO} \\ \text{O} \end{matrix}$. B. Bei einstündigem Kochen von Di-

phenylfurandicarbonensäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BAEYER, PERKIN, Soc. 47, 269). — Silberglänzende Blättchen (aus heisser Essigsäure). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 254—255°. Schwer löslich in CS₂, Aether und in heissem Alkohol mit

violetter Fluoreszenz, leicht in heißem Benzol und in CHCl_3 . Wird von NH_3 und Alkalicarbonaten nicht angegriffen. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Dibenzoylbernsteinsäure über.

H. Säuren mit sechs und sieben Atomen Sauerstoff.

1. β -Aethoxylfurylmalonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2)_2$. Diäthylester $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Furalmalonsäureester mit Natriumäthylat (LIEBERMANN, *B.* 26, 1878). — Oel. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$.

2. Sylvanarbonacetessigsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \ddot{\text{C}} - \ddot{\text{C}}\text{H}$

Diäthylester $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *B.* Entsteht in 2 isomeren Formen, neben Sylvanarbonessigsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$, aus Glyoxal und Acetessigsäureäthylester (POLONOWSKY, *A.* 246, 18). $2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — *D.* Siehe Sylvanarbonessigsäure. Der in Natronlauge unlösliche Antheil des Einwirkungsproduktes scheidet, beim Stehen an feuchter Luft, eine kleine Menge des α -Diäthylesters aus. Man filtrirt davon ab und destillirt das Filtrat.

a. α -Modifikation. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 139° . Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von Säuren, Alkalien, Acetylchlorid und Phenylhydrazin nicht angegriffen.

b. β -Modifikation. Hellgelbes Oel. Mischt sich mit Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht etwas Sylvanarbonessigsäure.

3. Methylidihydrofurantricarbonsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} - \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \ddot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Triäthylester $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7 = \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 47,6 g Chlorfumar-säureester oder Chlormaleinsäureester mit Natriumacetessigester (30 g Acetessigester und 5,4 g Na, gelöst in 150 cm absol. Alkohol) (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* 69, 532). — Flüssig. Siedep.: $188-189^\circ$ bei 15 mm; spec. Gew. = 1,1580 bei 16° . Brechung-vermögen $n_D = 1,470$. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2 , Alkohol und Acetonyl-äpfelsäure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$. Beim Schütteln mit NH_3 entsteht der Amidsäureester $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$.

Methyloxydihydrofurantricarbonsäureester (?) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$
 $\ddot{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \ddot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (?). *B.* Beim Stehen von Methylidihydrofurantricarbonsäure-ester mit konc. NH_3 (R., T., *Soc.* 69, 533). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 195° .

I. Aldehyde.

1. Furfurol $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 = \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{COH} \\ | \\ \text{CH} \cdot \ddot{\text{C}}\text{H} \end{array}$. *B.* Bei der Destillation von Zucker mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (DÜBEREINER, *A.* 3, 141) oder des Zuckers für sich (VÖLCKEL, *A.* 85, 65). Entsteht in kleiner Menge auch beim Kochen von Zucker mit verdünnter Wein- oder Milchsäure und sogar beim bloßen Kochen mit Wasser; findet sich daher im Biere und namentlich in Brauntweinfuselölen (K. FÖRSTER, *B.* 15, 230, 322). Bei der Destillation von Getreidemehl, Sägemehl (STENHOUSE, *A.* 35, 301) oder Kleie (FOWNES, *A.* 54, 52) mit mälsig verdünnter Schwefelsäure. Bei der Destillation von Kleie mit Chlorzinklösung (BABO, *A.* 85, 100). Bei der Destillation von Stärke, Cellulose oder arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure wird kein Furfurol erhalten (GUDKOW, *Z.* 1870, 362). Bei der Destillation von Seelgen (*Fucus nodosus* u. a.), Moos (*Sphagnum*), Flechten (*Cetraria islandica*, *Usnea* u. a.) mit verdünnter Schwefelsäure oder HCl (STENHOUSE, *A.* 74, 284; OLIVERI, PERATONER, *G.* 19, 635; BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 114). Bei der trockenen Destillation des Holzes (VÖLCKEL), namentlich von Eichenholz, und wenn dabei die Temperatur unter 200° gehalten wird (HILL, *Am.* 3, 36) oder beim Erhitzen von Holz mit Wasser auf 198° (neben Holzgeist, Terpen, Cymol) (WILLIAMS, *J.* 1872, 769). Viel Furfurol wird bei der Bereitung von Garancin (durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure) erhalten (STENHOUSE, *A.* 156, 197). Furfurol entsteht bei der Destillation von Kohlehydraten überhaupt und von Glykosiden, beim Backen

des Brotes, Rösten des Kaffees u. s. w. (SCHIFF, A. 239, 382). Beim Kochen von Eiweißkörpern mit Schwefelsäure (UDRANSZKY, H. 12, 392). Beim Destillieren von Arabinose oder Gummi arabicum, Kirschgummi, Traganthgummi, Xylose mit verdünnter Schwefelsäure (1:3) (STONE, TOLLENS, A. 249, 237). — *D.* Man destillirt 100 Thle. Kleie mit 100 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 300 Thln. Wasser, bis 300 Thle. übergegangen sind. Das Destillat neutralisirt man mit Soda und destillirt, nach dem Zusatz von Kochsalz, die Hälfte ab. Das Destillat wird wieder rektificirt, wobei das Furfurol anfangs übergeht. Die vom Furfurol getrennte Flüssigkeit versetzt man mit NH_3 , um Furfurin zu fällen (SCHWANERT, A. 116, 258; vgl. STENHOUSE, A. 74, 280). Das rohe Furfurol digerirt man einige Stunden mit sehr verdünnter Schwefelsäure, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zusetzt. Dadurch wird ein beigemengtes Oel oxydirt. Das Furfurol wird über CaCl_2 entwässert und destillirt (STENHOUSE, A. 156, 198). Ausbeute: 3 Thle. Man destillirt Gerstenstroh mit Schwefelsäure (von 40%), indem man durch Wasserzuluß das Niveau in der Retorte stets auf gleicher Höhe erhält (CROSS, BEVAN, SMITH, B. 28, 1940).

Nach Bittermandelöl und Zimmtöl riechende Flüssigkeit; Siedep.: 161° ; spec. Gew. = 1,1636 bei $13,5^\circ$ (STENHOUSE). Siedep.: $160,5-160,7^\circ$ bei 742 mm; spec. Gew. = 1,00255 bei $160,5/4^\circ$ (R. SCHIFF, A. 220, 103). Spec. Gew. = 1,1594 bei $20^\circ/4^\circ$; Brechungsvermögen: $\mu_a = 1,51862$ (BRÜHL, A. 235, 7; vgl. KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 353). Mol.-Verbrennungswärme = 559,8 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, A. ch. [7] 7, 36). Löslich in 11 Thln. Wasser bei 13° . Reducirt Silberoxyd unter Bildung von Brenzschleimsäure. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in Brenzschleimsäure und Furfuralkohol. Letzterer entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Furfurol. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Cyankaliumlösung, in das polymere Furoin $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ um; bei der Einwirkung von KCN auf ein Gemenge von Furfurol und Bittermandelöl entsteht Benzfuroin $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$. Verbindet sich mit Aldehyden $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ zu Aldehyden $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Beim Erhitzen von Furfurol mit einem Gemisch von Säureanhydriden $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ und Salzen entstehen Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_3$. ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). Selbst in stark verdünnter wässriger Furfurolösung erzeugt Phenylhydrazin einen Niederschlag von Phenylfurfurazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_4\text{O}$ (s. Pherylhydrazin) (empfindliche Reaktion auf Furfurol) (E. FISCHER, B. 17, 574). Eine mit etwas Alkohol versetzte Mischung gleicher Vol. Eisessig und Xylidin wird durch Furfurol intensiv roth gefärbt (empfindliche Reaktion) (SCHIFF, B. 20, 541; A. 239, 380). Liefert, mit Nitroäthan und Kali, Furfurnitroäthylen $\text{C}_7\text{H}_8\text{O.CH:CH.NO}_2$. Liefert, mit Zinkäthyl, ein Additionsprodukt, aus welchem, durch Wasser, Aethylfurfurcarbinol $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ abgeschieden wird. Furfurol und Aceton: siehe das Keton $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Aus Furfurol und PCl_5 entsteht ein schwarzer Körper $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ (?) (SCHIFF, A. 239, 378). Furfurol, einem Hunde eingegeben, tritt im Harn als Brenzschleimsäure, Pyromykersäure $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_4$ und Furfurakrylsäure $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4$ auf (JAFFÉ, COHN, B. 20, 2312). Der Harn von Hühnern, denen Furfurol eingegeben ist, enthält Brenzschleimsäure und Pyromucinornithursäure (JAFFÉ, COHN, B. 21, 3462).

Bestimmung des Furfurols: Man versetzt die neutrale oder schwach essigsäure Lösung des Furfurols mit der Lösung von (1 g) Phenylhydrazinhydrochlorid in 500 ccm Wasser, deren Wirkungswert gegen eine Furfurolösung von bekanntem Gehalt bestimmt ist, kocht rasch auf, kühlt schnell ab und filtrirt. Das Filtrat kocht man mit FEHLING'scher Lösung auf. Erfolgt hierbei Kupferreduktion, so ist zu viel Phenylhydrazinlösung hinzugefügt (STONE, B. 24, 3019). CHALMOT, TOLLENS (B. 24, 3579) fällen die schwach essigsäure Furfurolösung mit essigsaurem Phenylhydrazin und wägen den Niederschlag. Für den gelöst bleibenden Antheil desselben sind 0,025 g in Rechnung zu bringen. — Bestimmung auf kolorimetrischem Wege mit Essigsäure und Anilin (gelöst in Alkohol): CHALMOT, Am. 15, 25. Bestimmung durch Füllen mit Phloroglucin und HCl: WEBEL, ZEISEL, M. 16, 310.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 + \text{NaHSO}_3$. Krystallblätter, leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist (SCHWANERT).

Furfurolammoniumpikramat $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH.NH}_3$. Goldglänzende Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 185° ohne zu schmelzen (SCHIFF, A. 239, 365).

Furfuramid $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 = (\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_3\text{N}_2$. *B.* Man läßt Furfurol mit 5 Vol. wässrigem Ammoniak stehen. Bei Anwendung von wässriger Furfurolösung dauert die Ausscheidung des Amids einige Tage (FOWNES, A. 54, 55). $3\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Man reinigt durch Krystallisieren aus Weingeist. — Dünne, kurze Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 117° (R. SCHIFF, B. 10, 1188). Zerfällt mit Säuren sofort in NH_3 und Furfurol. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge geht es in die isomere Base Furfurin über. Mit Schwefelwasserstoff entsteht Thiofurfurol.

Furfurin $C_5H_4N_2O_3$. *B.* Beim Eintragen von Furfuramid in siedende, verdünnte Kalilauge (FOWNES, *A.* 54, 59) oder bei halbstündigem Erhitzen desselben auf 110–120° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128). Leitet man trocknes Ammoniakgas in, auf 110–120° erhitztes, Furfuröl, so wird direkt Furfurin gebildet. — *D.* Man kocht 10–15 Minuten lang Furfuramid mit sehr verdünnter Kalilauge und löst das ausgeschiedene Furfurin (nach dem Waschen) in einer überschüssigen, kochenden, verdünnten Oxalsäurelösung. Das gebildete Furfurindioxalat löst man in 90–100 Thln. siedenden Wassers und fällt mit überschüssigem Ammoniak (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 313). — Krystallisirt (aus Wasser) in feinen Nadeln (kleine rhombische Prismen). Schmelzpt.: 116° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). Löst sich in 135 Thln. siedendem Wasser (FOWNES), in 4800 Thln. Wasser bei 8° (STENHOUSE, *A.* 74, 291). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagieren alkalisch. Bildet mit Säurechloriden unbeständige Additionsprodukte (s. Acetyl- und Benzoylfurfurin). Beim Eintragen von Natrium in eine warme, alkoholische Furfurindioxalatlösung entsteht ein Körper $C_{20}H_{16}N_2O_4 = C_4H_8O.CH.N:CH.C_4H_8O$ oder $C_4H_8O.C\dot{H}.N:\dot{C}H.C_4H_8O$, der (aus Alkohol) in gelben Blättchen krystallisirt und bei 174° schmilzt (GROSSMANN, *B.* 22, 2305).

Salze: SVANBERG, BEROSTRAND, *J.* 1855, 560. $F = C_5H_4N_2O_3$. — $F.HCl + H_2O$. Feine Nadeln (FOWNES, *A.* 54, 61). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(F.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, hellgelbe Nadeln (FOWNES; STENHOUSE). — $F.HClO_4 + H_2O$. Lange, rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpt.: 150–160° (BÖDEKER, *A.* 71, 63). — $F.HBr$. Nadeln, löslich in 26 Thln. Wasser (DAVIDSON, *J.* 1855, 559). — $F.HJ + H_2O$. Kleine, schiefe, vierseitige Prismen; löslich in 55 Thln. kaltem Wasser (D.). — $F.HNO_3$. Große, rhombische Prismen (aus Alkohol) (STENHOUSE, *A.* 74, 283). — $F.H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Vierseitige, kurze Prismen (S., B.), schmilzt bei 100° (D.). — $F.H_3PO_4$. Silberglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $F_2.H_3PO_4$. Schiefe, vierseitige Prismen, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $F_3.H_3PO_4$. Schiefe, vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $F_4.H_4P_2O_7$. Krystallinische, leicht lösliche, glasige Kruste. — $F_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbes Pulver, in Wasser wenig löslich (D.). — Saures oxalsaures Salz $F.C_2H_2O_4$. Dünne Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$. *B.* Das Salz $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3.HJ$ erhält man aus Furfurin, Aethyljodid und Alkohol bei 100° (DAVIDSON, *J.* 1855, 559). — Schiefe Prismen, löslich in 36 Thln. Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Durch Silberoxyd wird daraus die freie Base gewonnen, ein Syrup, der sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser löst. — $[C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3.HCl]_2.PtCl_4$.

Isomylfurfurin $[C_{15}H_{11}(C_6H_{11})N_2O_3.HCl]_2.PtCl_4$. Gelbes Pulver, in Wasser schwer löslich (DAVIDSON, *J.* 1855, 560). — $C_{15}H_{11}(C_6H_{11})N_2O_3.HJ$. Gummiartig, in Wasser schwer löslich.

Acetylfurfurin $C_{17}H_{14}N_2O_4 = C_{15}H_{11}(C_2H_5O)N_2O_3$. *B.* Beim Erwärmen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). Beim Versetzen einer Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit Acetylchlorid entsteht ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, wahrscheinlich ein Additionsprodukt von Acetylchlorid an Furfurin. Löst man den Niederschlag in Alkohol, so erhält man Acetylfurfurin und salzsaures Furfurin (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 313). — Flockige, klein-krystallinische Masse. Schmilzt bei 250° unter völliger Zersetzung. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in heißem Eisessig. Sehr beständig. Wird von Aethyljodid, Natrium und salpetriger Säure nicht angegriffen. Verbindet sich (in Eisessig gelöst) mit Brom zu $C_{15}H_{11}(C_2H_5O)N_2O_3.Br_6$ — gelblichweißes Pulver, löslich in Eisessig und daraus durch Wasser fällbar; löst sich in Alkohol unter Zersetzung.

Carboxäthylfurfurin $C_{18}H_{16}N_2O_5 = C_{15}H_{11}N_2O_3(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (2 Mol.) Furfurin in absolutem Aether mit (1 Mol.) Chlorameisensäureester und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlages aus heißem Alkohol (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 318). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 124°. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser.

Benzoylfurfurin (?) $C_{24}H_{21}N_2O_6 = C_{15}H_{11}N_2O_3(C_7H_5O.CO_2H_2)$ (?). *B.* Beim Eintropfen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether scheidet sich sehr bald ein krystallinischer Niederschlag ab, wahrscheinlich ein Additionsprodukt von Benzoylchlorid an Furfurin. Der Niederschlag löst sich unzersetzt in kaltem Alkohol, erwärmt man aber die Lösung, so resultiren salzsaures Furfurin und die Verbindung $C_{24}H_{21}N_2O_6$ (BAHRMANN). — Die Verbindung $C_{24}H_{21}N_2O_6$ krystallisirt, aus Eisessig, in mikroskopischen Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 290°. Unlöslich in Wasser und Aether, äußerst wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich bei Siedhitze in $CHCl_3$ und Eisessig. Verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen.

Furfurin und salpetrige Säure. Sehr verdünnte Lösungen von Furfurinsulfat und Kaliumnitrit geben Nitrosofurfurin $C_{15}H_{11}N_2(NO)O_3$, bei 112° schmelzende Krystalle (R. SCHIFF, *B.* 11, 1250). — Beim Versetzen einer konz. wässrigen Lösung von Furfurinsulfat mit KNO_3 fällt, nach einiger Zeit, ein gelblicher, krystallinischer Körper $C_{30}H_{27}N_6O_{15}$ aus. Derselbe entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Furfurinsulfat. Schmelzpt.: $94-95^\circ$. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit HCl und $PtCl_4$ zu $(C_{30}H_{27}N_6O_{15} \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ — breite Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether (R. SCHIFF, *B.* 10, 1189).

Furfuro und **Chloralammoniak** geben eine krystallisirte Verbindung (R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 1787).

Verbindung $C_{11}H_9NO = C_5H_4O \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen gleicher Moleküle Anilin und Furfuro (CHALMOT, *A.* 271, 12). — Krystalle. Schmelzpt.: 58° ; Siedep.: 163 bis 164° bei 19 mm. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

Furfuranilin $C_{17}H_{18}N_2O_2$. *B.* Man löst 46 Thle. Anilin und 65 Thle. salzsaures Anilin in 400 Thle. warmen Alkohols und giebt die Lösung von 48 Thln. Furfuro in 400 Thln. Weingeist hinzu. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Furfuranilin (STENHOUSE, *A.* 156, 199; vgl. SCHIFF, *A.* 201, 355; 239, 352). $C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + C_5H_4O_2 = C_{17}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl$. — Das freie Furfuranilin erhält man beim Uebergießen des salzsauren Salzes mit Ammoniak. Es ist hellbraun, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich an der Luft oder beim Kochen mit Alkohol. — $C_{17}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl$. Kleine, purpurfarbene Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{18}N_2O_2 \cdot HNO_3$.

Furfuro und *m*-Nitranilin verbinden sich zu $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2) \cdot NH_2 \cdot C_5H_4O_2$ (SCHIFF, *A.* 201, 357). — Chromgelbe Krusten (aus Alkohol). Schmilzt bei $100-120^\circ$ unter Abgabe von Wasser. — $C_{11}H_{10}N_2O_4 \cdot HCl$. Kupferglänzende Blättchen; löslich in Alkohol mit tiefkarmesin-rother Farbe.

Verbindung $C_5H_4O_2 + 2C_6H_5 \cdot NH(CH_3) + HCl$. Violette Krystalle. Schmelzpt.: 94° (SCHIFF, *A.* 239, 354). Leicht löslich in Alkohol mit rother Farbe; wenig in alkoholhaltigem Aether.

Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Anilin mit 1 Mol. Methylanilin und 1 Mol. Furfuro scheiden sich grüne Krystalle $C_5H_4O_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH(CH_3) + HCl$ aus, die, nach 12stündigem Stehen, blauviolett werden (SCHIFF, *A.* 239, 356). Dieselben sind unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, lösen sich aber leicht in Weingeist mit fuchsinrother Farbe.

Verbindung $C_{21}H_{24}N_2O$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Furfuro und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *A.* 206, 141). — *D.* Wie bei Tetramethyldiaminotriphenylmethan. — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: 83° . Leicht löslich in Alkohol, Aether; Ligroin. Giebt, beim Kochen mit Alkohol und Chloranil, einen grünen, nicht lichtbeständigen Farbstoff. Absorbirt Brom unter Bildung eines rothbraunen Pulvers $C_{21}H_{24}N_2OBr_2$ (?), das durch mehr Brom in eine bromhaltige, dunkelgrüne Base übergeht. Starke Base. — $C_{21}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen). — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2O \cdot 2C_6H_5(NO_2)_2O$. Grünlichgelbe, mikroskopische Nadeln; fast unlöslich in Alkohol.

Furfuro verbindet sich mit 2 Mol. Diphenylamin bei 150° zu einer öligen Base, deren salzsaures Salz bronzefarben ist, aber leicht Säure verliert (SCHIFF, *A.* 201, 356).

Anilinfurosulfanilat $C_5H_4O_2 + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Natriumsulfanilat mit (1 Mol.) Furfuro und (2 Mol.) salzsaurem Anilin (SCHIFF, *A.* 239, 363). — Violette Krystallmasse. Löst sich in Soda, unter Entfärbung; Essigsäure stellt die tiefrothe Färbung der Lösung wieder her.

p-Furfurtoluidin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *D.* 12 Thle. salzsaures p-Toluidin und 9 Thle. Toluidin werden in 150 Thln. heißem Weingeist gelöst und die Lösung von 8 Thln. Furfuro in 150 Thln. Weingeist zugesetzt. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Furfurtoluidin, das man mit NH_3 zerlegt (STENHOUSE, *A.* 156, 203). — Braun, amorph. Löslich in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl$. Kleine, purpurfarbene Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot HNO_3$. Tief purpurfarbene Nadeln.

Furfurtoluidin $C_{12}H_{11}NO = C_4H_3O \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. a. o-Derivat. Krystalle. Schmelzpt.: $54-55^\circ$; Siedep.: $171-172^\circ$ bei 19 mm (CHALMOT, *A.* 271, 13).

b. p-Derivat. Schmelzpt.: $43-44^\circ$ (CHALMOT).

Furfurobenzylamin $C_4H_3O \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 155° bei 11 mm (CHALMOT).

Furo- β -Naphtylin $C_{15}H_{11}NO = C_{10}H_7.N:CH.C_4H_5O$. *B.* Aus Furfurol und β -Naphtylamin (SCHIFF, *A.* 239, 350). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in kaltem, wässrigem Weingeist. — $C_{15}H_{11}NO.HCl$. Goldgelbe Nadeln, die sich in Alkohol mit rother Farbe lösen.

Anilinfuronaphtionat $C_{21}H_{20}N_2SO_5 = C_6H_4O_2 + NH_3.C_{10}H_6.SO_3H + C_6H_5.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von (1 Mol.) Anilin und (1 Mol.) Naphtionsäure mit (1 Mol.) Furfurol (SCHIFF, *A.* 239, 362). — Fuchsinartig. — Die Salze lösen sich in Alkohol mit intensiv violetter Farbe.

p-Oxyfurfuranilin $C_{11}H_9NO_3 = OH.C_6H_4.N.(C_4H_5O)$. *B.* Eine verdünnte wässrige Lösung von p-Aminophenol mit Furfurol versetzt, scheidet nach einigen Stunden Oxyfurfuranilin ab (H. SCHIFF, *A.* 201, 358). — Kleine, hellgelbe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180—182°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist. — Das salzsaure Salz erhält man, durch Verdunsten der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salmiaklösung bei 50—60°, als cantharidenglänzende, krystallinische Masse. Es löst sich wenig in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Furfuroleurethan $C_{11}H_{16}N_2O_5 = C_4H_5O.CH(NH.CO_2.C_3H_5)_2$. *B.* Aus Furfurol, Urethan und etwas HCl, unter Abkühlen (BISCHOFF, *B.* 7, 1081). — Nadeln. Schmelzp.: 169°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Erwärmen mit verd. Säuren gespalten.

Difurfuraltriureid $C_{13}H_{16}N_6O_6 = NH_2.CO.NH.CH(C_4H_5O).NH.CO.NH.CH(C_4H_5O).NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Furfurol mit überschüssigem Harnstoff und nur so viel Wasser, als zur Lösung erforderlich ist (BOINELLI, *G.* 23 [1] 388). — Pulver. Schmelzp.: 168—189°. Sehr schwer löslich.

Furfuramidseiföl $C_{15}H_{12}N_6O_3.C_3H_5.N.CS$. *D.* Man erhitzt äquivalente Mengen von Allylsenöl und Furfuramid mit Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1191). — Nadeln. Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Phenylsenföl und Furfuramid verbinden sich, beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösungen, zu $C_{22}H_{19}N_3SO_4 = C_{15}H_{12}N_2O_3 + C_6H_5.N.CS + H_2O$ (R. SCHIFF, *B.* 10, 1191). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Das Krystallwasser (?) entweicht nicht im Vakuum und bei 100°.

Difurfuramididoxeweinsäure $C_{14}H_{12}N_2O_8 = CO_2H.C(OH).N:CH.C_4H_5O$
 $CO_2H.C(OH).N:CH.C_4H_5O$. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Nitroweinsäure mit Furfurol und dann mit NH_3 (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 24, 545). Man fällt mit HCl. — Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Entwickelt, beim Erhitzen, Furfurol, NH_3 u. s. w. — $(NH_4)_2.C_{14}H_{10}N_2O_8 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

Furfuraminobenzoësäure $C_{13}H_{11}NO_4 = C_7H_7NO_2.C_6H_4O_2$. *D.* Durch Versetzen einer verdünnten, wässrigen Lösung von m-Aminobenzoësäure mit Furfurol (SCHIFF, *A.* 201, 364). — Rother, sammtartiges Pulver. Löslich in Weingeist mit fuchsinrother Farbe. Indifferent. Löst sich in freien und kohlen sauren Alkalien. Wird durch Säuren und Alkalien leicht verändert.

Anilinfurobenzamat $C_{16}H_{15}N_2O_4 = C_6H_4O_2 + NH_3.C_6H_4.CO_2H + C_6H_5.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Furfurol in eine wässrige Lösung von (1 Mol.) m-Aminobenzoësäure und (1 Mol.) Anilin (SCHIFF, *A.* 239, 361). — Kleine, dunkelrothgrüne Blättchen. Löst sich sehr leicht, aber nicht unzersetzt, in Alkohol.

Furfural-p-Aminobenzylcyanid $C_{18}H_{10}N_2O = C_4H_5O.CH:N.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von p-Aminobenzylcyanid mit Furfurol (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2854). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Aether.

Furenylaminophenanthrol $C_{19}H_{11}NO_2 = C_{14}H_8 \begin{matrix} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{matrix} C_4H_5O$. *B.* Aus Phenanthrenchinon, Furfurol und NH_3 , analog dem Benzoylaminophenanthrol (JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 227). — Seideglänzen e Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 231°. Leicht löslich, bei Siedehitze, in Benzol, Fuselöl und Eisessig, sehr wenig in Aether und Ligroin, fast gar nicht in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist röthlichbraun und fluorescirt blau.

Trithiofurfurol $(C_6H_4SO)_3$, a. α -Derivat. *B.* Man vermischt die auf -5° gekühlten Lösungen von (10 g) Furfurol in (50 cem) Alkohol und (20 cem) conc. Salzsäure in (50 cem) Alkohol, sättigt das Gemisch, unter starker Kühlung, mit H_2S und lässt einen Tag lang stehen (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 3592). Man gießt die Lösung in überschüssige Soda, löst den entstandenen Niederschlag in Benzol und fügt Alkohol hinzu. Hierbei wird ausschließlich das β -Derivat gefällt. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°.

Sehr leicht löslich in CHCl_3 und Benzol, etwas schwerer in Alkohol. Bei der Destillation entsteht wenig Furfurostilben $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$.

b. β -Derivat. *B.* Siehe das α -Derivat (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 3593). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 229° . Leicht löslich in CHCl_3 , schwerer in Benzol, fast unlöslich in Alkohol.

Polythiofurfurolo $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O.CHS})_2$. *B.* Man leitet H_2S durch eine alkoholische Lösung von Furfuramid (CAHOURS, *A.* 69, 85). $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = 3\text{C}_5\text{H}_4\text{OS} + 2\text{NH}_3$. Aus Furfurolo, gelöst in absol. Alkohol, und alkoholischem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 3594). — Gelbliches Krystallmehl. Schmelzp.: $90-91^\circ$ (*B., Fr.*). Beim Erhitzen für sich oder mit Kali entsteht Furfurostilben $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$.

Furfuraldoxim $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. a. Synderivat $\text{C}_4\text{H}_3\text{O.C.H} \begin{matrix} \text{N.O.H} \\ \text{N.O.H} \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben dem Antiderivat, aus Furfurolo, $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ und (1 Mol.) Soda (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2574; ODERNHEIMER, *B.* 16, 2988). Beim Einleiten von HCl -Gas in die ätherische Lösung des Antiderivats bildet sich und fällt ausschliesslich aus das Hydrochlorid des Synderivats. — Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 89° . Siedet, unter geringer Zersetzung, bei $201-208^\circ$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 , Benzol und Eisessig. Bei der Oxydation mit KMnO_4 oder K_2CrO_4 entsteht HCN . In der Lösung des Natriumsalzes bewirkt Eisenchlorid eine intensiv dunkelrothe Färbung. — $\text{Na.C}_5\text{H}_4\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Schüppchen, erhalten durch Fällen einer Lösung von Furfuraldoxim in trockenem Aether mit Natriumäthylat. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2\text{.HCl}$. *D.* Man leitet in die ätherische Lösung von Furfuraldoxim Salzsäuregas. — Krystallpulver. Verliert an der Luft ziemlich leicht HCl . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Methyläther $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_3\text{O.CH} \begin{matrix} \text{N.CH}_3 \\ \text{O} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$. Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 56° ; die einmal geschmolzene Substanz schmilzt wieder erst bei $70-80^\circ$; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei $91-92^\circ$ (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 75). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, CHCl_3 und Benzol.

Aethyläther $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O.CH:N.O.C}_2\text{H}_5$. *D.* Man erwärmt Furfuraldoxim mit (1 Mol.) Natriumäthylat und $\text{C}_2\text{H}_5\text{.J}$, verdunstet den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit etwas Wasser und Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt (ODERNHEIMER, *B.* 16, 2990). — Flüssig. Destillirt nicht völlig unzersetzt. Wenig löslich in Wasser und leichter als dieses.

N-Benzyläther $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO} = \text{C}_4\text{H}_3\text{O.CH} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{N.CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: $87-88^\circ$ (WERNER, *B.* 23, 2337); 85° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). Krystallisirt, aus wasserhaltigem Aether, mit 1 Mol. H_2O in Nadeln, die bei 63° schmelzen (GOLDSCHMIDT, ZANOLI).

Carbanilidofurfursynaldoxim $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O.CH:N.O.CO.NH.C}_6\text{H}_5$. a. α -Derivat. *B.* Aus Furfursynaldoxim, gelöst in Aether, und Phenylcarbonimid, in der Kälte (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). — Mikroskopische, hellgelbe Prismen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 72° . Zerfällt bald in *s*-Diphenylharnstoff und Furfuronitril. Natronlauge erzeugt Diphenylharnstoff, Furfursynaldoxim, Anilin und Brenzschleimsäure. Geht, beim Erwärmen mit Aether, Alkohol u. s. w., in einen bei 83° schmelzenden Körper über.

b. β -Derivat. *B.* Bei wiederholtem Umkrystallisiren des bei 83° schmelzenden Körpers (s. d. α -Derivat) (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). — Glänzende, dicke Prismen. Schmelzpunkt: 98° .

Carbotoluidofurfursynaldoxim $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O.CH:N.O.CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$. a. *o*-Toluidoderivat. Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 50° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). Geht, beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in einen bei 65° schmelzenden Körper über.

b. *p*-Toluidoderivat. Hellgelbe, mikroskopische Täfelchen (aus Aether). Schmilzt, unter stürmischer Zersetzung, bei $79-80^\circ$ (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). Geht, beim Umkrystallisiren aus warmem Aether, in einen bei 96° schmelzenden Körper über.

b. Antiderivat $\text{C}_4\text{H}_3\text{O.C.H} \begin{matrix} \text{HO.N} \\ \text{HO.N} \end{matrix}$. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von 11 g $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ in 500 ccm Wasser in eine Lösung von 31,4 g NaOH in 100 ccm Wasser und trägt dann, unter Kühlung, 10 g Furfurolo ein; sobald alles Furfurolo gelöst ist, leitet man CO_2 ein und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand wiederholt aus heissem Ligroin umkrystallisirt (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2582). —

Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Geht, beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung oder beim Erwärmen mit Alkohol und $\text{NH}_3\text{O.HCl}$, in das Synderivat über. Liefert, mit CH_3J , den Methyläther des Synderivats und einen isomeren Aether. Liefert mit *o*- oder *p*-Tolylcarbonimid die Derivate des Synderivates. Wird durch Essigsäureanhydrid partiell in das Synderivat umgelagert.

Carbanilidofurfurantaldoxim $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O.CH:N.O.CO.NH.C}_6\text{H}_5$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138° (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3103; 25, 2584). Leicht löslich in Aether. Beständig.

Benzoat $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_8 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O:N.O.C}_7\text{H}_5\text{O}$. Große Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 138—138,5° (MINUNNI, VASSALLO, *G.* 26 [1] 463). Wird von Salzsäuregas, in der Kälte, zerlegt in Brenzschleimsäurenitril und Benzoësäure.

Benzofuroïn $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$. *B.* Bei 15—20 Minuten langem Kochen von 18 Thln. Furfuröl mit 20 Thln. Bittermandelöl, 60 Thln. Alkohol, 80 Thln. Wasser und 4 Thln. Cyankalium (E. FISCHER, *A.* 211, 228). — Feine Prismen. Schmelzp.: 137—139°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, CHCl_3 und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn; leicht in alkoholischem Kali mit dunkelrother Farbe. Sehr beständig gegen starke Säuren. Oxydirt sich in alkoholischer Lösung langsam an der Luft, dabei Benzoësäure liefernd. Mit CrO_3 oder HNO_3 entsteht Benzaldehyd. Wird von FEHLING'scher Lösung zu Benzfural $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$ (s. Diketone) oxydirt.

Metaraban, Stammsubstanz des Furfurols in der Kleie (GUDKOW, *Z.* 1870, 360; STEIGER, SCHULZE, *B.* 23, 3112). *V.* Ist in den Hülsen der Getreidekörner enthalten, denen sie ihre Elasticität verleiht. Die Kleie enthält 15—20% davon. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in heißer Kalilauge und stark verdünnter Schwefelsäure. Kocht man Kleie mit verdünnter Schwefelsäure, so wird ihr die furfurogebende Substanz völlig entzogen. Dieselbe wandelt sich dabei in eine zuckerartige Substanz um, welche, bei der Destillation mit Schwefelsäure, Furfuröl liefert. Beim Füttern eines Schweines mit Kleie wird die furfurogebende Substanz in dem Koth konzentriert.

2. 2,5-Methylfurfuröl $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{O.CHO}$. *V.* Bei der Destillation von Holz bei niedriger Temperatur (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 161). Entsteht, neben Furfuröl, beim Destillieren von (10 Thln.) Seetang (Fucus-Arten) mit (8 Thln.) Salzsäure (von 38%) und (24 Thln.) Wasser (BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 116) oder mit verd. H_2SO_4 (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 22, 83). Beim Destillieren von Rhamnose mit verd. H_2SO_4 (1 Thl. H_2SO_4 , 3 1/2 Thln. H_2O) (MAQUENNE). Ebenso aus Chinovose $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (E. FISCHER, LIEBERMANN, *B.* 26, 2420). — Man fraktioniert das rohe Methylfurfuröl im HEMPEL'schen Apparate (*Fr.* 20, 502), schüttelt die gegen 185° siedenden Theile mit NaHSO_3 und zerlegt die ausgeschiedenen und abgesogenen Krystalle durch (1 Mol.) Soda (H., J.). — Oel. Siedep.: 186,5—187° (i. D.); spec. Gew. = 1,1087 bei 18°. Löslich in 30 Thln. Wasser. Beim vorsichtigen Vermischen der Lösung von 1 Tropfen Methylfurfuröl in 5 cem Alkohol (von 90%) mit 1 cem Vitriol entsteht eine grüne Färbung. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure.

Hydromethylfurfuramid $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3 = (\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{O.CH})_2\text{N}_2$. *B.* Aus Methylfurfuröl und konc. wässrigem NH_3 (HILL, JENNINGS; BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 123; MAQUENNE). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 , CS_2 und Benzol.

Methylfurfurin $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 5 g Hydromethylfurfuramid mit 2,5 g NaOH und 25 cem H_2O (BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 123). — Amorph. — $(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{.HCl})_2\text{.PiCl}_4$. Niederschlag; mikroskopische Blättchen. — Dioxalat $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{.C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Warzen.

3. Maltol $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$. *B.* Beim Rösten von Malz (KILJANI, BAZLEN, *B.* 27, 3116). Die Kondensate der Röstdämpfe von Malzkaffeeabriken werden wiederholt mit CHCl_3 ausgeschüttelt und die CHCl_3 -Lösung vollständig abdestilliert. — Lange Nadeln (aus Alkohol von 50%) / derbe Krystalle (aus CHCl_3). FeCl_3 erzeugt eine violette Färbung. Mit Chamäleonlösung, wie auch beim Erhitzen mit Ag_2O , entstehen Essigsäure und CO_2 . Wird beim Kochen mit rauch. HJ nicht verändert. — $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Aus Maltol, Kalilauge und CaCl_2 (KILJANI, BAZLEN, *B.* 27, 3118). Seideglänzende Nadeln. — $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadeln und Prismen. — $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2$. Grüne Nadelchen.

Maltolbenzoat $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{.C}_7\text{H}_5\text{O}$. Krystalle (aus Alkohol von 95%). Schmelzp.: 115—116° (KILJANI, BAZLEN, *B.* 27, 3118).

4. Furfurakrolein $C_7H_6O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CHO$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Acetaldehyd und Furfuröl mit Natronlauge (SCHMIDT, *B.* 13, 2342). $C_5H_4O_2 + C_2H_4O = C_7H_6O_2 + H_2O$. — *D.* Die Lösung von 1 Thl. Furfuröl und 2 Thln. Aldehyd (oder Paraldehyd) in 100 Thln. Wasser wird mit 5 Thln. zehnpromcentiger Natronlauge erwärmt, bis eben Braunfärbung eintritt. Dann wird mit Weinsäure neutralisirt und destillirt; das Destillat schüttelt man mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung, bis der Siedepunkt auf 210° gestiegen ist. Der Destillationsrückstand wird zum Erstarren gebracht, abgepresst, aus heissem Wasser unkrystallisirt und schliesslich sublimirt. — Zimmetartig riechende Nadeln. Schmelzp.: 51° ; siedet oberhalb 200° unter theilweiser Zersetzung; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Löst sich in einer Lösung von Anilin in Eisessig mit grüner Farbe.

Chlorfurfurakrolein $C_7H_5ClO_2 = C_4H_3O.CH:CCl.CHO$. *B.* Eine auf $50-60^{\circ}$ erwärmte wässrige Lösung (1:200) von (1 Mol.) Furfuröl wird allmählich mit der wässrigen Lösung (1:40) von (2 Mol.) Chloracetaldehyd versetzt und das stetig geschüttelte Gemisch durch Zusatz von wenig Natronlauge (von 10%) stets schwach alkalisch gehalten. Man operirt rasch, erhitzt schliesslich nahe zum Sieden, übersättigt mit verd. H_2SO_4 , lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann im Dampfströme (MEHNE, *B.* 21, 423). — Hellgelbe, breite, glänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 79° . Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Vitriolöl oder salzsaures Anilin grün gefärbt.

α -Chlorfurfurakroleinoxim $C_7H_6ClNO_2 = C_4H_3O.CH:CCl.CH:N.OH$. *B.* Aus α -Chlorfurfurakrolein, $NH_3.OHCl$ und Soda (MEHNE, *B.* 21, 425). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $164-165^{\circ}$. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr wenig in Ligroin.

5. Furfurcrotonaldehyd $C_8H_8O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CH_2.CHO$. *B.* Man erwärmt ein Gemenge von 1 Thl. Furfuröl, 2 Thln. Propionaldehyd, 100 Thln. Wasser und 5 Thln. zehnpromcentiger Natronlauge auf $20-30^{\circ}$, neutralisirt mit Weinsäure und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt (SCHMIDT, *B.* 14, 574). — Gelbliches Oel. Nicht unzersetzt destillirbar; siedet bei 121° bei 111 mm, unter theilweiser Bildung von Kondensationsprodukten. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verharzt bald an der Luft. Löst sich in einem Gemisch von Anilin und Eisessig mit grüner Farbe. Giebt mit Fuchsinlösung und SO_2 eine intensiv gelbe Färbung, die bald violettroth wird.

K. Ketone.

1. Acetyl-2,5- $\alpha\alpha$ -Dimethylfuran $C_8H_{10}O_2 = \begin{matrix} CH_3.CO.C-CH \\ CH_3.C.O.C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei 8–9stündigem Erhitzen auf 200° eines Gemisches aus 75 g Bernsteinsäure, 15 g $ZnCl_2$, 300 g Essigsäureanhydrid und 30 g wasserfreiem Natriumacetat (MAGNANINI, BENTIVOGLIO, *G.* 24 [1] 435). Man verjagt das überschüssige Anhydrid durch Destillation im Vakuum und destillirt den Rückstand im Dampfströme. — Flüssig. Siedep.: $193-196^{\circ}$. Beim Erhitzen mit konc. NH_3 auf 100° entsteht 4-Acetyl-2,5-Dimethylpyrrol.

Oxim $C_8H_{11}NO_2 = CH_3.C(N.OH).C_6H_7O$. Silberglänzende Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 78° (MAGNANINI, BENTIVOGLIO).

2. Furfuralaceton $C_8H_8O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Aus Furfuröl, Aceton und Natronlauge (J. SCHMIDT, *B.* 14, 1459; CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 144). $C_4H_3O.CHO + (CH_3)_2CO = C_8H_8O_2 + H_2O$. — *D.* Man versetzt die Lösung von 10 Thln. Furfuröl in 500 cem Wasser mit 15 Thln. Aceton, giebt 15 cem Natronlauge (von 10%) hinzu, lässt 24 Stunden stehen, schüttelt dann mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vakuum (CL., P.). — Lange, breite Nadeln. Schmelzp.: 39 bis 40° . Siedet unter starker Zersetzung bei 229° ; siedet unzersetzt bei $135-137^{\circ}$ bei 33–34 mm (CL., P.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwieriger in Ligroin. Löst sich in Vitriolöl mit hellbräunlichgelber Farbe, die bei gelindem Erwärmen in ein intensives, dunkles Weinroth übergeht. Löst sich in Acetylchlorid mit hellröthlicher Farbe, die beim Erwärmen smaragdgrün wird; durch Wasserzusatz wird diese Färbung aufgehoben.

3. Desoxyfuroin $C_{10}H_8O_3 = C_4H_3O.CO.CH_2.C_4H_3O$. *B.* Die Lösung von 1 Thl. Furoin in 10 Thln. Alkohol wird mit Zinkstaub und dann allmählich mit alkoholischer HCl ver-

setzt (MACNAIR, A. 258, 224). Man gießt in das 3–4fache Vol. H₂O, schüttelt das gefällte Oel mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Dampfströme. Das Destillat wird ausgeäthert. — D. Man tröpfelt Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) in ein Gemisch aus 15 g Furoin, 260 ccm absol. Alkohol und Zinnfolie (BADER, B. 28 [2] 992). — Oel, das im Kältegemisch erstarrt. Schmelztp.: 20°; Siedep.: 159 bis 160° bei 27 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Oxim C₁₀H₉NO₂ = C₄H₃O.C(N.OH).CH₂.C₄H₈O. Nadeln. Schmelztp.: 94–96° (MACNAIR). — Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin.

4. Furoin C₁₀H₈O₄ = C₄H₃O.CO.CH(OH).C₄H₈O. D. Durch 1/2–3/4 stündiges Kochen von 40 Thln. Furfurol mit 30 Thln. Alkohol, 80 Thln. Wasser und 4 Thln. KCN (von 95%) (E. FISCHER, A. 211, 218). Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser und dann mit kleinen Mengen Alkohol gewaschen. Man löst sie in wenig siedendem Toluol und fügt das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzu. — Feine Prismen; Schmelztp.: 135°. Lässt sich, bei Luftabschluss, unzersetzt überdestilliren. Schwer löslich in heißem Wasser und Aether, viel leichter in warmem Alkohol und besonders in Toluol. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit blaugrüner Farbe. Koncentrirte Salzsäure wirkt verharzend. Furoin löst sich leicht in Natronlauge zu einer blaugrünen, im durchfallenden Lichte tief dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft farblos wird, unter Bildung von Fural. Liefert bei der Einwirkung von Natriumamalgam, in verdünnter alkoholischer Natronlösung, ein gelbes, flockiges, in Säuren unlösliches, in Alkalien lösliches Reduktionsprodukt, während mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure Desoxyfuroin C₄H₃O.CO.CH₂.C₄H₈O erhalten wird.

Acetylfuroin C₁₂H₁₀O₅ = C₁₀H₇(C₂H₅O)O₄. D. Man kocht 1 Thl. Furoin eine kurze Zeit mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (F., A. 211, 220). Das Produkt wird in 3–4 Thln. CHCl₃ gelöst, aus dieser Lösung, durch Ligroin, ein Harz gefällt und das Filtrat verdunstet. — Warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelztp.: 76–77°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit alkoholischem Kali, schon in der Kälte, dieselbe Färbung wie Furoin.

Furoinoxim C₁₀H₉NO₄ = C₄H₃O.C(N.OH).CH(OH).C₄H₈O. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelztp.: 160–161° (MACNAIR, A. 258, 223). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

5. Furalacetophenon C₁₃H₁₀O₂ = C₄H₃O.CH:CH.CO.C₆H₅. B. Durch Vermischen von 9,6 g Furfurol und 12 g Acetophenon, gelöst in 100 g Alkohol, mit 6 g Natronlauge (von 10%) (KOSTANECKI, PODRAJANSKY, B. 29, 2248). — Dickflüssig. Siedep.: 317°.

6. Verbindung C₁₃H₈O₆ = (OH)₂.C₆H₂<O>C:CH.C₄H₈O. B. Aus Chlorgallacetophenon, Furfurol und etwas Kalilauge (FRIEDLÄNDER, LÖWY, B. 29, 2435). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 224–225°, unter Bräunung. Das Diacetylderivat schmilzt bei 201° (FR., L.).

7. Furalmethyl-p-Tolyketon C₁₄H₁₂O₂ = C₄H₃O.CH:CH.CO.C₆H₄.CH₃. B. Aus Furfurol, Methyl-p-Tolyketon und Natronlauge (KOSTANECKI, PODRAJANSKY, B. 29, 2248). — Gelbe Sphäse. Schmelztp.: 67°.

8. Furalbenzalacetone C₁₅H₁₂O₂ = C₄H₃O.CH:CH.CO.CH:CH.C₆H₅. B. Bei mehrtägigem Stehen eines mit 200 Thln. Wasser, 130 Thln. Alkohol und 10 Thln. Natronlauge (von 10%) versetzten Gemenges von 10 Thln. Furfuralacetone C₄H₃O.CH:CH.CO.CH₃ und 8 Thln. Benzaldehyd oder von 10 Thln. Benzylidenacetone C₆H₅.CH:CH.CO.CH₃ und 7 Thln. Furfurol (CLAISEN, PONDER, A. 223, 147). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroin umkrystallisirt. — Strohgelbe Blätchen oder flache Prismen (aus Ligroin). Schmelztp.: 55–56°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl₃ und Benzol, schwerer in Ligroin. Löst sich in Vitriolöl mit tief dunkelrother Farbe.

L. Di- und Triketone.

1. 2,5-Dimethyl-3,4-Diacetylfuran C₁₀H₁₂O₃ = $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{.CO.C-} \\ \text{CH}_3\text{.C.O.C} \\ \text{C.CO.CH}_3 \end{matrix}$. B. Beim Auflösen von 4 g 3,4-Diäthanoyl-2,5-Hexandione CH₃.CO.CH(C₂H₅O).CH(C₂H₅O).CO.CH₃

in 7 ccm kaltem Vitriolöl (MULLIKEN, *Am.* 15, 532). Man gießt, nach 10 Minuten, in 50 ccm kaltes Wasser. Beim Aufkochen von 2 g Tetraacetyläthan mit 5 ccm HCl (spec. Gew. = 1,19) (ZANETTI, *G.* 23 [2] 307). $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 63°.

2. Furil $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$. *D.* Man löst 1 Thl. Furoin in 12 Thln. heißen Alkohols, setzt nach dem Erkalten die zur Lösung des Niederschlages gerade erforderliche Menge Natronlauge hinzu, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt auf 0° ab und leitet Luft hindurch. Ist die Lösung schmutzigbraun geworden, so fällt man mit Wasser aus und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (E. FISCHER, *A.* 211, 221). — Goldgelbe Nadeln; Schmelzpt.: 162°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in CHCl_3 . Wird durch concentrirte Salzsäure leicht zersetzt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Furoin. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Furilsäure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$. Zerfällt, beim Schütteln mit Alkohol und etwas KCN, in Furfuröl und Brenzschleimsäureäthylester (JOURDAN, *B.* 16, 659).

Oktochromid $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\cdot\text{Br}_8$. *D.* Durch Eintragen von 1 Thl. Furil in 40 Thle. gut gekühlten Broms (F., *A.* 211, 224). Auf eine wässrige Furillösung ist Brom ohne Wirkung. — Gelbe, körnige Krystalle. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei etwa 185° unter Bildung von Dibromfuril und etwas Bromfuril. Sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in siedendem Chloroform.

Bromfuril $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrO}_4$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Furiloktochromid. Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Dibromfurils (F., *A.* 211, 227). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus kochendem Wasser). Leicht löslich in warmen Alkalien, dabei in Bromfurilsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrO}_5$ (?) übergehend. Liefert, bei längerem Kochen mit Ag_2O , eine bromhaltige Säure.

Dibromfuril $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$. *B.* Durch Erhitzen von Furiloktochromid auf 190—200° (F., *A.* 211, 225). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 183—184°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol (Trennung von Bromfuril). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochenden Alkalien, dabei in Dibromfurilsäure übergehend.

Difuranylchinoxalin-m-Carbonsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{N}:\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \\ \text{N}:\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \end{matrix}$. *B.* Aus 3,4-Diaminobenzoësäure und Furil, beide gelöst in heißem Eisessig (ZEHRA, *B.* 23, 3626). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 245°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Aether, unlöslich in Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün. Die Lösung in Salzsäure ist gelbroth, die in Vitriolöl kirschroth. — $\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)_2$ (über H_2SO_4). Nadelchen. Schwer löslich in Wasser.

Furiloxim $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_4 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$. *a.* α -Derivat. *B.* Bei dreitägigem Stehen von 1 Thl. Furil mit 1 Thl. $\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{HCl}$ und 15 Thln. Alkohol (MACNAIR, *A.* 258, 226). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 106°. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

b. β -Derivat. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Furil mit 8 Thln. Alkohol und (1 Mol.) $\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{HCl}$ (MACNAIR). Man gießt in das 6fache Vol. H_2O , kocht dann einige Minuten und läßt stehen. Die abfiltrirte Lösung wird über H_2SO_4 verdunstet. — Prismen. Schmelzpt.: 97—98°. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Furildioxim $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$. *a.* α -Derivat $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. *D.* Wie bei β -Furilmonoxim (MACNAIR, *A.* 258, 289). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, wasserhaltig, bei 90—100° und wasserfrei bei 166—168°. Außerst löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol und Ligroin.

b. β -Derivat. *B.* Man erhitzt 1 Thl. α -Dioxim mit 4 Thln. absoluten Alkohols 5 Stunden lang auf 150—160° (MACNAIR). — Schmilzt bei 188—190° unter Zersetzung. Ziemlich wenig löslich in kaltem Aether.

3. Benzfuril $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$. *B.* Bei der Oxydation von Benzfuroin $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ mit alkalischer Kupferlösung (E. FISCHER, *A.* 211, 229). — *D.* Die Lösung von 2 Thln. Benzfuroin in 50 Thln. heißem Alkohol wird mit 70 Thln. einer schwach alkalischen Kupferlösung (enthaltend 6 Thle. krystallisirten Kupfervitriol) und so viel Wasser versetzt, dass eine völlige Lösung entsteht. Man hält das Gemisch bei 50°, solange noch CaO reducirt wird. Dann verdünnt man mit Wasser, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit heißem Wasser versetzt. — Feine, gelbe Nadeln.

Schmelzp.: 41°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Benzfurilsäure $C_{12}H_{10}O_4$.

Tetrabromid $C_{12}H_8O_3.Br_4$. *D.* Durch Eintragen von trockenem Benzfural in 25 Thle. kalten Broms (FISCHER). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127–128°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol. Verliert bei 260° lebhaft Brom und HBr.

4. Furaldiacetophenon $C_{21}H_{18}O_3 = C_4H_8O.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Bei 10 Min. langem Erwärmen von 9,6 g Furfural mit 36 g Acetophenon, 100 Thln. Alkohol und 20 g Natronlauge (von 40%) (KOSTANECKI, PODRAJANSKY, *B.* 29, 2248). — Glänzende, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°.

5. Fural-bis-Methyl-p-Tolyketon $C_{23}H_{22}O_3 = C_4H_8O.CH(CH_2.CO.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Furfural, Methyl-p-Tolyketon und Natronlauge, wie bei Furaldiacetophenon (KOSTANECKI, PODRAJANSKY, *B.* 29, 2249). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 112–113°.

6. Difuraltriacetophenon $C_{34}H_{28}O_5 = C_6H_5.CO.CH[CH(C_4H_8O).CH_2.CO.C_6H_5]_2$.

a. α-Derivat. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 9,6 g Furfural, 18 g Acetophenon, 100 g Alkohol und 20 g Natronlauge (von 40%) (KOSTANECKI, PODRAJANSKY, *B.* 29, 2250). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°.

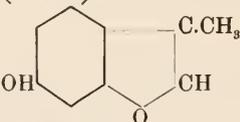
b. β-Derivat. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade eines Gemisches aus 9,6 g Furfural, 18 g Acetophenon, 100 g Alkohol und 20 g Natronlauge (von 40%) (K., P.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211–212°.

XVIII. Zweikernige Furankörper.

A. Alkylderivate.

1. Cumaron $C_6H_6O = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH \\ O \end{smallmatrix} \rangle CH$ s. Bd. II, S. 1675.

2. β-Methylcumaron $C_9H_8O = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ O \end{smallmatrix} \rangle CH$ s. Bd. II, S. 1676.

3. m-Oxymethylcumaron $C_9H_8O_2 =$  *B.* Bei der trockenen

Destillation von m-Oxymethylcumarilsäure (HANTZSCH, *B.* 19, 2929). $OH.C_6H_3.C_2(CH_3)O.CO_2H = C_9H_8O_2 + CO_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 96–97°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen; sublimiert langsam, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkalien.

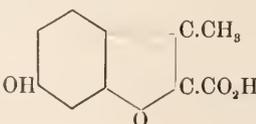
4. Dimethylcumaron $C_{10}H_{10}O = CH_3.C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ O \end{smallmatrix} \rangle CH$ s. Bd. II, S. 1679.

B. Carbonsäuren.

1. Cumarilsäure $C_9H_6O_3$ s. Bd. II, S. 1675.

2. β-Methylcumarilsäure $C_{10}H_8O_3$ s. Bd. II, S. 1676.

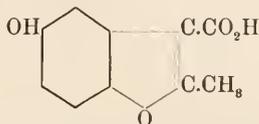
3. Säuren $C_{10}H_8O_4$.

1. m-Oxymethylcumarilsäure  + 1/2 H₂O. *B.* Der Aethyl-

ester entsteht, wenn man in die Lösung von (1 Atom) Natrium in absolutem Alkohol (1 Mol.) Resorcin und darauf sofort (1 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester einträgt (HANTZSCH, B. 19, 2928). $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_4\text{ClO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Man kocht, bis das Gemisch neutral reagiert, verdunstet dann den Alkohol und krystallisiert den Rückstand aus Benzol um. Man verseift den erhaltenen Ester durch wässrige Kalilauge und fällt die Lösung durch HCl. — Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 226° , unter Entwicklung von CO_2 . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in CO_2 und m-Oxymethylcumaron $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_2\text{H}(\text{CH}_3)\text{O}$.

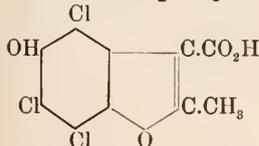
Aethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Nadeln. Schmelzpt.: 178° (HANTZSCH). Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol und noch weniger in Benzol. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit hellblauer Fluorescenz. Liefert, mit Natriumäthylat und Chloracetessigsäureäthylester, die Diäthylester der zwei isomeren Benzodimethyldifurandicarbonsäuren $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$.

2. p-Oxybenzo- α -Methylfuran- β -Carbonsäure



Aethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. B. Beim Erwärmen von 1 Mol. Chinon mit 1 Mol. Acetessigsäureäthylester und einer 50procentigen Lösung von ZnCl_2 in absol. Alkohol (IKUTA, J. pr. [2] 45, 80). — Blättchen oder flache Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: 137° . Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen purpurroth.

Trichlor-p-Oxybenzo- α -Methylfuran- β -Carbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4 =$

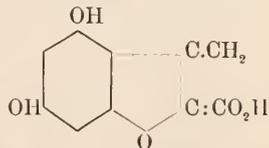


B. Der Aethylester entsteht bei einstündigem Kochen von

1 Thl. Trichlorhydrochinonacetessigsäureester mit 10 Thln. Eisessig und einigen Tropfen Vitriolöl (IKUTA, J. pr. [2] 45, 67). $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{Cl}_3\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Man versetzt mit Wasser und verseift den gefällten Ester durch (2 Mol.) alkoholisches Kali. — Nadeln. Schmelzpt. 258° . Unzersetzt flüchtig. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine dunkelrothblaue Färbung.

Aethylester $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Nadeln. Schmelzpt.: 138° (IKUTA). Leicht löslich in CHCl_3 , schwerer in Alkohol und Aether.

4. m α -Dioxymethylcumarilsäure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} =$



B. Man versetzt Natriumäthylat (mit 1 Atom Natrium) mit (1 Mol.) Phloroglucin und dann mit (1 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester (LANG, B. 19, 2934). $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_4\text{ClO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Es entsteht Dioxymethylcumarilsäureäthylester, den man durch Kalilauge verseift. — Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 281° unter Abgabe von CO_2 . Löst sich in warmem Vitriolöl mit indigoblauer Farbe. — Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Aethylester $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Kleine Nadeln. Schmelzpt.: 242° (LANG). Löst sich in kalten Alkalien.

5. Dymethylcumarilsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\langle\frac{\text{C}(\text{CH}_3)}{\text{O}}\rangle\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ s. Bd. 11, S. 1679.

Oxydimethylisocumarilsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \frac{\text{CH}_3}{\text{OH}}\text{C}_6\text{H}_2\langle\frac{\text{C}(\text{CO}_2\text{H})}{\text{O}}\rangle\text{C}\cdot\text{CH}_3$. B. Der Aethylester entsteht, neben Trimethylbenzodifurandimethylsäureäthylester, bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen von 10 g Toluolinon mit 25 g Acetessigester und 30 g ZnCl_2 , gelöst in 30 g Aceton (GRAEBE, LEVY, A. 283, 252). Die nach 24 Stunden abgesehenen Krystalle werden abfiltrirt und mit trockenem Ligroin behandelt, in welchem sich der Trimethyl-

benzodifurandimethylsäureäthylester löst. — Nadeln (aus Essigsäure von 50%). Sublimierbar. Zersetzt sich bei 280° unter Gasentwicklung. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, kaum in Aether und Benzol.

Methylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_{11}H_9O_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzpunkt: 185° (GRAEBE, LEVY).

Aethylester $C_{13}H_{14}O_4 = C_{11}H_9O_4 \cdot C_2H_5$. Glänzende, trimetrische Pyramiden. Schmelzpunkt: 173° (GR., L.). Unlöslich in Wasser und Ligroin. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Acetylderivat $C_{15}H_{16}O_5 = C_2H_5O \cdot C_{11}H_9O_4 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 96° (GRAEBE, LEVY).

Benzoylderivat $C_{20}H_{18}O_5 = C_{13}H_{13}O_4 \cdot C_7H_5O$. Krystalle (aus Ligroin). Schmelzpunkt: 94—95° (GRAEBE, LEVY).

Dichloroxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_9Cl_2O_4 = \begin{matrix} OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C_6Cl_2 \langle \begin{matrix} C(CO_2H) \\ | \\ O \end{matrix} \rangle C \cdot CH_3$.

B. Der Aethylester entsteht aus (1 Mol.) Oxydimethylisocumarilsäureester, gelöst in (50 Thln.) Aether, und (4 At.) Chlor (GRAEBE, LEVY, A. 283, 258). — Zersetzt sich bei 260—270°. Unlöslich in Wasser und Benzol. — $Ba(C_{11}H_7Cl_2O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle.

Aethylester $C_{13}H_{12}Cl_2O_4 = C_{11}H_7Cl_2O_4 \cdot C_2H_5$. Monokline (FOCK, A. 283, 259) Tafeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 134—135° (GRAEBE, LEVY). Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht die Verbindung $C_{13}H_{11}ClO_5$.

Acetylderivat $C_{15}H_{14}Cl_2O_5 = C_2H_5O \cdot C_{11}H_6Cl_2O_4 \cdot C_2H_5$. Prismen. Schmelzpunkt: 138 bis 139° (GRAEBE, LEVY).

Trichloroxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_7Cl_3O_4 = \begin{matrix} O \\ || \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C_6Cl_3 \langle \begin{matrix} C(CO_2H) \\ | \\ O \end{matrix} \rangle C \cdot CH_3$.

Aethylester $C_{13}H_{11}Cl_3O_4 = C_{11}H_6Cl_3O_4 \cdot C_2H_5$. B. Aus (1 Mol.) Oxydimethylisocumarilsäureäthylester, gelöst in Aether, und (6 At.) Chlor (GRAEBE, LEVY, A. 283, 260). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). Schmelzpunkt: 103°. Liefert kein Acetylderivat. Bei der Reduktion mit $Sn + HCl$ entsteht Oxydimethylchlorisocumarilsäureester. Mit HNO_3 entsteht die Verbindung $C_{13}H_{11}ClO_5$.

Chlordimethylisocumarilsäureäthylester-o-Chinon $C_{13}H_{11}ClO_5 = \begin{matrix} O \\ || \\ O \end{matrix} \rangle C_6(CH_3) \langle \begin{matrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ | \\ O \end{matrix} \rangle C \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Di- oder Trichloroxydimethylisocumarilsäureester, gelöst in Eisessig, mit (1—2 ccm) HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (GRAEBE, LEVY, A. 283, 262). Man fällt mit Wasser. — Rubinrothe Tafeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 118—119°. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Bei der Reduktion mit SO_2 entsteht Chlordioxydimethylisocumarilsäureäthylester $C_{13}H_{13}ClO_5$. Mit 3,4-Diaminotoluol entsteht das Chinoxalin $C_{20}H_{17}ClN_2O$.

Chlordioxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_9ClO_5 = \begin{matrix} (OH)_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C_6Cl \langle \begin{matrix} C(CO_2H) \\ | \\ O \end{matrix} \rangle C \cdot CH_3$.

B. Der Aethylester entsteht beim Einleiten von SO_2 in die alkoholische Lösung von Chlordimethylisocumarilsäureäthylester-o-Chinon $C_{13}H_{11}ClO_5$ (GRAEBE, LEVY, A. 283, 263). Man fällt mit Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{13}ClO_5 = C_{11}H_7ClO_5 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 170 bis 171° (GRAEBE, LEVY). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

Diacetylderivat $C_{17}H_{17}ClO_7 = (C_2H_5O)_2 \cdot C_{11}H_6ClO_5 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 136° (GRAEBE, LEVY).

Dibenzoylderivat $C_{27}H_{21}ClO_7 = (C_7H_5O)_2 \cdot C_{11}H_6ClO_5 \cdot C_2H_5$. Schmelzpunkt: 174—175° (GRAEBE, LEVY). Schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{20}H_{17}ClN_2O_5 = CH_3 \cdot C_6H_5 \langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \rangle C_6(CH_3)Cl \langle \begin{matrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ | \\ O \end{matrix} \rangle C \cdot CH_3$. B. Man vermischt die auf 0° abgekühlten, alkoholischen Lösungen von Chlordimethylisocumarilsäureäthylester-o-Chinon und 3,4-Diaminotoluol und lässt 6 Stunden stehen (GRAEBE, LEVY, A. 283, 264). Man fällt mit Wasser. — Rothviolette Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 162°.

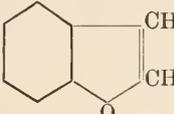
Bromoxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_9BrO_4$. **Aethylester** $C_{13}H_{10}BrO_4 = C_{11}H_8BrO_4 \cdot C_2H_5$. B. Aus (1 Mol.) Oxydimethylisocumarilsäureester, gelöst in $CHCl_3$, und (2 At.) Brom (GRAEBE, LEVY, A. 283, 256). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 208°. Wenig löslich in Alkohol und Aether.

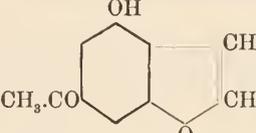
Acetylderivat $C_{15}H_{16}BrO_5 = C_2H_5O \cdot C_{11}H_7BrO_4 \cdot C_2H_5$. Schmelzpunkt: 137—138° (GRAEBE, LEVY).

Dibromoxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_8Br_2O_4$. Aethylester $C_{18}H_{12}Br_2O_4 = C_{11}H_7Br_2O_4 \cdot C_2H_5$. B. Aus (1 Mol.) Oxydimethylisocumarilsäureester und (4 At.) Brom (GRAEBE, LEVY). — Schmelzp.: 123–124°.

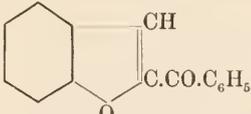
Tribromoxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_7Br_3O_4 = \begin{matrix} O \\ \parallel \\ CH_3-C_6-Br_3 \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \parallel \\ C(CO_2H) \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \parallel \\ C \end{matrix}$. CH_3 (?). Aethylester $C_{18}H_{11}Br_3O_4 = C_{11}H_6Br_3O_4 \cdot C_2H_5$. B. Beim Eintröpfeln von überschüssigem Brom in eine kochende Lösung von Oxydimethylisocumarilsäureester in $CHCl_3$ (GRAEBE, LEVY). — Schmelzp.: 145°. Schwerer löslich in Alkohol, als das Mono- und Dibromderivat. — Liefert kein Acetylderivat.

C. Ketone.

1. **Cumaron** $C_9H_8O_4 =$  siehe Bd. II, S. 1675.

2. **m-Acetyl- α -o-Oxycumaron** $C_{10}H_8O_3 =$  . B. Bei lang-

samer Destillation von β -Furallävulinsäure im CO_2 -Strome (KEHRER, KLEBERG, B. 26, 347). $C_4H_8O \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_{10}H_8O_3 + H_2O$. Man schüttelt das in verd. Natronlauge gelöste Destillat mit Aether und fällt auf der alkalischen Lösung das Keton durch CO_2 . — Schmelzp.: 190°.

3. **α -Benzoylcumaron** $C_{15}H_{10}O_2 =$  . B. Man versetzt eine

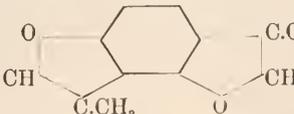
alkoholische Lösung von Salicylaldehyd mit etwas über 1 Mol. alkoholischem Kali, kocht bis alles Kalisalz gelöst ist, fügt dann (1 Mol.) 1²-Bromacetophenon, gelöst in Alkohol, hinzu und kocht 2 Stunden lang (RAP, G. 25 [2] 286). Die vom KCl abfiltrirte Lösung wird eingengt und 12 Stunden stehen gelassen. — Längliche Prismen (aus Alkohol von 80%). Schmelzp.: 90–91°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Oxim $C_{15}H_{11}NO_2 = C_9H_5O \cdot C(N.OH) \cdot C_6H_5$. Kurze Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 125–126° (RAP). Der Schmelzpunkt ändert sich beim Umkrystallisiren der Substanz.

XIX. Dreikernige Furankörper.

A. Alkylderivate.

1. **Benzodimethyldifuran** $C_{12}H_{10}O_2$.

1. **m-Derivat**  . B. Beim Glühen des Kalium-

salzes der m-Benzodimethyl- β -Difurandicarbonsäure mit Kalk (HANTZSCH, B. 19, 2933).

$\begin{matrix} CH_3 \cdot C \\ \parallel \\ CO_2H \cdot C \cdot O \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_2 \\ \parallel \\ O \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix} \begin{matrix} C \cdot CH_3 \\ \parallel \\ O \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix} = C_{12}H_{10}O_2 + 2CO_2$. — Erstarrt im Kältegemisch zu Prismen und schmilzt dann bei 27° (H., B. 20, 1337). Siedep.: 270° bei 720 mm. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

2. **p-Derivat**. B. Beim Glühen des Kaliumsalzes der p-Benzodimethyldifurandicarbonsäure mit Kalk (NORN, B. 20, 1337). — Große, perlmutterglänzende, bläulich fluorescirende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Methylnaphtofuran $C_{13}H_{10}O = C_{10}H_8 \begin{matrix} \text{O.CH} \\ \diagdown \\ \text{C.CH}_3 \end{matrix}$. a. α -*Derivat*. B. Bei der trocknen Destillation der Methyl- α -Naphthofurancarbonsäure oder besser beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Kali (HANTZSCH, PFEIFFER, B. 19, 1304). — Erstarrt bei -12° und schmilzt dann bei $34-35^\circ$. Siedep.: $297-299^\circ$. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Reducirt, beim Kochen, $AgNO_3$. Die grünlichgelbe Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen grün, dann intensiv purpurviolett und beim Verdünnen mit Wasser wieder grün.

b. β -*Derivat*. B. Bei der Destillation der Methyl- β -Naphthofurancarbonsäure mit Natronkalk (HANTZSCH, PFEIFFER, B. 19, 1305). — Schmelzp.: 59° . Verhält sich ganz wie die isomere α -Verbindung.

3. Methylphenylenfuran $C_{17}H_{12}O = \begin{matrix} C_6H_4.C.CH \\ \text{C}_6H_4.C.O.C.CH_3 \end{matrix}$ siehe Verbindung $C_{17}H_{12}O$ Bd. III, S. 447.

4. β -Naphthodiphenyldihydrofuran $C_{24}H_{18}O = C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} C(C_6H_5)_2$ (?). B. Bei 2-tägigem Stehen von 6 g β -Naphthol mit 4 g Diphenylvinyläthyläther ($C_6H_5)_2C:CH.OC_2H_5$ und 20 ccm Eisessig (mit Salzsäuregas gesättigt) (BUTTENBERG, A. 279, 333). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $141-142^\circ$. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol schwerer in Alkohol. Unlöslich in Natronlauge.

B. Carbonsäuren.

1. Methyl- α -Naphthofurancarbonsäure $C_{14}H_{10}O_3 = C_{10}H_6 \begin{matrix} C.CH_3 \\ \diagdown \\ \text{O.C.CO}_2H \end{matrix}$.

a. α -*Säure*. B. Man bereitet zunächst aus Chloracetessigsäureäthylester und α -Naphtholnatrium den Ester $CH_3.CO.CH(OC_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$ und trägt diesen dann in Vitriolöl ein. $CH_3.CO.CH(OC_{10}H_7).CO_2.C_2H_5 = C_{14}H_{10}O_3.C_2H_5 + H_2O$. Man fällt die Lösung mit Wasser und verseift den gefällten Ester durch alkoholisches Kali (HANTZSCH, PFEIFFER, B. 19, 1303). — Flache Nadelchen (aus Eisessig). Sublimirt teilweise unzersetzt. Schmilzt, unter Zersetzung, bei $243-245^\circ$. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Methyl- α -Naphthofuran $C_{13}H_{10}O$. Kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (H., Pf.). Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

b. β -*Säure*. B. Wie die isomere α -Säure aus Chloracetessigester, β -Naphtholnatrium und Vitriolöl (HANTZSCH, PFEIFFER, B. 19, 1304). — Schmelzp.: $253-254^\circ$. Verhält sich ganz wie die α -Säure. — $Na.A + 4H_2O$. Glänzende Nadeln.

2. Säuren $C_{14}H_{10}O_6$.

1. *o-Benzodimethyldifurandicarbonsäure* $CH_3.C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{C.CH}_3 \\ \text{C.CO}_2H \end{matrix}$. B. Man erwärmt trockenes Dinatriumbrenzkatechin mit 2 Mol. Chloracetessigester, trägt das gewaschene Produkt in Vitriolöl ein und fällt die Lösung, nach mehrstündigem Stehen, mit Wasser (NUTT, B. 20, 1337). Der gefällte Ester wird durch alkoholisches Kali verseift. — Gleich der isomeren p-Säure. — $Ba.C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (NUTT). Unlöslich in kalter Natronlauge.

2. *m-Benzodimethyl- α -Difurandicarbonsäure*

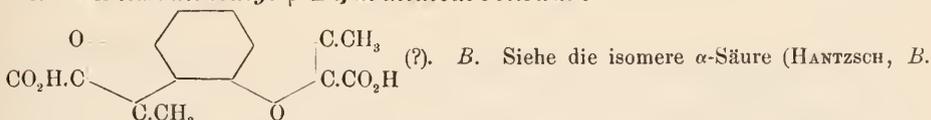
$CH_3.C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{C.CH}_3 \\ \text{C.CO}_2H \end{matrix}$ (?). B. Der Diäthylester entsteht, neben dem isomeren Ester der β -Säure, wenn man zu der Lösung von (2 Atomen) Natrium in absol. Alkohol (1 Mol.) Resorcin hinzufügt, die Lösung verdunstet und den bei 120° (im Wasserstoffstrom) getrockneten Rückstand mit (2 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester übergießt

meren Ester der β -Säure, wenn man zu der Lösung von (2 Atomen) Natrium in absol. Alkohol (1 Mol.) Resorcin hinzufügt, die Lösung verdunstet und den bei 120° (im Wasserstoffstrom) getrockneten Rückstand mit (2 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester übergießt

(HANTZSCH, *B.* 19, 2931). $C_6H_4(ONa)_2 + 2C_4H_4ClO_8 \cdot C_2H_5 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2 + 2NaCl + 2H_2O$. Beide Ester entstehen auch beim Versetzen von *m*-Oxymethylcumarilsäureäthylester mit C_2H_5ONa und Chloracetessigsäureäthylester. Der Ester der α -Säure entsteht in viel kleinerer Menge, als jener der β -Säure, und zwar hauptsächlich, wenn die Einwirkung von Chloracetessigester auf Natriumresorcin unter starker Erhitzung verläuft. Man erwärmt schliesslich, bis neutrale Reaktion eintritt, verdunstet dann den Alkohol, zieht den Rückstand mit Benzol aus und verdunstet die Benzollösung. Den Rückstand lässt man einige Zeit mit Vitriolöl stehen, giebt hierauf Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Hierbei wird der meiste Ester der α -Säure ausgefällt. Aus der ätherischen Lösung krystallisiert der Ester der β -Säure. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Wird aus der alkalischen Lösung, durch HCl , als gelatinöse Masse gefällt. Mikroskopische Krystalle (aus Aether). Schmilzt weit oberhalb 310° unter Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol. Wird durch Eisenchlorid hellbraun gefärbt.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzpz.: 186° .

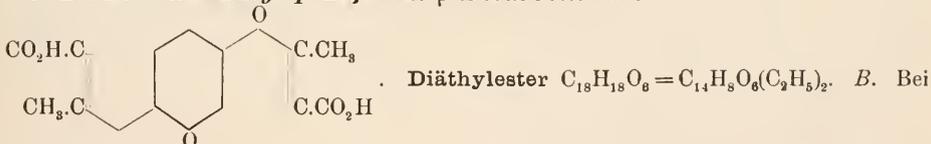
3. *m*-Benzodimethyl- β -Difurandicarbonsäure



19, 2931). — Gleich ganz der α -Säure. Das Kalisalz zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und *m*-Benzodimethylidifuran $C_{12}H_{10}O_2$.

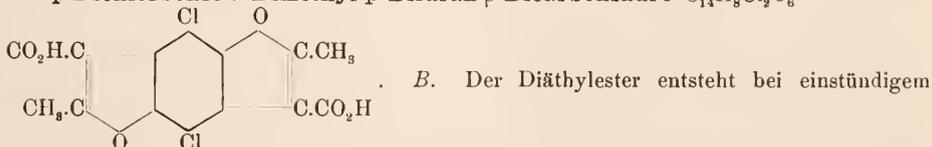
Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Kugelartige Aggregate. Schmelzpz.: 140 bis 141° (H.). In Lösungsmitteln leichter löslich als der isomere Ester der α -Säure.

4. *Benzo- α -Dimethyl-*p*-Difuran- β -Dicarbonsäure*



einstündigem Digeriren auf dem Wasserbade von 1 g Chinon mit 5 g Acetessigsäureäthylester und 6 g einer 50procentigen Lösung von $ZnCl_2$ in absol. Alkohol (PECHMANN, *B.* 21, 3005; IKUTA, *J. pr.* [2] 45, 78). $2C_6H_4O_2 + 2C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2 + C_6H_4(OH)_2 + 2H_2O$. — Nadeln. Schmelzpz.: 184° . Die Lösung in Vitriolöl wird, beim Erwärmen, intensiv blau.

p-Dichlorbenzo- α -Dimethyl *p*-Difuran- β -Dicarbonsäure $C_{14}H_8Cl_2O_6 =$



Kochen von Dichlorhydrochinondiacetessigsäurediäthylester mit Eisessig und einigen Tropfen Vitriolöl (IKUTA, *J. pr.* [2] 45, 72). Entsteht auch beim Chloriren von Benzodimethylidifurandicarbonsäureester. — Mikroskopische Nadeln, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sublimiert, ohne zu schmelzen. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine blaugrüne Lösung.

Diäthylester $C_{18}H_{16}Cl_2O_6 = C_{14}H_6Cl_2O_6(C_2H_5)_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpz.: 175° (IKUTA).

5. *p*-Benzodimethylidifurancarbonsäure $C_{14}H_{10}O_6 + H_2O = C_6H_2[O \cdot C(C \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2 + H_2O$. *B.* Man erwärmt Dinatriumhydrochinon mit 2 Mol. Chloracetessigsäureäthylester, trägt das erhaltene (gewaschene) Produkt in Vitriolöl ein und füllt, nach mehrstündigem Stehen, durch Wasser. Man verseift den gefällten Ester durch verdünntes, alkoholisches Kali (NURN, *B.* 20, 1336). — Gelatinöser Niederschlag, der zu einer amorphen, gelblichgrünen, unlöslichen Masse eintrocknet. Schmilzt oberhalb 360° . Das Kaliumsalz zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und *p*-Benzodimethylfuran. — Die Salze sind meist unlöslich. — $Ba \cdot C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Ag_2 \cdot A$. Niederschlag.

Diäthylester $C_8H_{18}O_6 = C_4H_8O_6(C_2H_5)_2$. Grünlichglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 150° (NUTH). Schwer löslich in siedendem Alkohol u. s. w.; unlöslich in Alkalien.

3. Trimethylbenzodifurandimethylsäure $C_{15}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot C < \overset{O}{\underset{O}{C}}(CO_2H) > C_6H(CH_3)_2 < \overset{O}{\underset{O}{C}}(CO_2H) > C \cdot CH_3$. *B.* Der Diäthylester entsteht, neben dem Oxydimethylisocumarilsäureester (s. d.), beim Erwärmen von Toluchinon mit Acetessigsäureester und $ZnCl_2$ (GRAEBE, LEVY, A. 283, 265).

Aethylester $C_{17}H_{16}O_6 = C_{15}H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Alkohol (GRAEBE, LEVY). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 220° . — $Na \cdot C_{17}H_{15}O_6$. — $K \cdot C_{17}H_{15}O_6$. Krystalle.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_6 = C_{15}H_{10}O_6 \cdot (C_2H_5)_2$. Schmelzpt.: 133° (GRAEBE, LEVY). Leicht löslich in Aceton, Aether, Ligroin und heißem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$. Löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Liefert, mit Brom (+ $CHCl_3$), ein Bromderivat $C_{19}H_{19}BrO_6$.

4. Benzotrimethyltrifurantricarbonsäure $C_{18}H_{12}O_9 + H_2O = C_6 \left[\begin{array}{l} -O \cdot C \cdot CO_2H \\ \diagdown \\ -C \cdot CH_3 \end{array} \right]_3 + H_2O$. *B.* Der Triäthylester entsteht aus trockenem Trinatriumphloroglucin und (3 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester (LANG, B. 19, 2935). $C_6H_3(ONa)_3 + 3C_4H_4ClO_8 \cdot C_2H_5 = C_{18}H_9O_9(C_2H_5)_3 + 3H_2O$. Man kühlt anfangs ab, erwärmt dann, bis das Gemisch neutral reagiert, und behandelt hierauf das Produkt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Vitriolöl gelöst und die Vitriolöllösung, nach einiger Zeit, mit Wasser gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisiert ihn aus Alkohol + Benzol um. Den auskrystallisirten Ester zerlegt man durch alkoholische Kalilauge. — Gallertartiger Niederschlag. Hält bei 100° noch $1H_2O$ zurück. Kaum löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit Kalk entsteht Benzotrimethylfuran $C_{10}H_{12}O_3$. — $Ba_3(C_{18}H_9O_9)_2 + 7H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Triäthylester $C_{24}H_{24}O_9 = C_{18}H_9O_9(C_2H_5)_3$. Kleine, glänzende Nadeln. Bräunt sich gegen 260° (LANG). Sehr schwer löslich.

C. Ketone.

I. 1,3-Difuralcyclopentanon(2), Pyroxanthin $C_{15}H_{12}O_3 = C_4H_3O \cdot CH \cdot C < \overset{CH_2 \cdot CH_2}{\underset{CO}{C}} > C \cdot CH \cdot C_4H_3O$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Holzes (SCANLAN, *J. pr.* 7, 94; GREGORY, A. 21, 143; HILL, B. 10, 936; 11, 459; *J.* 1880, 702; vgl. SCHWEIZER, *J.* 1847/48, 669). — Durch Vermischen von Cyclopentanon mit Furfuro und alkoholischer Natronlauge (VORLÄNDER, HOBOMM, B. 29, 1839). — *D.* Die bei $160-175^\circ$ siedenden Antheile des rohen Holzgeistes werden mit $\frac{1}{4}$ Vol. Natronlauge (1 Thl. $NaOH$, 4 Thle. H_2O) geschüttelt und dann, für sich, mit Wasserdämpfen destillirt. Der nicht flüchtige Rückstand wird, beim Erkalten, fest; man wäscht ihn mit kaltem Alkohol und krystallisiert ihn aus siedendem Alkohol um (HILL). — Lange, orangegelbe Nadeln mit bläulichem Schimmer (aus Alkohol); monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzpt.: 163° . Nicht unzersetzt flüchtig; im Luftstrome sublimirbar. Unlöslich in Wasser und Alkalien; löslich in Vitriolöl mit intensiv violettblauer Farbe. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Trocknes Brom erzeugt Dibrompyroxanthintetrabromid.

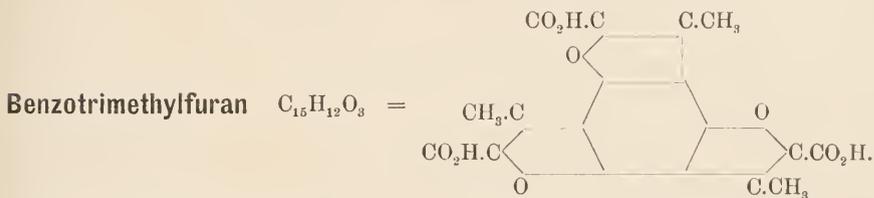
Dibrompyroxanthintetrabromid $C_{15}H_{10}Br_8O_3 = C_4H_2BrO \cdot CHBr \cdot CBr < \overset{CH_2 \cdot CH_2}{\underset{CO}{C}} > CBr \cdot CHBr \cdot C_4H_2BrO$. *B.* In ein Gemisch aus 1 Thl. Pyroxanthin und 10 Thln. CS_2 giebt man die Lösung von 3,5 Thln. Brom in 3,5 Thln. CS_2 und krystallisiert die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle aus $CHCl_3$ um (HILL). — Kleine, trikline (HILL, *J.* 1880, 703) Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig, wenig in kaltem $CHCl_3$ und Benzol. Verliert, schon unterhalb 100° , HBr . Beim Erhitzen mit Benzol oder beim Kochen mit Zink (oder Sb) und Alkohol entsteht Dibrompyroxanthin.

Dibrompyroxanthin $C_{15}H_{10}Br_2O_3 = C_4H_2BrO \cdot CH \cdot C < \overset{CH_2 \cdot CH_2}{\underset{CO}{C}} > C \cdot CH \cdot C_4H_2BrO$. *B.* Beim Kochen von Dibrompyroxanthintetrabromid mit absol. Alkohol und gepulvertem Antimon (HILL) oder Zink (VORLÄNDER, HOBOMM). — Lange, braungelbe, monokline Nadeln

(aus CHCl_3). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 150° , unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in CHCl_3 , Benzol und Eisessig. Löslich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe. Liefert, in CS_2 gelöst, mit Brom Dibrompyroxanthintetrabromid.

2. Tetraphenyluvinon $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5): \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : \dot{\text{C}} \text{CO} \cdot \dot{\text{C}} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \right\rangle \text{O}$. B. Entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von Diphenylfurandicarbonsäure (PERKIN, *See.* 57, 956). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus kochendem Xylol. Schmilzt nicht bei 280° . Sehr schwer löslich. Die Lösung in Vitriolöl ist dunkelgrün und fluorescirt dunkel-ziegelroth; beim Erhitzen wird die Lösung blau.

XX Vierkernige Furankörper.



B. Beim Glühen des Kaliumsalzes der Benzotrimethyltrifurantricarbonsäure mit Kalk (LANG, *B.* 19, 2937). $\text{C}_6 \left[\begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right]_3 = \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$. — Nadeln. Schmelzpt.: 115 bis 120° . Sehr leicht löslich.

XXI. Einkernige Thiophenkörper.

Litteratur: V. MEYER, *Die Thiophengruppe*. Braunschweig, 1887.

Thiophen, Methyl- und Dimethylthiophen findet sich im Steinkohlentheeröle. Eine allgemeine Bildungsweise des Thiophens und seiner Homologen besteht in der Destillation von Körpern, welche die Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}-$ enthalten [Buttersäure (aber nicht Isobuttersäure), Bernsteinsäure, Lävulinsäure, Benzoylpropionsäure] mit P_2S_5 .

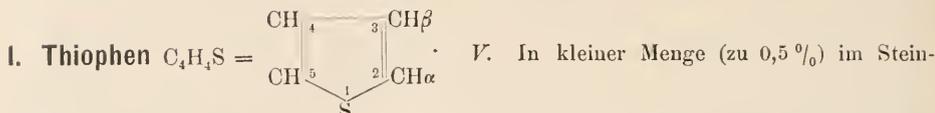
Während das Furan, in seinem Verhalten, nur wenig an das Benzol erinnert, herrscht zwischen Thiophen und Benzol die größte Uebereinstimmung. Schon die Siedepunkte (80 und 84°) beider Körper fallen nahe zusammen. Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure wirken auf Thiophen ganz so ein, wie auf Benzol. Aus Jodthiophen, Methyljodid und Natrium entsteht das dem Toluol analoge Methylthiophen, das sich, gegen Oxydationsmittel, wie Toluol verhält. $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CH}_3 + \text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Es resultirt eine Thiophencarbonsäure, welche der Benzoësäure durchaus an die Seite gestellt werden kann. Dieselbe entsteht auch nach anderen Methoden aus Thiophen, wie die Benzoësäure aus Benzol. Das Nitrothiophen lässt sich, dem Nitrobenzol analog, zu Aminothiophen reduciren. Leitet man Thiophen durch ein glühendes Rohr, so resultirt Bithiënyl ($\text{C}_4\text{H}_3\text{S}_2$), wie Biphenyl aus Benzol. Die Di- und Tricarbonsäuren des Thiophens entstehen durch Oxydation von Thiophenderivaten mit zwei und drei Seitenketten.

Beim Chloriren der Homologen des Thiophens erfolgt stets eine Substitution des Wasserstoffes im Kerne. Um ω -Chlororderivate darzustellen, behandelt man die entsprechenden Alkohole mit HCl . Aus Thiophen, Chloral, Eisessig und Vitriolöl gewinnt man den Körper $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}_2)$.

Charakteristisch für Thiophen ist die Reaktion mit Isatin und H_2SO_4 und das Verhalten gegen Diketone von der Form $-\text{CO} \cdot \text{CO}$. Versetzt man z. B. eine Lösung von Thiophen und Phenanthrenchinon in CHCl_3 mit Vitriolöl, so färbt sich die Lösung smaragdgrün (LAUBENHEIMER'sche Reaktion). Bei Methylthiophen wird die Lösung violett. Mit Benzil, Thiophen, CHCl_3 und H_2SO_4 entsteht eine blaue Lösung.

Das Thiophen und seine Homologen liefern mit Sublimat Verbindungen wie $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{HgCl}$ und $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{HgCl})_2$. Die ersteren reagieren leicht mit Säurechloriden: $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{HgCl} + \text{CH}_3 \cdot \text{COCl} = \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{HgCl}_2$. Die Verbindungen wie $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{HgCl})_2$ sind unlöslich und indifferent.

A. Thiophenkörper $C_nH_{2n-4}S$.



kohlenbenzol (V. MEYER, *B.* 16, 1471). — *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben H_2S , Kohle und CS_2 , beim Einleiten von Aethylen oder Acetylen in siedenden Schwefel (V. MEYER, SANDMEYER, *B.* 16, 2176). Beim Durchleiten von Aethylsulfid durch ein glühendes Rohr (KEKULÉ, *B.* 18, 217; CALM, *B.* 18, 217). Beim Ueberleiten von Aethylen, Leuchtgas oder Ligroindämpfe über erhitzten Pyrit (NAHNSEN, *B.* 18, 217). Beim Kochen von Crotonsäure, Buttersäure (aber nicht Isobuttersäure) oder Paraldehyd mit Schwefelphosphor; aus Aether und Schwefelphosphor bei 300° (NAHNSEN). Beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit P_2S_5 oder besser von gleichen Theilen bernsteinsäurem Natrium und P_2S_5 ; aus sulfobernsteinsäurem Kalium und P_2S_5 (VOLHARD, ERDMANN, *B.* 18, 454). Aus Erythrit und P_2S_5 (PAAL, TAFEL, *B.* 18, 688). Beim Glühen von α -Thiophencarbonsäure mit Kalk. $C_4H_3S.CO_2H = C_4H_3S + CO_2$. — *D.* Man schüttelt 10 Vol. reinstes Theerölbenzol vier Stunden lang mit 1 Vol. Vitriolöl, hebt dann die Benzolschicht ab und sättigt die Säure mit $PbCO_3$. Die erhaltenen Bleisalze der Thiophensulfonsäuren destillirt man mit einer äquivalenten Menge Salmiak, verdünnt das übergegangene Destillat mit dem hundertfachen Volumen Ligroin (vorher durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure gereinigt) und schüttelt es ein bis zwei Stunden lang mit Vitriolöl (10 Vol. auf 1 Vol. Destillat). Man verdünnt dann die Säureschicht sofort mit Wasser, neutralisirt mit $PbCO_3$ und destillirt das gebildete Bleisalz mit der äquivalenten Menge Salmiak. Das Destillat wird rektificirt (M.). Schüttelt man Benzol (zwei Stunden lang) mit kleinen Mengen Vitriolöl (z. B. 4 Thle. auf 100 Thle. Benzol), so wird zwar nicht alles Thiophen ausgezogen, dafür aber kein Benzol, und man erhält beim sofortigen Absättigen mit Bleicarbonat ein Bleisalz, aus welchem, durch Destillation mit NH_4Cl , sofort reines Thiophen erhalten werden kann (V. MEYER, *B.* 17, 2642). Oder: statt die Schwefelsäure mit $PbCO_3$ zu neutralisiren, verdünnt man sie mit dem 2–3fachen Volumen Wasser und leitet sofort Wasserdampf hindurch (K. E. SCHULZE, *B.* 18, 497).

Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 84° (kor.). Erstarrt im Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Aether. Spec. Gew. = 1,088 44 bei $0^\circ/4^\circ$; 1,070 47 bei $15^\circ/4^\circ$; 1,048 43 bei $34,1^\circ/4^\circ$; 1,021 65 bei $56,2^\circ/4^\circ$; 1,016 68 bei $60,1^\circ/4^\circ$; 1,001 58 bei $72,5^\circ/4^\circ$; 0,992 66 bei $79,3^\circ/4^\circ$; 0,987 41 bei $84^\circ/4^\circ$ (R. SCHIFF, *B.* 18, 1601). Spec. Gew. = bei $t^\circ/4^\circ = 1,087 17 - 0,001 124 \cdot t - 0,06 93 \cdot t^2$ (KNOPS, *A.* 248, 204). Kapillarkonstante $\alpha^2 = 6,783 - 0,0224 \cdot t$ (SCHIFF). Mol.-Verbrennungswärme = 669,5 Cal. (BERTHELOT, MATIGNAN, *Bl.* [3] 4, 252). Brechungsexponent, Dispersionscoefficient und Molek.-Brechungsvermögen: KNOPS. Brechungsvermögen: NASINI, SCALA, *G.* 17, 70; 24 [1] 278. Kritische Temperatur: $302,8^\circ$ (SCHIFF); $317,3^\circ$; kritischer Druck: 47,4 Atmosph. (PAWLEWSKI, *B.* 21, 2141). Magnet. Drehungsvermögen = 9,55 bei $17,7^\circ$ (PERKIN, *Soc.* 69, 1244). Bleibt beim Kochen mit Natrium unverändert. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt. Verbindet sich nicht mit Methyljodid. Liefert, beim Schütteln mit Isatin und Vitriolöl, einen blauen Farbstoff (Indophenin) (Nachweis von Thiophen). Dieselbe Reaktion zeigen die meisten Thiophenderivate, doch tritt bei diesen die Blaufärbung erst in der Wärme ein. Schüttelt man heftig 10–20 cem thiophenhaltigen Benzols mit einigen Tropfen Isoamylnitrit und etwas Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäure braunroth und später intensiv dunkelviolett (CLAISEN, *B.* 20, 2197). Beim Schütteln von 1 cem thiophenhaltigen Benzols mit 2–3 Tropfen Nitrososchwefelsäure (dargestellt durch Auflösen von 8 Thln. KNO_2 in 100 Thln. englischer Schwefelsäure, Zusatz von 6–7 Thln. Wasser und Filtriren der Lösung, nach einiger Zeit) färbt sich die Schwefelsäure grün und dann kornblumenblau (empfindliche Reaction; Bildung von $C_4H_5NS_2O_2$) (LIEBERMANN, *B.* 16, 1473; 20, 3231). Liefert mit SO_2Cl_2 : Chlorthiophen, Dichlordithiänyl und Trichlordithiänyl. Beim Kochen mit Triphenylcarbinol (+ P_2O_5) entsteht Triphenylthiänylmethan $C_{23}H_{18}S$. Thiophen geht ganz ähnliche Kondensation ein wie Benzol. So liefert es mit Chloral und Vitriolöl das Derivat $CCl_2.CH(C_4H_3S)_2$. Aus Thiophen, Benzaldehyd und P_2O_5 entsteht Dithiänylphenylmethan $C_4H_5.CH(C_4H_3S)_2$. Mit Benzoylchlorid und Chloraluminium entsteht Thiänylphenylketon $C_4H_3S.CO.C_6H_5$. Mit Benzoylameisensäure und Vitriolöl entsteht die Verbindung $C_{12}H_9SO_2$, welche sich in $CHCl_3$ mit carmoisinrother, in Vitriolöl mit tiefvioletter Farbe löst. Beim Erwärmen wird die Lösung in Vitriolöl blau. Ueberhaupt giebt Thiophen mit (H_2SO_4 und) Körpern, welche die Gruppe $R.CO.CO.R_1$ enthalten, gefärbte Kondensationsprodukte. Liefert mit Brom Substitutionsprodukte; löst sich unter

tiefbrauner Färbung in Vitriolöl, dabei eine Sulfonsäure bildend, welche bei der trocknen Destillation Thiophen regeneriert. Bei längerer Berührung mit Vitriolöl zersetzt sich das Thiophen unter Entwicklung von H_2S , dann von SO_2 und Bildung eines amorphen, unlöslichen Niederschlages. Schwach rauchende Schwefelsäure erzeugt β -Dithiényl und Thiophensulfonsäure. Beim Durchleiten von Thiophen durch eine glühende Röhre entsteht Dithiényl $C_8H_6S_2$. Ein Atom Wasserstoff kann aus dem Thiophen überhaupt leicht eliminiert werden. So entsteht aus Thiophen, Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ und Vitriolöl der Körper $C_8H_6CH_2C_4H_3S$. Beim Erhitzen von Jodthiophen mit Piperidin auf 200° entsteht eine Base $C_{14}H_{22}N_2$ (?), die, bei der Reduktion mit Natrium (+ absol. Alkohol), Tetramethyldipiperidid liefert (TÖHL, *B.* 28, 2218). — $C_4H_3S.HgCl$. *B.* Bei 4–5tägigem Stehen einer mit (1000 Thln.) kalt gesättigter Sublimatlösung versetzten Lösung von (10 Thln.) Thiophen und (200 Thln.) einer 30proc. Natriumacetatlösung in (100 Thln.) Alkohol (VOLHARD, *A.* 267, 176). Der gebildete Niederschlag wird mit H_2O ausgekocht; dann löst sich die Verbindung $C_4H_3S.HgCl$, und es hinterbleibt $C_4H_2S(HgCl)_2$. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183° . Fast unlöslich in kaltem Wasser. Schwer löslich in Alkohol und in heißem Wasser. Wird von konc. HCl leicht in Thiophen und $HgCl_2$ zerlegt. Erzeugt mit Säurechloriden leicht Ketone. — $C_4H_2S(HgCl)_2$. Pulver. Unlöslich; indifferent. — $C_8H_4S + 2HgSO_4 + 2HgO + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Erhitzen von 1 cem Thiophen mit 200 cem Quecksilbersulfatlösung (50 g HgO , 200 cem H_2SO_4 , 1 l H_2O) (DENIGÈS, *Bl.* [3] 13, 538). Zersetzt sich erst oberhalb 200° . Wird von Alkalien nicht angegriffen, aber H_2S oder HCl spalten Thiophen ab. — $C_4H_4S + HgSO_4 + 2HgO$. Niederschlag, erhalten durch Schütteln von 2 cem thiophenhaltigem Benzol, verdünnt mit 30 cem Methylalkohol, mit 10 cem Quecksilbersulfatlösung (*D.*).

Quantitative Bestimmung. Man schüttelt 20 Minuten lang, in verstöpseltem Gefässe, 2 cem thiophenhaltiges Benzol mit 20 cem Quecksilbersulfatlösung (50 g HgO , 200 cem H_2SO_4 , 1000 cem H_2O) und 300 cem (acetonfreiem) Methylalkohol und filtrirt. Vom Filtrate werden 21 cem mit 350 cem Wasser, 15 cem NH_3 , 10 cem KCN -Lösung ($1/10$ -Normal) und 5–6 Tropfen KJ -Lösung (von 20 %) geschüttelt (unter Erwärmen), bis Klärung erfolgt. Man titirt mit $1/10$ -Normal-Silbernitratlösung bis zu bleibender Trübung. Sind n cem Silberlösung verbraucht worden, so ist in 1 l Benzol enthalten = $(n-0,3) \cdot 2,8$ Thiophen (DENIGÈS, *Bl.* [3] 15, 1064; vgl. *Bl.* [3] 13, 541).

Verbindung mit β -Trithiobenzaldehyd. Siehe S. 19.

Thiophenderivate entstehen bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Diketone von der Formel — $CO.CH_2.CH_2.CO$ —.

Verbindung $C_8H_5NS_2O_2 = OH.N \left\langle \begin{matrix} C_4H_2S \\ C_4H_3S \end{matrix} \right\rangle O$. *B.* Aus Thiophen und salpetriger Säure (LIEBERMANN, *B.* 20, 3233). — *D.* Man schüttelt je 6 g Nitrososchwefelsäure (100 The. englischer Schwefelsäure, 8 The. KNO_3 , 6–7 The. H_2O) mit 14 g thiophenhaltigem Benzol (mit 3 % Thiophen) 15–20 Minuten lang und fällt dann mit 80 g einer zwiprocentigen Harnstofflösung. Der Niederschlag wird in kalter Kalilauge gelöst und daraus durch Säuren gefällt. — Dunkelbraune Flocken. Löst sich mit rother Farbe in Alkohol und mit blauer in NH_3 und in Barytwasser.

(α -?)Chlorthiophen $C_4H_3ClS = S \left\langle \begin{matrix} CCl:CH \\ CH:CH \end{matrix} \right\rangle$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühltes Thiophen (WEITZ, *B.* 17, 794). Beim Versetzen einer Lösung von 50 g Thiophen und 85 g SO_2Cl_2 in 100 g absol. Aether mit $AlCl_3$ (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2947). — Flüssig. Siedep.: 130° . Indifferent. Vitriolöl erzeugt hauptsächlich Monochlordithiényl, daneben Chlorthiophensulfonsäure. Gibt die Indopheninreaktion.

Dichlorthiophen $C_4H_2Cl_2S = S \left\langle \begin{matrix} CCl:CH \\ CCl:CH \end{matrix} \right\rangle$ (?). Bildung und Verhalten wie bei Chlorthiophen (WEITZ, *B.* 17, 795). — Siedep.: 170° .

Trichlorthiophen C_4HCl_3S . Flüssig. Siedep.: $206-207^\circ$ (ROSENBERG, *B.* 19, 650).

Tetrachlorthiophen C_4Cl_4S . *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in Dibromthiophen (WEITZ, *B.* 17, 795). Das Produkt wird mit alkoholischem Kali gekocht, dann mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktionirt den Rückstand. — Lange, atlasglänzende Spießse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 36° .

Tetrachlorid C_4Cl_4S . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von β -Jodthiophen in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 150). Man wäscht die Chloroformlösung mit Natron, verdunstet sie dann, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und kristallisiert ihn aus $CHCl_3$ um. — Große, dicke Prismen oder Platten (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 215° . Riecht scharf, durchdringend. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

2-, α -Bromthiophen C_4H_3BrS . *D.* Man übergießt abgekühltes Thiophen mit Brom, versetzt das Produkt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Natron, kocht ihn hierauf mit alkoholischer Natronlauge und rektifiziert (V. MEYER, *B.* 16, 1472). Bei allmählichem Eintragen von 60 g Brom, gelöst in 300 cem Eisessig, in eine abgekühlte Lösung von 30 g Thiophen in 155 cem Eisessig (TÖHL, SCHULTZ, *B.* 27, 2835). — Nach Brombenzol riechende Flüssigkeit. Siedep.: 149—151°; spec. Gew. = 1,652 bei 23°. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine blaue Färbung. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht verändert. Liefert mit Aethylbromid und Natrium α -Aethylthiophen. Liefert mit Vitriolöl Dibromthiophen, gebromtes Dithiänyl und zwei isomere Bromthiophensulfonsäuren. Mit rauch. H_2SO_4 entstehen Mono- und Dibromthiänyl und Monobromthiophensulfonsäure.

Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S$ = $\left\langle \begin{array}{l} CBr:CH \\ CBr:CH \end{array} \right. (?)$. *D.* Wie bei Bromthiophen (V. MEYER).

Man läßt 500 g Steinkohlentheerbenzol einige Stunden lang mit 30 g Brom, unter Umschütteln, stehen, wäscht dann mit Wasser und Natronlauge und destilliert aus dem Wasserbade. Den Rückstand erwärmt man längere Zeit mit alkoholischem Kali, fällt dann mit Wasser und destilliert im Dampfströme (V. MEYER, STADLER, *B.* 18, 1489). — Nach Brombenzol riechendes Oel. Siedep.: 210,5—211° (kor.); spec. Gew. = 2,147 bei 23°. Wird durch Natriumamalgam oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht verändert. Giebt mit Isatin und Vitriolöl sehr langsam eine tiefblaue Färbung. Mit Vitriolöl entstehen Tribromthiophen, gebromtes Dithiänyl und Mono- und Dibromthiophensulfonsäure. Beim Erwärmen mit rauchender H_2SO_4 entsteht Tetrabromthiophen (TÖHL, SCHULTZ, *B.* 27, 2837).

Tribromthiophen C_4HBr_3S . *B.* Man läßt 5 Thle. Dibromthiophen mit 3,3 g Brom stehen (ROSENBERG, *B.* 1, 1773). Aus Dibromthiophen und Vitriolöl (TÖHL, SCHULTZ, *B.* 27, 2837). — Lange, glänzende Spießle (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 29°; Siedepunkt: 259—260° (kor.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 die Indopheninreaktion. Liefert mit $H_2S_2O_7$ das Anhydrid einer Disulfonsäure ($C_4Br_3S_2SO_2$).

Tetrabromthiophen C_4Br_4S . *D.* Dibromthiophen und überschüssiges Brom bleiben 24 Stunden lang, in der Kälte, stehen. Man verdampft das freie Brom, trocknet den Rückstand auf Thonplatten und krystallisiert ihn aus Alkohol um (V. MEYER, KREIS, *B.* 16, 2172). Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Dibromthiänylphenylketon mit Brom (MARCUSON, *B.* 26, 2459). Entsteht, neben Mono-, Di- und Tribromthiophensulfonsäure, beim Erwärmen von Dibromthiophen mit rauch. H_2SO_4 (TÖHL, SCHULTZ, *B.* 27, 2838). Aus Tribromthiophen und rauch. H_2SO_4 (T., SCH.). — Zöllange, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (MARCUSON). Siedet fast unzersetzt bei 326° (kor.) (MEYER, KREIS). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) erzeugt bei —18° Dibrommaleinsäure. Bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht ein Körper $C_6Br_4S_2O_2$ (s. u.).

Körper $C_6Br_4S_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von (3 g) Tetrabromthiophen, gelöst in (50 cem) Essigsäure (von 90 %), mit (5 g) CrO_3 (CIAMICIAN, ANGELI, *B.* 24, 1348). — Rothgelbes Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 310°. Außerst schwer löslich in Alkohol u. s. w.

2-, α -Jodthiophen C_4H_3JS . *D.* Man trägt, ohne abzukühlen, HgO in ein Gemisch von 50 g rohem Thiophen und 75 g Jod ein, bis alles Jod gelöst ist, filtrirt dann ab und wäscht das Jodquecksilber mit Aether. Filtrat und die ätherischen Flüssigkeiten werden zusammen verdunstet und der Rückstand fraktioniert (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1559). — Oel. Siedep.: 182°. Gleich ganz dem Jodbenzol. Mit Chlor entsteht Tetrachlorthiophentetrachlorid.

Dijodthiophen $C_4H_2J_2S$. *D.* Wie bei Monojodthiophen. Beim Erhitzen von Thiophenquecksilberchlorid $C_4H_2S.HgCl$ mit (2 Mol.) Jod und Wasser (VOLHARD, *A.* 267, 180). — Krystalle. Schmelzp.: 40,5° (DYSON, *B.* 17, 1558).

Nitrothiophen $C_4H_3S.NO_2$. *B.* Man leitet einige Stunden lang Luft erst durch Thiophen (8 cem) und dann durch (25 cem) rauchende Salpetersäure, fällt dann mit Wasser und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und ganz verdünnter Natronlauge gewaschen, dann abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Hierbei verflüchtigt sich erst Mononitro- und dann Dinithrothiophen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und das in den Aether übergegangene Nitrothiophen durch Destillation gereinigt (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 2648). — Gleich in Ansehen und Geruch ganz dem Nitrotoluol. Monokline Krystalle (VATER, *J.* 1885, 1194). Schmelzp.: 44°; Siedep.: 224—225° (kor.). Unlöslich in Alkalien. Färbt sich am Lichte allmählich roth. Löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure, unter Bildung einer

Sulfonsäure, die sich, auf Zusatz von Schwefelammonium, fuchsinroth färbt (M., St., B. 17, 2779). Nitrothiophen wird von Zinnchlorür zu Aminothiophen reducirt.

Dinitrothiophen $C_4H_2S.N_2O_4$. B. Siehe Mononitrothiophen (V. MEYER, STADLER, B. 17, 2649).

a. α -Derivat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Monokline Krystalle (GROTH, B. 18, 533). Schmelzpt.: 52° ; Siedep.: 290° . Geht, beim Erhitzen mit Brom und etwas Jod auf 180 – 200° , in Tetrabromthiophen über (STADLER, B. 18, 532). Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich löslich in heißem Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Kalilösung dunkelroth gefärbt; überschüssiges Kali hebt die Färbung auf (M., St., B. 17, 2780). Empfindlichkeit der Reaktion mit alkoholischem Kali: St., B. 18, 533).

Verbindung mit Anthracen $C_{14}H_{10}.C_4H_2N_2SO_4$. Blättchen. Schmelzpt.: 162° (ROSENBERG, B. 18, 1778).

b. β -Derivat. B. Entsteht neben dem α -Derivat (M., St., B. 17, 2649). α -Dinitrothiophen wandelt sich, bei wiederholtem Destilliren mit Wasser, völlig in das β -Derivat um (STADLER, B. 18, 530). — Lange, hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Monokline Krystalle (GROTH, B. 18, 533). Schmelzpt.: 75 – 76° . Mit Wasserdämpfen etwas leichter flüchtig als das α -Derivat. Nicht unerheblich löslich in Wasser; kann der wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden.

Trichlornitrothiophen $C_4Cl_3(NO_2)S$. B. Beim Eintröpfeln von 6 ccm rauchender Salpetersäure in eine Lösung von 0,5 ccm Trichlorthiophen in 5 ccm Vitriolöl (ROSENBERG, B. 19, 652). — Röthlichgelbe, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 86° . Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol.

Dibromdinitrothiophen $C_4Br_2N_2O_4S = C_4Br_2(NO_2)_2S$. B. Beim Eintröpfeln von Salpetersäure in ein Gemisch aus 1 Vol. Dibromthiophen und 5 Vol. Vitriolöl (KREIS, B. 17, 2047). Entsteht auch beim Behandeln von geschmolzenem Tribromthiophen mit Salpeterschwefelsäure (ROSENBERG, G. 18, 3029). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt.: 134° . Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tribromnitrothiophen $C_4Br_3(NO_2)S$. B. Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in ein Gemisch aus 1 g festem Tribromthiophen und 2–3 ccm Vitriolöl (ROSENBERG, B. 18, 3028). — Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 106° . Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Jodnitrothiophen $C_4H_2J(NO_2)S$. B. Bei allmählichem Zutropfeln von Salpetersäure zu Jodthiophen (KREIS, B. 17, 2073). — Citronengelbe, diamantglänzende Prismen (aus Alkohol), Schmelzpt.: 74° .

Aminothiophen, Thiophenin $C_4H_5NS = C_4H_4S.NH_2$. B. Beim Eintragen von 2 g Zinn in eine Lösung von 1 g Nitrothiophen in 50 ccm gesättigter, alkoholischer Salzsäure (STADLER, B. 18, 1491, 2316). — Rasch verharzendes Oel. Aus salzsaurem Aminothiophen und KNO_3 entsteht Nitrothiäcol $C_4H_2(NO_2)S.OH$. Beim Erhitzen von salzsaurem Aminothiophen mit Holzgeist auf 250 – 280° wird Methylmerkaptan gebildet. Salzsaures Aminothiophen verbindet sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, z. B. mit Diazobenzol zu $C_6H_5.N_2.C_4H_2S.NH_2.HCl$. — $C_4H_5NS.HCl$. Lange, glänzende Nadeln. — $(C_4H_5NS.HCl)_2.SnCl_4$. Kleine, stark glänzende Krystalle. Unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α -Thiophensulfinsäure $C_4H_4S_2O_3 = C_4H_3S.SO_3H$. B. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α -Thiophensulfocchlorid mit Zinkstaub (WEITZ, B. 17, 800). Man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser, kocht ihn dann mit Soda, engt die Sodälösung stark ein, übersättigt sie mit H_2SO_4 und zieht mit Aether aus. — Gelbliches Oel, das, im Vakuum über H_2SO_4 , zu Nadeln erstarrt. Schmelzpt.: 67° . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Giebt die Indopheninreaktion. — $Ba.A_2 + 2H_2O$. Blättrige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.A_2 + 3H_2O$. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.A$. Krystallinischer Niederschlag.

Thiophensulfonsäuren $C_4H_4S_2O_3 = C_4H_3S.SO_3H$. a. α (= $\alpha + \beta$?)-Säure. D. Siehe Thiophen (V. MEYER, KREIS, B. 16, 2172). Man schüttelt zwei Stunden lang 20 g Thiophen, gelöst in 3 l Ligroin (vorher durch wiederholtes Schütteln mit Pyroschwefelsäure gereinigt), mit 300 ccm Vitriolöl, gießt die Vitriollösung sofort in kaltes Wasser und neutralisirt die Lösung mit $PbCO_3$ (A. BIEDERMANN, B. 19, 1615). — Zerfließliche Krystallmasse. Liefert bei der Destillation Thiophen. Das Baryumsalz (wie auch das Kalksalz) zerfällt, mit konc. HCl bei 100° , in $BaSO_4$ (resp. $CaSO_4$) und Thiophen (EBERHARD, B. 28, 2386). Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN oder mit gelbem Blutlaugensalz resultirt das Nitril der Thiophensäure $C_5H_4SO_2$.

Salz: WEITZ, *B.* 17, 796. — $\text{Na}_2\bar{A} + \text{H}_2\text{O}$. Atlasglänzende Blättchen. — $\text{Ca}\bar{A}_2$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $\text{Ba}\bar{A}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $\text{Pb}\bar{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Kaum krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — $\text{Ag}\bar{A} + 3\text{H}_2\text{O}$. Blättchen. Sehr unbeständig.

Aethylester $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Aus dem Säurechlorid und Natriumäthylat (WEITZ, *B.* 17, 799). — Gelbliches Oel.

Chlorid $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. *D.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (M., K.). — Gelbes Oel. Siedet, unter Zersetzung, oberhalb 200° (WEITZ, *B.* 17, 798). Wird von kaltem Wasser kaum angegriffen. Bei längerem Stehen des Chlorids scheid sich einmal eine kleine Menge eines isomeren Chlorids ab, das bei 28° schmolz und unzersetzt siedete (WEITZ).

Amid $\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}_2\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142° (LANGER, *B.* 17, 1568). Gleicht ganz dem Benzolsulfamid (MEYER, KREIS, *B.* 16, 2173). — $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{NS}_2\text{O}_2$. Perlmutterglänzende Schuppen, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Amids mit AgNO_3 und NH_3 (WEITZ, *B.* 7, 799).

Anilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}_2\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96° (WEITZ, *B.* 17, 799).

b. α -, β -Säure $\text{S} \begin{cases} \text{CH}:\text{C}\cdot\text{SO}_3\text{H} \\ \text{CH}:\text{CH} \end{cases}$. *B.* Beim Behandeln von Dibrom- β -Thiophensulfonsäure mit Natriumamalgam (LANGER, *B.* 17, 1567; 18, 554). — Zerfließliche, krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Gibt, mit Isatin und Vitriolöl, eine korallenblau-färbung. — $\text{Ba}\bar{A}_2$. Kleine Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 43° (LANGER, *B.* 17, 1568). Kleine Mengen destillieren unzersetzt. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Aether.

Amid $\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}_2\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$. Glasglänzende Täfelchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 148° (LANGER, *B.* 17, 1568). Beim Erhitzen des Amids mit Vitriolöl und etwas Isatin entsteht eine tiefblaue Lösung.

Thiophendisulfonsäuren $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_3\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{SO}_3\text{H})_2$. a. α -2,5-Säure (?). *B.* Man übergießt das reine, trockne Bleisalz der Thiophenmonosulfonsäure (80 g) mit 100 g rauher Schwefelsäure, rührt um und gießt das Gemisch in Wasser, sobald SO_2 entweicht. Man sättigt mit PbCO_3 und zerlegt das Bleisalz durch K_2CO_3 (JAEKEL, *B.* 19, 185). — Die freie Säure, aus dem Baryumsalz durch H_2SO_4 abgeschieden, krystallisiert sehr langsam. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht das Nitril der Thiophendicarbonsäure.

Salz: JAEKEL. — $\text{Na}_2\bar{A} + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $\text{K}_2\bar{A} + \text{H}_2\text{O}$. Prismen oder auch haarfeine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $\text{Ba}\bar{A} + 3\text{H}_2\text{O}$. Blättchen oder Prismen, erhalten durch Abdampfen des Kaliumsalzes mit BaCl_2 . Schwer löslich in kaltem Wasser. — $\text{Cu}\bar{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J., *B.* 19, 1066). — $\text{Ag}_2\bar{A}$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser.

Chlorid $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{SO}_2\cdot\text{Cl})_2$. Seidenglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: $77-77,5^\circ$ (JAEKEL, *B.* 19, 189).

Amid $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2)_2$. Derbe Prismen. Schmelzp.: $211,5^\circ$ (JAEKEL, *B.* 19, 190). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

b. β -3,4-Säure (?). *B.* Beim Behandeln von Dibromthiophen- β -Disulfonsäure mit Natriumamalgam (LANGER, *B.* 18, 555, 1115). Man stellt aus dem rohen Salze das Chlorid dar und entzieht dieses der Flüssigkeit durch Aether. — Krystallinisch. In Wasser leicht löslich. — $\text{Ba}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{S}_3\text{O}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Perlmutterglänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{SO}_2\cdot\text{Cl})_2$. Kleine Schuppen oder Blättchen (aus Aether). Bräunt sich bei 140° und schmilzt bei $148-149^\circ$ unter Schwarzfärbung (LANGER, *B.* 18, 555). Leicht löslich in Aether. Färbt sich mit Isatin und Vitriolöl blauviolett.

Amid $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2)_2$. Große Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich von 240° an und schmilzt oberhalb 280° unter Schwärzung (LANGER, *B.* 18, 556). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

c. γ -Säure. *B.* Beim Behandeln von β -Jodthiophen- γ -Disulfonsäure mit Natriumamalgam (LANGER, *B.* 18, 560).

Amid $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 142° (LANGER, *B.* 18, 561). Gibt mit Isatin und Vitriolöl eine blauviolette Färbung.

Chlorthiophensulfonsäure $C_4H_2ClS.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben Chlordithiänyl, beim Schütteln von Chlorthiophen mit Vitriolöl (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2948). — Zerfällt, mit konc. HCl bei 100°, in Chlorthiophen und H_2SO_4 (EBERHARD, *B.* 28, 2386). — $Ba(C_4H_2ClS_2O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 110°.

Trichlorthiophensulfonsäure $C_4HCl_3S_2O_3$. **Anhydrid** $C_8Cl_6S_4O_6 = (C_4Cl_3S_2SO_2)_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Trichlorthiophen mit krystallisirter Pyroschwefelsäure (ROSENBERG, *B.* 19, 651). — Krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Wird von Wasser schwer, weit leichter durch Alkalien in Trichlorthiophensulfonsäure umgewandelt.

Bromthiophensulfonsäure $C_4H_3BrS_2O_3 = C_4H_2BrS.SO_3.OH$. *B.* Aus Bromthiophen und rauch. H_2SO_4 (TÖHL, SCHULTZ, *B.* 27, 2836). — Glänzende Blättchen. — $Ba.Ä_2$. Blätter.

2,5-Dibromthiophensulfonsäure $C_4H_2Br_2S_2O_3 = C_4HBr_2S.SO_3H$. *B.* Beim Vermischen gleicher Volume Dibromthiophen und Pyroschwefelsäure (LANGER, *B.* 17, 1566). — Wird durch Natriumamalgam sehr leicht in β -Thiophensulfonsäure umgewandelt. — $Pb.Ä_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Kleine glänzende Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_4HBr_2S.SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (LANGER, *B.* 18, 553). — Krystallinisch. Schmelzp.: 32—33° (ROSENBERG, *B.* 18, 3030).

Amid $C_4H_3Br_2OSO_2 = C_4HBr_2S.SO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid dieser Säure und Ammoniumcarbonat (LANGER, *B.* 18, 553). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. 146,5 bis 147°. Schwer löslich in heißem Wasser.

Beim Schütteln von Dibromthiophen mit Vitriolöl entstehen 2 isomere Dibromthiophensulfonsäuren (TÖHL, SCHULTZ, *B.* 27, 2837). — $Ba(C_4H_2Br_2S_2O_3)_2$. Drusen. Glänzende Blättchen.

2,5-Dibromthiophendisulfonsäure $C_4H_2Br_2S_2O_6 = C_4Br_2S(SO_3H)_2$. *B.* Das Anhydrid entsteht beim Vermischen von 1 Vol. Dibromthiophen mit 5 Vol. Pyroschwefelsäure (LANGER, *B.* 17, 1569; ROSENBERG, *B.* 18, 3030). Man gießt die Lösung nach einigen Minuten in Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser, löst ihn dann in warmem Benzol und fällt mit Ligroin. Die Salze entstehen durch Kochen des Anhydrids mit Alkalien oder Erden.

Salze: LANGER, *B.* 18, 557. — $(NH_4)_2.C_4Br_2S_2O_6 + H_2O$. Atlasglänzende mikroskopische Krystalle. — $Na_2.Ä + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.Ä + H_2O$. Atlasglänzende Spiefse. Schwer löslich in Wasser. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser. — $Pb.Ä$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Anhydrid $C_4Br_2S_3O_5$. Blättchen. Bräunt sich oberhalb 150° und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200° (LANGER, *B.* 17, 1569). Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas weniger in Aether. Wird durch Kochen mit Wasser langsam verändert, etwas schneller durch Alkalien.

Chlorid $C_4Br_2S_3O_4Cl_2 = C_4Br_2S(SO_2.Cl)_2$. Atlasglänzende Nadeln (aus Aether) (LANGER, *B.* 18, 556). Schmelzp.: 219—220° (ROSENBERG, *B.* 18, 3030). Löslich in Aether.

Amid $C_4H_4Br_2N_2S_3O_4 = C_4Br_2S(SO_2.NH_2)_2$. Pulver. Schmilzt, unter Bräunung, oberhalb 270° (LANGER, *B.* 18, 557). Fast ganz unlöslich in kochendem Wasser.

Tribromthiophen- β -Sulfonsäure $C_4HBr_3S_2O_3 = C_4Br_3S.SO_3H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei allmählichem Eingießen von 5 cem geschmolzener Pyroschwefelsäure auf 6 g Tribromthiophen (ROSENBERG, *B.* 18, 1774). Man zerlegt das Anhydrid durch Kochen mit concentrirter Barytlösung. — Wird von Natriumamalgam in β -Thiophensulfonsäure übergeführt. — $Ba.Ä_2 + H_2O$. Warzen. Löslich in viel kochendem Wasser.

Anhydrid $C_8Br_6S_4O_6 = (C_4Br_3S.SO_2)_2O$. *B.* Krystalle. Schmelzp.: 115—116° (ROSENBERG). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge langsam in die Säure übergeführt, rascher durch concentrirte Barytlösung.

Chlorid $C_4Br_3S.SO_2Cl$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids mit ($1\frac{1}{2}$ Mol.) PCl_5 und $POCl_3$ (ROSENBERG, *B.* 18, 3027). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Aether.

Amid $C_4Br_3S.SO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (ROSENBERG, *B.* 18, 3028). — Nadeln (aus Wasser).

α -Jodthiophen- β -Disulfonsäure $C_4H_3JS_2O_6 = C_4HJS(SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Schwefelsäure in eine Lösung von α -Jodthiophen in 1—2 Vol. Ligroin

(LANGER, *B.* 18, 559). — Zerfielsliche, krystallinische Masse. Wird von Natriumamalgam in β -Thiophendisulfonsäure übergeführt.

Nitrothiophensulfonsäure $C_4H_3NS_2O_5 = C_4H_2(NO_2)S.SO_3H$. *B.* Beim Uebergießen von 3 Thln. Thiophen mit 8 Thln. rauchender Schwefelsäure (STADLER, *B.* 18, 584). — Aeuferst hygroskopische Krystalle. Entwickelt beim Erhitzen Nitrothiophen. Beim Behandeln mit $Sn + HCl$ wird Schwefelzinn gebildet. — $K.A$ (bei 120—130°). Glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ca.A_2$ (bei 120—130°). Krystallinische Masse. — $Ba.A_2$ (bei 130°). — $Ag.A$.

Chlorid $C_4H_2NS_2O_4Cl = C_4H_2(NO_2)S.SO_2.Cl$. Dickes, schweres Oel (STADLER, *B.* 18, 535).

Amid $C_4H_4N_2S_2O_4 = C_4H_2(NO_2)S.SO_2.NH_2$. *B.* Feine Nadelchen (aus Wasser). Schmelzpz.: 172—173° (STADLER, *B.* 18, 536).

2. Sulfide $C_5H_6S = CH_3.C_4H_5S$.

1. **2-(α -Methylthiophen**. *V.* Im Steinkohlentheer (GATTERMANN, KAISER, V. MEYER, *B.* 18, 3009). — *B.* Aus α -Jodthiophen, Methyljodid und Natrium (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1562). Beim Behandeln von Lävulinsäure oder Thiotenol $CH_3.C_4H_2S.OH$ mit P_2S_3 (KUES, PAAL, *B.* 19, 556). — *D.* Wie bei Aethylthiophen. — Flüssig. Siedep.: 112—113°. — $CH_3.C_4H_5S.HgCl$. *B.* Aus $CH_3.C_4H_5S$, gelöst in Alkohol, mit $HgCl_2$ und Natriumacetat (VOLHARD, A. 267, 180). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 197°. Unlöslich in Wasser und Aether.

2'- ω -Chlormethylthiophen, Thiänylchlorid $C_6H_5ClS = C_4H_3S.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in β -Thiänylalkohol $C_4H_3S.CH_2.OH$ (BIEDERMANN, *B.* 19, 639). — Flüssig. Siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 175°. Der Dampf greift die Augen an.

Tribrom- α -Methylthiophen, Thiänylbromid $C_5H_3Br_3S = C_4Br_3S.CH_3$. *B.* Aus α -Methylthiophen und schwachem Bromwasser (EGLI, *B.* 18, 544). — Lange, seidglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 86°. Nicht sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) erzeugt bei — 18° Acetyltribromakrylsäure.

2. **3-(β -Methylthiophen, Thiotolen**. *V.* Im Steinkohlentheeröl (V. MEYER, *B.* 16, 2970; MEYER, KREIS, *B.* 17, 788; K. SCHULZE, *B.* 17, 2853). — *B.* Bei der Destillation von brenzweinsäurem Natrium mit P_2S_3 (VOLHARD, ERDMANN, *B.* 18, 455). — Erstarrt nicht im Kältegemisch aus CO_2 und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu β -Thiophencarbonsäure oxydirt. Man erkennt das Thiotolen an der Reaktion mit Phenanthrenchinon und H_2SO_4 (s. S. 448). — $CH_3.C_4H_5S.HgCl$. Nadelchen (aus absol. Alkohol) (VOLHARD, A. 267, 182). — $CH_3.C_4HS(HgCl)_2$. Körnig. Unlöslich (*V.*).

Farbstoff $C_{19}H_{12}OS$ aus α -Methylthiophen und Phenanthrenchinon (s. S. 448).

Dibromthiotolen $C_5H_4Br_2S = C_4HBr_2S.CH_3$. Man versetzt (20 g) in Wasser vertheilt, Thiotolen mit (72 g) Brom (GERLACH, A. 267, 161). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 220—230°. Mit Acetylchlorid (und $AlCl_3$) entsteht Acetobrom- β -Methylthiophen.

Tribromthiotolen $C_5H_3Br_3S$. Schmelzpz.: 34° (VOLHARD, ERDMANN, *B.* 18, 455). Gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) erzeugt Monobromcitronensäureanhydrid.

Verbindung von Tribrommethylthiophen und Tribromthiotolen ($C_4H_3Br_3S$). Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 74° (MEYER, KREIS, *B.* 17, 787). Lässt sich nicht durch Krystallisiren in seine Bestandtheile trennen (GATTERMANN, KAISER, MERZ, *B.* 18, 3009).

Bromdinitrothiotolen $C_5H_3BrN_2SO_4 = C_4Br(NO_2)_2S.CH_3$. *B.* Aus Tribromthiotolen und concentrirter Salpetersäure (MUEHLERT, *B.* 18, 3004). — Kurze, gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 125°.

Thiotolensulfonsäure $C_5H_6S_2O_3 = CH_3.C_4H_5S.SO_3H$. *B.* Man erwärmt 10 g Methylacethiänon $CH_3.C_4H_2S.CO.CH_3$ mit 15 g rauchender Schwefelsäure erst auf dem Wasserbade und dann über freiem Feuer, bis SO_2 entweicht. Dann verdünnt man mit Wasser, entfernt die gebildete Essigsäure durch anhaltendes Destilliren mit Wasser und neutralisirt den Rückstand mit $PbCO_3$ (MUEHLERT, *B.* 19, 1621). — Dicker Syrup. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. — $K.A + 1/4 H_2O$. Warzen. — $Zn.A_2 + 3/2 H_2O$. Kleine Spießse. — $Pb.A$ (bei 110°).

Chlorid $C_5H_5S_2O_2Cl = CH_3.C_4H_5S.SO_2Cl$. Flüssig (MUEHLERT).

Amid $C_5H_7NS_2O_2 = CH_3.C_4H_5S.SO_2.NH_2$. Warzen (aus Aether). Schmelzpz.: 78—80° (MUEHLERT).

3. Sulfide C_6H_8S .

1. *α -Aethylthiophen* $C_4H_3S.C_2H_5$. *B.* Zu einer Lösung von 20 g α -Jodthiophen in absolutem Alkohol fügt man 10,4 g Aethylbromid und 10 g Natrium, destillirt, nach beendeter Wirkung, den Aether ab und fraktionirt den Rückstand (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1560). Ebenso aus α -Bromthiophen, C_4H_3Br und Natrium (SCHLEICHER, *B.* 18, 3016). — Flüssig. Siedep.: 132—134° (kor.); spec. Gew. = 0,990 bei 24°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, β -Thiénylgyloxylsäure $C_4H_3S.CO.CO_2H$ (EGLI, *B.* 18, 547), β -Thiophencarbonsäure und eine kleine Menge Acetothienon $C_4H_3S.CO.CH_3$ (SCHLEICHER, *B.* 19, 671).

Dichloräthylthiophen $C_6H_6Cl_2S = C_4HCl_2S.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühltes α -Aethylthiophen (Bonz, *B.* 18, 551). — Flüssig. Siedep.: 235—237° (kor.).

Bromäthylthiophen $C_6H_7BrS = C_4H_2BrS.C_2H_5$. Beim Schütteln von Aethylthiophen mit Bromwasser (DEMUTH, *B.* 19, 684). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 195°.

Dibromäthylthiophen $C_6H_6Br_2S = C_4HBr_2S.C_2H_5$. *B.* Beim Eingießen von 3 Thln. Brom in eine Lösung von 1 Thl. Aethylthiophen in dem doppelten Volum Eisessig (Bonz, *B.* 18, 550). — Flüssig. Flüchtigt mit Wasserdämpfen.

Tribromäthylthiophen $C_6H_5Br_3S = C_4HBr_3S.C_2H_5$. *B.* Beim Durchleiten eines mit Brom gesättigten Luftstromes durch Aethylthiophen (Bonz, *B.* 18, 550). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 108°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Jodäthylthiophen $C_6H_7JS = C_4H_2JS.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylthiophen, Jod und HgO (Bonz, *B.* 18, 551). — Flüssig. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Dinitroäthylthiophen $C_6H_6N_2SO_4 = C_4H(NO_2)_2S.C_2H_5$. *B.* Beim Einblasen von äthylthiophenhaltiger Luft in rauchende Salpetersäure (Bonz, *B.* 18, 552). — Gelbliches Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz einer Spur KOH intensiv blau.

2. *3-, β -Aethylthiophen*. *B.* Bei der Destillation von (100 g) äthylbernsteinsäurem Natrium mit (150 g) P_2S_5 (DAMSKY, *B.* 19, 3284; GERLACH, *A.* 267, 146). — Flüssig. Siedep.: 135—136°; spec. Gew. = 1,0012 bei 16° (G.). Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu β -Thiophencarbonsäure oxydirt.

Brom- β -Aethylthiophen $C_6H_7BrS = C_4H_2BrS.C_2H_5$. Man versetzt (10 g) in Wasser vertheiltes β -Aethylthiophen allmählich mit (15 g) Brom (GERLACH, *A.* 267, 148). — Flüssig. Siedep.: 180—190°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroin.

Dibrom- β -Aethylthiophen $C_6H_6Br_2S = C_4HBr_2S.C_2H_5$. *B.* Wie beim Monobromderivat (GERLACH). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 215—225°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroin.

Tribrom- β -Aethylthiophen $C_6H_5Br_3S = C_4HBr_3S.C_2H_5$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von Dibrom- β -Aethylthiophen mit (3 Mol.) Brom und Wasser (GERLACH). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 272—280°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Pentabrom- β -Aethylthiophen $C_6H_3Br_5S = C_4HBr_5S.C_2H_3Br_2$. *B.* Aus β -Aethylthiophen mit überschüssigem Brom, schliesslich in der Hitze (GERLACH). — Seideglänzende, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 86°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$ und Ligroin.

Thiänäthylamin $C_6H_9SN = C_4H_3S.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 260 g Natriumamalgam (von 2,5%) und 20 g Eisessig in ein auf -5° abgekühltes Gemisch von 11 g Thiänylmethylacetoxim $C_4H_3S.C(N.OH).CH_3$ und 20 ccm Alkohol (GOLDSCHMIDT, SCHULTHESS, *B.* 20, 1701). Man übersättigt das Produkt mit Natron und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und die in den Aether übergegangene Base fraktionirt. — Flüssig. Siedep.: 185—187°. Zieht an der Luft CO_2 an. Wird aus der wässrigen Lösung durch KOH gefällt. Zersetzt sich beim Abdampfen mit HCl. — Acetat $C_6H_9SN.C_2H_4O_2$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Das Benzoylderivat krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die bei 95° schmelzen.

3. *2,3-Dimethylthiophen, (ν -)Thioxen* $C_4H_2S(CH_3)_2$. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. β -Methylävlinsäure $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ mit $1\frac{1}{2}$ Thln. P_2S_5 (PAAL, PÜSCHEL, *B.* 20, 2559; GRÜNEWALD, *B.* 20, 2586). — Flüssig. Siedep.: 136—137° (kor.); spec. Gew. = 0,9938 bei 21° (G.). Wird von $KMnO_4$ zu *o*-Thiophencarbonsäure oxydirt.

4. *m-Thioxen, 2,4-Dimethylthiophen* $(CH_3)_2.C_4H_2S$. *B.* Beim Destilliren von 20 g α -Methylävlinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ mit 30—35 g P_2S_5 (ZELINSKY, *B.* 20, 2018). — Flüssig. Siedep.: 137—138° (kor.); spec. Gew. = 0,9956 bei 20°. Liefert, beim

Behandeln mit alkalischer Chamäleonlösung, Methylthiophencarbonsäure und *m*-Thiophendicarbonsäure.

5. **2,5-Dimethylthiophen, *o*-Thioxen** $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{C} & \text{---} & \text{CH}_3 \\ \text{CH} & \text{---} & \text{C} \\ \text{C} & \text{---} & \text{S} \\ \text{CH} & \text{---} & \text{C} \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{matrix}$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von 3 Thln. Acetylacetone mit 2 Thln. P_2S_5 (oder P_2S_3), im Rohr, auf 140–150° (PAAL, *B.* 18, 2252). $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CO.CH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_8\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Bei vierwöchentlichem Stehen von Jodthiolen ($\text{S}:\text{J}:\text{CH}_3 = 1:2:5$) mit CH_3J und Natrium (RUFFI, *B.* 20, 1747). — Flüssig. Siedep.: 136,5–137,5° (kor.) (MESSINGER, *B.* 18, 566). Spec. Gew. = 0,9755 bei 17,5° (M., *B.* 18, 1637). Siedep.: 135,5–136° (kor.) bei 754,3 mm; spec. Gew. = 0,985 87 bei 19°/4°; Brechungsvermögen $\mu_D = 1,514$ 18 (NASINI, CARRARA, *G.* 24 [1] 271). Giebt, mit Isatin und Vitriolöl, eine stark rothviolette Färbung. Wird von KMnO_4 zu 2,5-Thiophendicarbonsäure oxydirt.

Bromthioxen $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrS} = \text{C}_4\text{HBrS}(\text{CH}_3)_2$. *B.* Man tröpfelt Brom in eine Lösung von Thioxen in CS_2 (MESSINGER, *B.* 18, 1637). Man reinigt das Produkt durch Kochen mit alkoholischem Kali und Destilliren mit Wasser. — Flüssig. Siedep.: 193–194°.

Dibromthioxen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{Br}_2\text{S}$. *a.* Verbindung, 3,4-Derivat (?). Beim Versetzen einer Lösung von Thioxen in CS_2 mit (2 Mol.) Brom (PAAL, *B.* 18, 2253). — Große Nadeln (aus CS_2). Erweicht bei 47° und schmilzt bei 50°. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

b. Dibromthioxen. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. Brom in 1 Thl. abgekühltes Thioxen (MESSINGER, *B.* 18, 563). Man fällt mit Wasser, kocht das gefällte Oel einige Stunden lang mit alkoholischem Kali, fällt dann mit Wasser und destillirt das gefällte Oel mit Wasser. Hierbei gehen zunächst ölige Beimengungen über. — Zolllange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46°; Siedep.: 246–247°. Mit Acetylchlorid (+ AlCl_3) entsteht Bromacetylthiolen.

3,4,2' (?) - Tribromthioxen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3\text{S} = \text{CH}_2\text{Br.C}_4\text{Br}_2\text{S.CH}_3$. Große, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 142–144° (PAAL, *B.* 18, 2253). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Oktochromthioxen $\text{C}_6\text{Br}_8\text{S} = \text{C}_4\text{Br}_2\text{S}(\text{CBr}_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Thioxen mit überschüssigem Brom (MESSINGER, *B.* 18, 565). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Verliert in höherer Temperatur Brom.

Jodthioxen $\text{C}_6\text{H}_7\text{JS} = \text{C}_4\text{HJS}(\text{CH}_3)_2$. *B.* Aus rohem Thioxen mit Jod und HgO (MESSINGER, *B.* 18, 1636). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig.

Nitrothioxen $\text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}_2 = \text{C}_4\text{H}(\text{NO}_2)\text{S}(\text{CH}_3)_2$. *B.* Man leitet einen mit Thioxendampf gesättigten Luftstrom in ein Gemisch aus gleichen Volumen Eisessig und rauchender Salpetersäure (MESSINGER, *B.* 18, 1638). — Gelbes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Sulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{HS.SO}_3\text{H}$. *B.* Durch Reduktion von Bromthioxensulfonsäure (dargestellt aus gebromtem Theerölthioxen und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) mit Natriumamalgam (KEISER, *B.* 29, 2563).

Amid $\text{C}_6\text{H}_9\text{NSO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{HS.SO}_2\text{.NH}_2$. Nadelchen. Schmelzp.: 135° (KEISER).

Aus gebromtem Theerölthioxen und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ entstehen mehrere Sulfonsäuren. Werden diese mit Natriumamalgam behandelt, so resultiren mehrere **Thioxensulfonsäuren**. Die Amide $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{HS.SO}_2\text{.NH}_2$ derselben schmelzen bei 264° und 258° (KEISER, *B.* 29, 2563).

6. **3,4-Dimethylthiophen, *m*-Thioxen** $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{C} & \text{C} & \text{CH} \\ \text{CH}_3 & & \text{C} \\ & & \text{S} \end{matrix}$. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. des entwässerten Natriumsalzes der *s*-Dimethylbernsteinsäure mit 2 Thln. P_2S_5 (ZELINSKY, *B.* 21, 1836). — Flüssig. Siedep.: 144–146°; spec. Gew. = 1,0078 bei 23°/21,6°.

7. **Thioxen** $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$. *B.* Aus Jod- β -Thiolen, CH_3J und Natrium (DEMUTH, *B.* 19, 1858). — Flüssig. Siedep.: 138–140°; spec. Gew. = 0,9777 bei 21°. Wird durch Oxydationsmittel total verbrannt.

4. Sulfide $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{S}$.

1. **α -Normalpropylthiophen** $\text{C}_4\text{H}_3\text{S.C}_3\text{H}_7$. *B.* Aus 25 g α -Jodthiophen, 20 g Propylbromid und 10 g Natrium (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1561). — Flüssig. Siedep.: 157,5 bis 159,5° (kor.); spec. Gew. = 0,974 bei 16°. Wird durch Oxydationsmittel stets zu α -Thiophensäure oxydirt (RUFFI, *B.* 20, 1740).

Brompropylthiophen $\text{C}_7\text{H}_9\text{BrS} = \text{C}_4\text{H}_2\text{BrS.C}_3\text{H}_7$. *B.* Aus Propylthiophen und (1 Mol.) Bromwasser (RUFFI, *B.* 20, 1741). — Flüssig. Siedep.: 189°.

Dibrompropylthiophen $C_7H_8Br_2S = C_4HBr_2S.C_3H_7$. Hellgelbes Oel. Siedep.: 248° (RUFFI). Liefert mit Brom Tetrabromthiophen.

Jodpropylthiophen $C_7H_9JS = C_4H_2JS.C_3H_7$. Flüssig. Nicht destillierbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig (RUFFI, B. 20, 1743).

Dinitropropylthiophen $C_7H_8N_2O_4S = C_4H(NO_2)_2S.C_3H_7$. B. Beim Durchleiten von Luft durch Propylthiophen und dann durch rauchende Salpetersäure (RUFFI). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoholische Lösung wird durch eine Spur Kali blau gefärbt; überschüssiges Kali zerstört die Färbung.

2. **Isopropylthiophen** $C_4H_9S.CH(CH_3)_2$. B. Aus Thiophen, gelöst in Ligroin, Isopropylbromid und $AlCl_3$ (SCHLEICHER, B. 19, 673). — Flüssig. Siedep.: 153—154° (kor.); spec. Gew. = 0,9695 bei 16°. Versetzt man eine Eisessiglösung von Phenanthrenchinon mit etwas Isopropylthiophen und Vitriolöl, so entsteht eine intensiv violette Färbung, die auf Zusatz von Wasser missfärbig wird und an Aether keinen Farbstoff abgibt.

3. **β -Isopropylthiophen** $C_4H_9S.C_3H_7$. B. Aus isopropylbernsteinsäurem Natrium und P_2S_5 (THIELE, A. 267, 134). — Flüssig. Siedep.: 157—158°. Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol. — $C_3H_7.C_4H_7S.HgCl$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 137° (VOLHARD, A. 267, 183). — $C_3H_7.C_4HS(HgCl)_2$. Körnig (V.).

4. **2,3,4-Trimethylthiophen** $C_4HS(CH_3)_3$. B. Aus $\alpha\beta$ -Dimethylävalinsäure und P_2S_5 (V. MEYER, Thiophengruppe, S. 60). — Flüssig. Siedep.: 160—163°.

Jodtrimethylthiophen $C_4H_9JS = C_4JS(CH_3)_3$. B. Man trägt abwechselnd 48,5 g Jod und 21 g HgO in die Lösung von 12 g Trimethylthiophen in 24 g Ligroin ein (ZELINSKY, B. 21, 1837). — Gelbes, nicht destillierbares Oel.

5. Sulfide $C_8H_{12}S$.

1. **α -Butylthiophen** $C_4H_9S.C_4H_9$. B. Aus α -Jodthiophen, Normalbutylbromid und Natrium (MEYER, KREIS, B. 17, 1561). — Flüssig. Siedep.: 181—182° (kor.); spec. Gew. = 0,957 bei 19°.

2. **Diäthylthiophen** $C_4H_9S(C_2H_5)_2$. B. Man vermischt, unter starker Abkühlung, eine ätherische Lösung von 20 g Jodäthylthiophen $C_4H_9JS.C_2H_5$ mit 20 g C_2H_5J und 6 g Natrium (MÜHLERT, B. 19, 633). — Flüssig. Siedep.: 181° (kor.); spec. Gew. = 0,962 bei 14°.

3. **Tetramethylthiophen** $(CH_3)_4.C_4S$. B. Aus Jodtrimethylthiophen, CH_3J , Natrium (und Aether), in der Kälte (ZELINSKY, B. 21, 1838). — Flüssig. Siedep.: 182—184°; spec. Gew. = 0,9442 bei 21°. Giebt nicht die Indopeninreaktion.

6. **α -Oktylthiophen** $C_{12}H_{20}S = C_4H_9S.C_8H_{17}$. B. Aus 50 g α -Jodthiophen, 58 g Oktylbromid, 22 g Natrium und (das doppelte Volumen) absolutem Aether (SCHWEINITZ, B. 19, 644). — Flüssig. Siedep.: 257—259°; spec. Gew. = 0,8118 bei 20,5°.

Bromoktylthiophen $C_{12}H_{19}BrS$. B. Aus Oktylthiophen und Bromwasser (SCHWEINITZ, B. 19, 644). — Erstarrt bei 5° zu Blättchen. Siedep.: 285—290°. Leicht löslich in Aether.

Jodoktylthiophen $C_{12}H_{19}JS$. Aus 10 g Oktylthiophen, (1 Vol.) Ligroin, 10 g Jod und 11 g HgO (SCHWEINITZ). — Erstarrt bei 0°. Spec. Gew. = 1,2614 bei 20°. Destilliert nicht unzersetzt. Leicht löslich in Aether.

7. **2,5-Methyloktylthiophen** $C_{12}H_{22}S = CH_3.C_4H_2S.C_8H_{17}$. B. Aus Jodmethylthiophen (S:J:CH₃ = 1:2:5), CH_3J , Natrium und Aether (SCHWEINITZ, B. 19, 648). — Erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 10° schmelzen. Siedep.: 270°.

Bromderivat $C_{13}H_{21}BrS$. B. Aus Methyloktylthiophen und Bromwasser (SCHWEINITZ). — Erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 20° schmelzen.

B. Sulfide $C_nH_{2n-12}S$.

I. Phenylthiophen $C_{10}H_8S = \begin{matrix} CH-CH \\ | \\ C_6H_5.\ddot{C}.S.\ddot{C}H \end{matrix}$

1. **2-(α -)Phenylthiophen**. B. Bei der Destillation von 3 Thln. β -Benzoylpropionsäure (oder auch Benzoylisobbernsteinsäure) mit 2 Thln. P_2S_5 (oder P_2S_3) (KUES, PAAL, B. 19, 3142). Man destilliert das Produkt mit Wasserdämpfen, erwärmt das Destillat mit etwas

Natronlauge und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol um. — Kleine Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Scheidet sich, aus anderen Lösungsmitteln, zunächst meist ölig aus. Schmelzp.: 40—41°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht wie Biphenyl. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Zerfließt in Aether, CO₂, Ligroin und Benzol. Giebt die Indopheninreaktion, schon in der Kälte, mit blavioletter und dann dunkelblauer Farbe.

Dibromphenylthiophen C₁₀H₆Br₂S. *B.* Aus Phenylthiophen (gelöst in CS₂) und Brom (KUES, PAAL). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 55—56°.

p-Bromphenyltribromthiophen C₁₀H₄Br₄S = C₆H₄Br.C₄Br₃S. *B.* Aus Phenylthiophen und überschüssigem Brom (KUES, PAAL). — Verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht löslich in CS₂, Benzol und Ligroin. Wird von verdünnter Salpetersäure bei 180° nicht angegriffen. Mit CrO₃ und Eisessig entsteht p-Brombenzoesäure.

2. 3-(β)-Phenylthiophen $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{CH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \end{matrix}$. *B.* Aus festem Diazobenzolchlorid mit Thiophen und AlCl₃ (MÖHLAU, BERGER, *B.* 26, 2001). — Silberglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 56—57°; Siedep.: 254°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, zerfließt in Aether, CS₂, CHCl₃, Benzol und Ligroin.

3. Phenylthiophen. *B.* Beim Hindurchleiten eines Gemenges der Dämpfe von Toluol und Schwefel durch ein glühendes, eisernes Rohr (RENARD, *Bl.* [3] 3, 958). — Blättchen. Schmelzp.: 330°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in CHCl₃, CS₂, Benzol und Ligroin. Giebt mit Isatin + H₂SO₄ eine blaue, mit Phenanthrenchinon + H₂SO₄ eine grüne Färbung. Bei der Oxydation durch CrO₃ entsteht Benzoesäure.

Dibromphenylthiophen C₆H₄Br.SC₄H₂Br. Schmelzp.: 195° (RENARD). Löst sich nur in CS₂.

Dinitrophenylthiophen C₆H₄(NO₂).SC₄H₂(NO₂). Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzpunkt: 178° (RENARD).

Phenylthiophendisulfonsäure C₁₀H₆S(SO₃H)₂. *B.* Aus Phenylthiophen und Vitriolöl bei 50—60° (RENARD). — Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich.

Phenylthiophentetrasulfonsäure C₁₀H₄S(SO₃H)₄. *B.* Aus Phenylthiophen und rauchender Schwefelsäure (RENARD). — Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich.

2. Sulfide C₁₁H₁₀S.

1. Phenylthiänylmethan C₆H₅.CH₂.C₄H₅S. *B.* Beim Eingießen eines Gemisches aus gleichen Theilen Eisessig und Vitriolöl in ein gleiches Volumen der Lösung von 5 g Benzylalkohol und 6 g Thiophen in 100 g Eisessig (PETER, *B.* 17, 1346). Man fügt zu dem Gemisch noch Vitriolöl, bis eine Probe der Lösung durch Isatin nicht mehr gebläut wird, gießt dann in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird, nach dem Waschen, verdunstet und der Rückstand mit Wasser destilliert. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Siedep.: 265°. Riecht nach Fruchtäther. Giebt mit Vitriolöl und Isatin eine rothe Färbung.

2. 2,4-Methylphenylthiophen CH₃.C₄H₂S.C₆H₅. *B.* Beim Erhitzen des etwas wasserhaltigen Natriumsalzes der α-Phenylävalinsäure CH₃.CO.CH₂.CH(C₆H₅).CO₂H mit P₂S₅ oder P₂S₆ (PAAL, PÜSCHEL, *B.* 20, 2559). — Grobe, perlmutterglänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aether, CHCl₃, CS₂, Benzol und Ligroin.

Tetrabrommethylphenylthiophen C₁₁H₆Br₄S. *B.* Aus Methylphenylthiophen und überschüssigem Brom (PAAL, PÜSCHEL, *B.* 22, 2559). — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—137°. Leicht löslich [in Aether, Benzol und Ligroin], etwas schwerer in Alkohol und Eisessig.

3. 2,5-Methylphenylthiophen CH₃.C₄H₂S.C₆H₅. *B.* Bei ½ stündigem Erhitzen von Acetophenonacetone mit überschüssigem Phosphorpentasulfid auf 120—130° (PAAL, *B.* 18, 369). 5 CH₃.CO.CH₂.CH₂.CO.C₆H₅ + P₂S₅ = 5 C₁₁H₁₀S + 2 H₃PO₄ + 2 H₂O. Man trägt das Produkt in mäßig verdünnte Natronlauge ein und destilliert mit Wasserdämpfen. Die überdestillierte Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert. — Lange, glänzende Nadeln. Erweicht bei 49°, ist bei 51° völlig geschmolzen und siedet bei 270—272°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl₃, Ligroin, Benzol und Aceton. Wird die mit etwas Isatin versetzte Lösung in Vitriolöl erwärmt, so färbt sich die Lösung blau. Versetzt man die Lösung in Eisessig mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure und erhitzt, so färbt sich die Lösung dunkelgrün.

C. Sulfide $C_nH_{2n-20}S$.I. Verbindungen $C_{16}H_{12}S$.

1. **2,4-Diphenylthiophen** $\begin{matrix} \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben 2,5-Diphenylthiophen, bei 7stündigem Erhitzen auf 240° von 50 g Zimmtsäure mit (40 g) Schwefel (BAUMANN, FROMM, *B.* 28, 891). Man destillirt das Produkt mit etwas Eisenpulver, und krystallisirt das Destillat aus Aceton um. Hierbei scheidet sich zunächst 2,5-Diphenylthiophen aus. Beim Erhitzen von Anhydrotriacetophenondisulfid (*B.*, *F.*). Entsteht, neben Aethylbenzol und wenig 2,5-Diphenylthiophen, beim Erhitzen von Styrol mit Schwefel auf 230° (*B.*, *F.*). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $119-120^\circ$. Leicht löslich in Aceton, CHCl_3 und Eisessig.

2. **2,5-Diphenylthiophen** $\begin{matrix} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf $160-180^\circ$ von 1 Thl. Diphenacyl $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ mit $1\frac{1}{2}$ Thln. P_2S_5 (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3058). Entsteht, neben 2,4-Diphenylthiophen (*s. d.*), beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Schwefel auf 240° (BAUMANN, FROMM, *B.* 28, 892). Entsteht, neben Aethylbenzol und 2,4-Diphenylthiophen, beim Erhitzen von Styrol mit Schwefel auf 230° (*B.*, *F.*). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: $152-153^\circ$. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. *s. w.*

2. **Diphenylthiänylmethan** $C_{17}H_{14}S = C_4H_9S \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. *B.* Beim Uebergießen von überschüssigem P_2O_5 mit einem Gemisch aus 2 Thln. Benzhydrol und 1 Thl. Thiophen (LEVI, *B.* 19, 1624). $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{OH} + \text{C}_4\text{H}_8\text{S} = \text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Man lässt 24 Stunden lang im verschlossenen Gefäße stehen, wäscht dann das Produkt mit Wasser und behandelt es mit Aether. Die ätherische Lösung wird über CaCl_2 entwässert, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 63° . Siedep.: $330-340^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroin.

Verbindung mit Benzol $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{S} + \text{C}_6\text{H}_6$. Derbe Nadeln. Schmelzp.: 48° (LEVI). Verwittert rasch an der Luft.

Tetramethyldiaminodiphenylthiänylmethan, Leukothiophengrün $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S} = [\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 1 Thl. Thiophenalddehyd mit 2 Thln. Dimethylanilin und wenig Alkohol, unter allmählichem Zusatz von 3—4 Thln. ZnCl_2 (LEVI, *B.* 20, 514). Man setzt, nach einiger Zeit, etwas Wasser hinzu und kocht, bis durch NaOH nur noch wenig Dimethylanilin ausgefällt wird. Dann übersättigt man mit NaOH , destillirt im Dampfstrom und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $92-93^\circ$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird an der Luft schnell grün. Wird von Oxydationsmitteln in Thiophengrün $[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}$ umgewandelt. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. — Pikrat $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}$. Gelblichgrüne Nadelchen. Schmelzp.: 208° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Jodmethylat $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$. Blättchen. Schmelzp. $210-212^\circ$ (LEVI, *B.* 20, 515).

3. **Ditolylthiophen** $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{S} = \text{S} \begin{matrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \\ \text{C}_1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_3 \cdot \text{CH} \end{matrix}$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen, im Rohr auf $170-180^\circ$, von 1 Thl. p-Ditolyläthan $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ mit 1 Thl. P_2S_5 (HOLLEMAN, *R.* 6, 74). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° . Sehr wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine intensive, dunkelgrüne Färbung.

D. Sulfide $C_nH_{2n-28}S$.

I. **Triphenylthiänylmethan** $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S}$. *B.* Beim Kochen von Triphenylcarbinol mit Thiophen und P_2O_5 (WEISSE, *B.* 28, 1537). — Nadeln und Prismen (aus 1 Thl. Benzol + 1 Thl. Ligroin). Schmelzp.: 237° (WEISSE, *B.* 29, 1402). Siedet bei $433-438^\circ$ (kor.) unter geringer Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Chlorderivat $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{ClS} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{S}$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, Chlorthiophen und P_2O_5 (WEISSE, *B.* 29, 1404). — Krystalle. Schmelzp.: $204-205^\circ$.

Bromderivat $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{BrS}$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in die heisse Lösung von Triphenylthiänylmethan in Eisessig (WEISSE, *B.* 29, 1402). — Lange Nadeln. Schmelzp.: $191-192^\circ$.

Jodderivat $C_{23}H_{17}JS = (C_6H_5)_3.C.C_4H_9JS$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, Jodthiophen und P_2O_5 (WEISSE, *B.* 29, 1404). — Krystalle. Schmelzpt.: 184—185°. Sublimierbar.

2. Triphenylmethylthiénylmethan $C_{24}H_{20}S = (C_6H_5)_3.C.C_4H_9(CH_2)S$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, Methylthiophen und P_2O_5 (WEISSE, *B.* 29, 1403). — Schmelzpt.: 181—182°.

3. Triphenyläthylthiénylmethan $C_{25}H_{22}S = (C_6H_5)_3.C.C_4H_9(C_2H_5)S$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, Äethylthiophen und P_2O_5 (WEISSE, *B.* 29, 1403). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpt.: 111°.

E. Sulfid $C_nH_{2n-36}S$.

Tetraphenylthiophen, Thionessal, Thiolepiden $C_{28}H_{20}S = C_6H_5.C.C.C_6H_5$. *B.*

Bei der trockenen Destillation von Thiobenzaldehyd (LAURENT, *A.* 52, 354), von Benzylsulfid und Benzyldisulfid (MÄRCKER, *A.* 136, 94), von Benzylidensulfid (aus $C_6H_5.CHCl_2$ und Schwefelkalium) (FLEISCHER, *A.* 140, 239). Entsteht, neben einem Körper $C_{28}H_{20}S$ (s. u.), bei mehrstündigem Erhitzen auf 250° von Stilben mit Schwefel (BAUMANN, KLETT, *B.* 24, 3311). Beim Erhitzen von α - oder β -Thiobenzaldehyd oder besser Polythiobenzaldehyd auf 240—250° (B., KL.). Entsteht, neben Stilben und wenig Tolansulfid $C_{14}H_{10}S$, bei der Destillation von 5 Thln. phenylessigsäurem Baryum mit 1 Thl. Schwefel (FORST, *A.* 178, 380). Aus (2 Mol.) Phenylessigsäure oder Desoxybenzoïn mit (1 Mol.) Schwefel bei 260° (ZIEGLER, *B.* 23, 2473). — *D.* Man destillirt Benzylsulfid und fängt das bei 360—460° Siedende getrennt auf. Es wird rektifizirt und das bei 440—460° Uebergehende zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (FORST, *A.* 178, 376). — Nadeln. Schmelzpunkt: 184°. Sublimirt unverändert. Ziemlich leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Ligroïn, sehr schwer in Weingeist. Wird von kochender alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Chromsäuremischung oxydirt zu Benzoesäure. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Oxylepiden (FLEISCHER; DORN, *A.* 153, 352). PCl_3 erzeugt Dichlorthionessal. Rauchende Salpetersäure wirkt zunächst substituierend, dann oxydierend: man erhält einen Nitrokörper $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ und schliesslich *p*-Nitrobenzoesäure (FLEISCHER). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$.

Dichlorthionessal $C_{28}H_{18}Cl_2S$. *B.* Beim Erhitzen von Thionessal mit 2 Mol. PCl_5 (DORN, *A.* 135, 350). Daneben entsteht $C_{28}H_{19}Cl$. Man krystallisirt das Produkt wiederholt aus einer Mischung von Benzol und Alkohol um. — Körnig-krystallinische Masse. Schmelzpt.: 219°. So gut wie unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol. Verwandelt sich, beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$, in Dichloroxylepiden.

Tetrachlorthionessal $C_{28}H_{16}Cl_4S$. *B.* Beim Erhitzen von Thionessal mit überschüssigem PCl_5 , im Rohr, auf 150—165° (DORN). — Krystallinisch.

Tribromthionessal $C_{28}H_{17}Br_3S$. *B.* Beim Uebergießen von Thionessal mit Bromwasser (FLEISCHER, *A.* 144, 194). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzpt.: 265—270°. Wird von kochender, alkoholischer Kalilösung nicht angegriffen.

Tetrabromthionessal $C_{28}H_{16}Br_4S$. *B.* Aus Tribromthionessal und Brom (FLEISCHER). — Völlig unlöslich in Alkohol, Aether und Petroleum.

Tetranitrothionessal $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$. *B.* Beim Auflösen von Thionessal in rauchender Salpetersäure (LAURENT; FLEISCHER, *A.* 144, 197). — Amorphes Pulver. Schmilzt über 250°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in viel siedendem Petroleum.

Nitroverbindung $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von Thionessal mit rauchender Salpetersäure (FLEISCHER). Es entstehen mehrere, anscheinend isomere, Verbindungen, die unlöslich in Soda sind und sich in Alkohol oder Aether in verschiedener Mafse lösen.

Bromnitroderivate. *B.* Bei längerem Kochen von Tribromthionessal mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei Bromnitroderivate. Wasser fällt aus der Lösung ein schwefelgelbes Pulver $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_6$, das sich schwer in heißem Alkohol löst und daraus kaum krystallinisch wieder ausscheidet. In der salpetersauren Flüssigkeit bleibt eine Säure $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4$ gelöst, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und bei 180° schmilzt. Ihr Baryumsalz $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4.Ba_2 + 8H_2O$ bildet kleine, gelbliche Warzen (FLEISCHER).

Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$. *B.* Beim Auflösen von Thionessal in rauchender Schwefelsäure (FLEISCHER, *A.* 144, 202). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Zersetzt sich beim

Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfließlich in absolutem Alkohol. — $Ba(C_7H_5SO_4)_2$. Krusten, leicht löslich in Wasser. — $Zn.A_2$ (bei 140°). Nadeln oder Blättchen, äußerst löslich in Wasser.

p-Tetramethoxythionessal, p-Tetramethoxytetraphenylthiophen $C_{32}H_{28}SO_4 = C_4[C_6H_4(OCH_3)]_4.S$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 230° von 12 g p-Dimethoxystilben $C_{14}H_{10}(OCH_3)_2$ mit (2 g) Schwefel (BAUMANN, FROMM, *B.* 28, 890). Man kocht das Produkt mit Alkohol aus. — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzpz.: 217° . Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Aether.

Körper $C_{28}H_{20}S$. *B.* Entsteht, neben Tetraphenylthiophen, beim Erhitzen von Stilben mit Schwefel auf 250° (BAUMANN, KLETT, *B.* 24, 3312). — Schmelzpz.: $240-250^\circ$. In Alkohol schwerer löslich als Tetraphenylthiophen.

o-Tetraoxytetraphenylthiophen, Tetraoxythionessal $C_{28}H_{20}SO_4 = \begin{matrix} OH.C_6H_4. \\ OH.C_6H_4. \end{matrix}$

$C-C_6H_4.OH$

Tetramethyläther $C_{32}H_{28}SO_4 = C_{28}H_{16}SO_4(CH_3)_4$. *B.* Bei kurzem Erhitzen auf $250-260^\circ$ von Polythiosalicylaldehydmethyläther (K. KOPF, *B.* 25, 602). — Schmelzpz.: 136° . Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in Aether.

F. Thiophenkörper $C_nH_{2n-10}S_2$.

I. Dithiänyl $C_8H_6S_2 = C_4H_3S.C_4H_3S$. 1. *α - α -2,5-Dithiänyl*. *B.* Man trägt 5 g Thiophen rasch in 50 g eiskalte, sehr schwach rauchende Schwefelsäure ein, gießt in Eiswasser und destilliert im Dampfstrom (TÖHL, *B.* 27, 666). Beim Erhitzen von α -Jodthiophen mit Silberpulver auf 200° (EBERHARD, *B.* 27, 2919). — Grobe, atlasglänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: 33° Siedep.: 260° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Beim Kochen mit verd. Chamäleonlösung entsteht α -Thiophensäure.

Chlordithiänyl $C_8H_5ClS_2$. *B.* Entsteht, als das Hauptprodukt, beim Schütteln von 40 g Chlorthiophen mit 200 g Vitriolöl (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2948). — Schmelzpz.: $40-42^\circ$.

Dichlordithiänyl $C_8H_4Cl_2S_2$. *B.* Entsteht, neben Chlorthiophen und Trichlordithiänyl, beim Eintragen von 1 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 50 g Thiophen und 85 g SO_2Cl_2 (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2345). Aus Dithiänyl und Sulfurylchlorid (+ Spuren von Acetylchlorid) (EBERHARD, *B.* 28, 2386). — Grobe Blätter (aus Eisessig). Schmelzpz.: $109-110^\circ$.

Trichlordithiänyl $C_8H_3Cl_3S_2$. *B.* Siehe Dichlordithiänyl (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2946). Aus Dithiänyl und Sulfurylchlorid (+ Spuren von Acetylchlorid) (EBERHARD, *B.* 28, 2386). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 103° . Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 , Fuselöl, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol, Aether und Ligroin.

Tetrachlordithiänyl $C_8H_2Cl_4S_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chlordithiänyl (aus Chlorthiophen und Vitriolöl) (α -Dithiänyl, Di- oder Trichlordithiänyl) mit viel überschüssigem Sulfurylchlorid (EBERHARD, *B.* 28, 2385). — Kleine, gelblichbraune Nadeln (aus siedendem Benzol + Holzgeist). Schmelzpz.: $125-125,5^\circ$. Leicht löslich in Benzol und CCl_4 , schwer in Holzgeist.

Perchlordithiänyl $C_8Cl_6S_2$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 200° von (1 Mol.) Tetrachlordithiänyl mit (etwas mehr als 2 Mol.) Sulfurylchlorid (EBERHARD, *B.* 28, 2386). — Lange, rötlichgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzpz.: $185,5-186^\circ$. Leicht löslich in heißem Benzol, sehr schwer in heißem Alkohol.

Dibromdithiänyl $C_8H_4Br_2S_2$. *B.* Bei langsamem Eintragen von essigsaurer Bromlösung in die verd., kalte Lösung von 2,5-Dithiänyl in Eisessig (AUWERS, BREDT, *B.* 27, 1744). — Perlmutterglänzende Platten (aus Alkohol). Schmelzpz.: $142-143^\circ$. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

Tetrabromdithiänyl $C_8H_2Br_4S_2$. *B.* Aus dem Dibromderivat und Brom (AUWERS, BREDT, *B.* 27, 1745). Beim Eintragen von Brom in die warme, verd. Lösung des Dithiänyls in Eisessig (AU., BR.). — Glänzende Nadeln. Schmelzpz.: $139-140^\circ$.

Perbrom- α -Dithiänyl $C_8Br_6S_2 = C_4Br_3S.S.C_4Br_3$. *B.* Beim Erwärmen von Dithiänyl, gelöst in Eisessig, mit überschüssigem Brom (TÖHL, *B.* 27, 667). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 257° .

Chlorpentabromdithiänyl $C_8ClBr_5S_2$. *B.* Beim Erhitzen, auf dem Wasserbade, von Chlordithiänyl mit überschüssigem Brom und Eisessig (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2948).

— Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 238—240°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

Dichlortetrabromdithiänyl $C_8Cl_2Br_4S_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dichlordithiänyl, gelöst in Eisessig, mit Brom (TÖHL, EBERHARD). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 221—222°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

Trichlortribromdithiänyl $C_8Cl_3Br_3S_2$. *B.* Beim Erwärmen von Trichlordithiänyl, gelöst in Eisessig, mit überschüssigem Brom (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2946). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzpt.: 214—215°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Tetrachlordibromdithiänyl $C_8Cl_4Br_2S_2$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrachlordithiänyl mit Brom (EBERHARD, *B.* 28, 2385). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 206,5—207,5°. Schwer löslich in Holzgeist, Alkohol und kaltem Benzol.

2, 3, 4- $\beta\beta$ -Dithiänyl. *B.* Bei mäßigem Erhitzen von butantetracarbonsaurem Natrium mit P_2S_5 (AUWERS, BREDT, *B.* 27, 1741). — Atlasglänzende, bläulich fluorescirende Blättchen (aus Ligroin). Schmelzpt.: 132°. Leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, schwer in Ligroin und Eisessig.

Tetrabromdithiänyl $C_8H_2Br_4S_2$. *B.* Beim Eintragen von (9 At.) Brom in die erwärmte, essigsäure Lösung von 3,4-Dithiänyl (AUWERS, BREDT, *B.* 27, 1743). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpt.: 137—138°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol.

Hexabromdithiänyl $C_8Br_6S_2$. *B.* Beim Uebergießen von Tetrabrom-3,4-Dithiänyl mit Brom (AUWERS, BREDT, *B.* 27, 1743). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzpt.: 183°. Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol.

2. Dithiänylmethan $C_9H_8S_2 = CH_2(C_4H_3S)_2$. *B.* Beim allmählichen Vermischen einer Lösung von 2 g Methylal und 9 g rohem Thiophen in 60 g Eisessig mit 20 ccm eines Gemisches aus gleichen Theilen Vitriolöl und Eisessig (PETER, *B.* 17, 1345). $CH_2O + 2C_4H_3S = C_9H_8S_2 + H_2O$. Man gießt das Produkt in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Alkali gewaschen, dann verdunstet und der Rückstand mit Wasser destillirt. — Flüssig. Siedep.: 267°. Riecht nach Orangen. Beim Zusammenbringen einer Spur Dithiänylmethan mit Isatin und Vitriolöl entsteht eine rothe Färbung.

3. Dithiänyläthan $C_{10}H_{10}S_2$.

Dithiänyltrichloräthan $C_{10}H_7Cl_3S_2 = CCl_3.CH(C_4H_3S)_2$. *B.* Beim Versetzen einer abgekühlten Lösung von 10 g Chloral und 23 g rohem Thiophen in 200 g Eisessig mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Vitriolöl und Eisessig (PETER, *B.* 17, 1341). Sobald eine Probe der Lösung, auf Zusatz von etwas Isatin und Vitriolöl, nicht mehr blau wird, gießt man das Gemisch in Wasser, schüttelt die Lösung mit Ligroin, wäscht den Ligroin-auszug mit Soda und destillirt ihn, nach dem Entwässern. — Krystallbüschel oder Tafeln. Schmelzpt.: 76°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und Ligroin, schwer in kaltem Alkohol. Giebt an alkoholisches Kali 1 Mol. HCl ab. Wird von Brom leicht bromirt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl und etwas Isatin entsteht eine violettrothe Färbung (empfindliche Reaction).

Dithiänyldichloräthylen $C_{10}H_6Cl_2S_2 = CCl_2:C(C_4H_3S)_2$. *B.* Beim Kochen von Dithiänyltrichloräthan mit einer alkoholischen Lösung von Kali oder besser von KCN (PETER, *B.* 17, 1343). Man verjagt den Alkohol und destillirt den Rückstand mit Wasser. — Flüssig. Giebt mit Vitriolöl und Isatin, schon in der Kälte, eine blauviolette Färbung.

Dithiänyltribromäthan $C_{10}H_7Br_3S_2 = CBr_3.CH(C_4H_3S)_2$. *B.* Durch Behandeln eines Gemisches aus Bromal und Thiophen mit Vitriolöl (PETER, *B.* 17, 1344). — *D.* Wie bei Dithiänyltrichloräthan (s. o.). — Schmelzpt.: 101—102°.

Dithiänyldibromäthylen $C_{10}H_6Br_2S_2 = CBr_2:C(C_4H_3S)_2$. *B.* Beim Kochen von Dithiänyltribromäthan mit einer alkoholischen Lösung von KCN (PETER, *B.* 17, 1344). — Flüssig. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine violettrothe Färbung.

Hexabromdithiänyltrichloräthan $C_{10}HCl_3Br_6S_2 = CCl_3.CH(C_4Br_3S)_2$. *B.* Beim Kochen von Dithiänyltrichloräthan mit überschüssigem Brom (PETER, *B.* 17, 1343). Die, nach längerem Stehen des Produktes, ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. — Krystallpulver. Schmelzpt.: 176°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, sehr schwer in kaltem Alkohol. Giebt, mit Isatin und Vitriolöl, keine Färbung.

G. Phenole und Alkohole.

1. Thiënol $C_4H_4SO = OH.C_4H_3S$.

Nitrothiënol $C_4H_3NSO_3 = OH.C_4H_2(NO_2)S$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von salzsaurem Aminothiophen mit KNO_3 und Aufkochen der Lösung (STADLER, *B.* 18, 2319). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 115 bis 116°. Löslich in Wasser und Aether. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

Thiënylsulfhydrat $C_4H_4S_2 = C_4H_3S.SH$. *B.* Beim Eintragen von α -thiophensulfinsaurem Zink in ein Gemisch aus Zink und Salzsäure (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1616). Entsteht auch in kleiner Menge aus Bernsteinsäure und Schwefelphosphor (V. MEYER, NEURE, *B.* 20, 1756). — Gelbliches, höchst unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 166°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Oxydirt sich allmählich an der Luft. Verbindet sich mit Diazokörpern. Versetzt man Thiënylsulfhydrat mit gepulverter Diazobenzolsulfosäure und fügt wenig Wasser hinzu, so erfolgt stürmische Gasentwicklung. — $Ag.C_4H_3S_2$. Gelber Niederschlag (M., N.).

Methyläther $C_5H_6S_2 = C_4H_3S.SCH_3$. Flüssig. Siedep.: 186° (MEYER, NEURE).

Acetat $C_6H_6S_2O = C_4H_3S.S.C_2H_5O$. Flüssig. Siedep.: 230—232° (MEYER, NEURE).

Thiënyldisulfid $C_8H_8S_4 = C_4H_3S.S_2.C_4H_3S$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Thiënylsulfhydrat in konzentrirtem, alkoholischem NH_3 , an der Luft (MEYER, NEURE, *B.* 20, 1757). — Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 55—56°.

2. Alkohole C_6H_6SO .

1. **Thiotenol** $S \begin{cases} C(OH):CH \\ C(CH_3):CH \end{cases}$. *B.* Beim Erwärmen von 3 Thln. Lävulinsäure mit 2 Thln. P_2S_5 auf 130—140° (KUES, PAAL, *B.* 19, 555). $C_6H_8O_8 + H_2S = C_6H_6SO + 2H_2O$. Man reinigt das Produkt durch Destilliren mit Wasserdämpfen, Lösen des Destillates in Natron und Fällen mit HCl . — Unangenehm riechendes Oel. Erstarrt im Gemisch aus Aether und fester Kohlensäure. Siedet, unter starker Zersetzung, bei 200—202°. Siedet unzersetzt bei 85° bei 40 mm. Schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Löst sich leicht in Natronlauge und wird daraus durch Säuren (sogar CO_2) gefällt. Ziemlich unbeständig; zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien. Wird von P_2S_5 zu α -Thiotolen reducirt. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 eine bordeauxrothe Färbung.

Acetat $C_7H_8SO_2 = C_2H_5O_2.C_6H_5S$. *B.* Aus Thiotenol und Essigsäureanhydrid (KUES, PAAL, *B.* 19, 556). — Flüssig. Siedep.: 208—212°.

2. **β -Thiënylalkohol** $C_4H_3S.CH_2.OH$. *B.* Beim Schütteln von 3 g β -Thiophen- aldehyd mit der Lösung von 2,7 g KOH in 1,8 g H_2O (BIEDERMANN, *B.* 19, 639). Nach 12 Stunden verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 207° (kor.). Riecht wie Benzylalkohol. Verbindet sich mit HCl zu Thiënylchlorid $C_4H_3S.CH_2.Cl$.

Thiophengrün $C_{21}H_{24}N_2SO = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_4H_3S$. *B.* Man löst 10 Thle. Tetramethyldiaminodiphenylthiënylmethan $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_4H_3S$ in 7 Thln. Vitriolöl, unter Abkühlen, verdünnt mit dem fünffachen Volumen Wasser und trägt allmählich 10 Thle. fein geriebenen Braunstein ein. Dann erhitzt man, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus (LEVY, *B.* 20, 516). — Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. — $3C_{21}H_{24}N_2SO + ZnCl_2 + 2H_2O$. Kupferglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit blaugrüner Farbe, die auf Zusatz von Säuren rothgelb wird. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{21}H_{24}N_2SO.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_{21}H_{24}N_2SO + 3C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Metallglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2SO.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kupferglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

H. Säuren $C_nH_{2n-6}SO_2$ und $C_nH_{2n-8}SO_2$.I. Thiophencarbonsäuren, Thiophensäuren $C_6H_4SO_2 = C_4H_3S.CO_2H$.

1. **α -Säure**. *B.* Der Aethylester entsteht: 1. Beim Eintragen von Natriumamalgam in ein Gemisch aus α -Jodthiophen (NAHNSEN, *B.* 17, 2192) oder Dijodthiophen (NAHNSEN, *B.* 18, 2304) oder Dibromthiophen (BONZ, *B.* 18, 2306) und Chloramcisensäureäthylester.

Das Baryumsalz entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Schleimsäure mit 2 Thln. BaS auf 200–210° (PAAL, TAFEL, *B.* 18, 458). Bei der Oxydation von α -Acetothiënon $C_4H_5S.CO$. CH_3 (PETER, *B.* 17, 2645; 18, 542) oder von α -Aethylthiophen (EGLI, *B.* 18, 546) mit $KMnO_4$. — *D.* Man oxydirt Propiothiënon $C_3H_5O.C_4H_5S$ (aus Thiophen, Propionylehlorid und $AlCl_3$ bereitet) (ERNST, *B.* 20, 518). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126,5° (N., *B.* 17, 2646). Siedet fast unzersetzt bei 260° (kor.). Molek.-Verbrennungswärme = 645,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 12). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 384; BADER, *Ph. Ch.* 6, 313. Die Dämpfe reizen zum Husten. Sublimirt in langen, platten Nadeln. 100 cem der bei 21° gesättigten, wässrigen Lösung erfordern, zum Neutralisiren, 4,45 cem $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge (V. MEYER, *A.* 236, 208). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser, ziemlich leicht in $CHCl_3$, schwer in Ligroin. Giebt, beim Erhitzen mit Isatin und Vitriolöl, eine blaue Lösung. Beim Glühen mit Kalkhydrat erfolgt Spaltung in CO_2 und Thiophen. Wird von Natriumamalgam in Tetrahydrothiophencarbonsäure übergeführt. α -Thiophensaures Natrium, Kaninchen eingegeben, geht in den Harn als α -Thiophenursäure $C_7H_7NSO_3$ über.

Salze: NAHNSEN; V. MEYER, *A.* 236, 215. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (N.). 100 Thle. Wasser von 18,5° lösen 18,49 Thle. des wasserfreien Salzes (M.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, glänzende Krystalle (N.). 100 Thle. Wasser von 14,5° lösen 22,19 Thle. des wasserfreien Salzes (M.). — 100 Thle. Wasser lösen: bei 15° 14,03 Thle. des wasserfreien Zinksalzes; bei 18,5° 0,491 Thle. des wasserfreien Bleisalzes und bei 11° 0,195 Thle. des wasserfreien, in Blättchen krystallisirenden Silbersalzes (M.).

Aethylester $C_4H_5SO_2 = C_2H_5SO_2.C_2H_5$. Flüssig, riecht wie Aethylbenzoat. Siedep.: 218° (kor.); spec. Gew. = 1,1155 bei 29° (NAHNSEN, *B.* 17, 2195).

Amid. Krystallpulver (aus Aether). Schmelzp.: 174° (MEYER, *A.* 236, 210). Nicht sehr leicht löslich in kochendem Aether.

Anilid $C_{11}H_9NSO = C_4H_5S.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Thiophen, Phenylcarbonimid und $AlCl_3$ (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2340). — Blättchen. Schmelzp.: 140°.

Thiophenphenylcarbamid $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO.C_4H_5S$. *B.* Aus dem Amid und Phenylcarbonimid (M., *A.* 236, 210). — Lange, atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

α -Thiophenursäure $C_7H_7NSO_3 = C_4H_5S.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen, denen α -thiophensaures Natrium subcutan injicirt wurde (JAFFÉ, LEVY, *B.* 21, 3458). Ebenso aus α -Thiophenaldehyd oder α -thiënylakrylsaurem Natrium (COHN, *H.* 17, 281). — Dünne Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 171–172°. Sehr schwer löslich in Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch Kochen mit Barytwasser glatt in Glycin und α -Thiophensäure zerlegt. — $Ca.\bar{A}_2 + 5(?)H_2O$. Blättchen oder Nadeln, äußerst leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Thiophenursaurer Harnstoff $C_7H_7NSO_3.CH_2N_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 136° (COHN).

Nitril $C_5H_5NS = C_4H_5S.CN$. *B.* Beim Behandeln von α -Thiophenaldoximacetat oder α -Thiënylglyoxylsäureoximacetat mit Soda (HANTZSCH, *B.* 24, 49). Beim Kochen von Thiënylglyoxylsäure mit einer konc. Lösung von überschüssigem $NH_3O.HCl$ (DOUGLAS, *B.* 25, 1311). — Oel. Siedep.: 192°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Thiopheniminoäthyläther $C_7H_9NSO = C_4H_5S.C(:NH)O.C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trockenem HCl -Gas in eine alkoholische Lösung von Thiophennitril (DOUGLAS, *B.* 25, 1312). — Oel. Beim Erwärmen mit $NH_3O.HCl$ entsteht Thiophenoximinoäthyläther $C_4H_5S.C(:N.OH).OC_2H_5$. — $C_7H_9NSO.HCl$. Krystalle.

Amidoxim $C_5H_6N_2SO = C_4H_5S.C(NH_2):N.OH$. *B.* Aus dem Nitril und NH_3O (MEYER, *A.* 236, 213). — Lange Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 91–92°.

Thiophenoximinoäthyläther, Aethylthiophenhydroximsäure $C_7H_9NSO_2 = C_4H_5S.C(:N.OH).OC_2H_5$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen von Thiopheniminoäthyläther mit ($\frac{1}{2}$ Thln.) $NH_3O.HCl$ und verd. Alkohol (DOUGLAS, *B.* 25, 1312). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 67°.

2. β -Säure. *B.* Bei der Oxydation von β -Thiotolen (aus Brenzweinsäure und P_2S_5) (MUEHLERT, *B.* 18, 3003) oder von β -Aethylthiophen (DAMSKY, *B.* 19, 3284) mit $KMnO_4$. — *D.* Man vermischt je 1 g β -Thiotolen mit einer Lösung von 3,3 g $KMnO_4$ und 6,7 g $NaOH$ in 333 g Wasser, lässt einen Tag stehen, säuert dann mit verdünnter H_2SO_4 an, filtrirt und destillirt das Filtrat im Dampfstrom (DAMSKY). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Elektr. Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* 19, 458. 10 cem der bei 15–18° gesättigten, wässrigen Lösung erfordern zur

Sättigung 3,46 cem $\frac{1}{10}$ -Normalalkalilauge. Giebt mit Isatin und Vitriolöl die Indophenreaktion. — $Ca.\bar{A}_2 + xH_2O$. Hält, nach dem Trocknen über $CaCl_2$, $\frac{1}{2}H_2O$ (M.). 100 Thle. Wasser lösen bei $14,5^\circ$ 7,92 Thle. des wasserfreien Salzes (D.). — 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 11,54 Thle. des wasserfreien Baryumsalzes (D.). — $Ag.\bar{A}$. Glänzende, breite Nadeln und Blätter (M.). Schwer löslich in Wasser.

Amid. Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: $177,5-178^\circ$ (DAMSKY, B. 19, 3285). Sehr schwer löslich in Aether.

Thiophenphenylcarbamid $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO.C_6H_5S$. Nadeln. Schmelzp.: 206° (DAMSKY). Schwer löslich in Alkohol.

3. $\alpha + \beta$ -Säure. Bei der Destillation eines Gemenges von α - und β -thiophensulfonsaurem Kalium mit KCN oder mit gelbem Blutlaugensalz (V. MEYER, KREIS, B. 16, 2173; PETER, B. 18, 543) resultirt ein Nitril, das, beim Verseifen mit alkoholischem Kali, eine Verbindung von α - und β -Thiophensäure liefert, welche, durch Krystallisation, nicht wieder in ihre Bestandtheile getrennt werden kann. Dieselbe Verbindung erhält man durch Oxydation eines Gemenges von (2 Thln.) α - und (3 Thln.) β -Thiotolen $C_4H_3S.CH_3$ durch $KMnO_4$ (EGLI, B. 18, 548; MEYER, A. 236, 221). Auch durch langsames Auskrystallisiren, über H_2SO_4 , einer wässrigen Lösung von α - und β -Thiophensäure erhält man das Additionsprodukt (MEYER, B. 19, 2891). — Erweicht gegen 115° und schmilzt bei $117-118^\circ$; Siedep.: 258° (kor.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 384. 10 cem der bei 17° gesättigten, wässrigen Lösung erfordern zur Neutralisation 5,8 cem $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge (M., A. 236, 208). — Die Salze haben dieselbe Zusammensetzung und genau die gleiche Löslichkeit in Wasser, wie die entsprechenden Salze der α -Säure (MEYER).

Das Chlorid C_6H_3SOCl ist flüssig und siedet bei 206° (kor.) (PETER, B. 18, 543).

Das Amid $C_6H_3SO.NH_2$ gleicht im Ansehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit ganz jenem der α -Säure (PETER; MEYER, A. 236, 210). Ebenso verhalten sich der Thiophenphenylharbstoff $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.C_6H_5S$ und die Amidoxime $C_6H_3S.C(NH_2):N.OH$ (M.).

Chlorthiophensäure $C_6H_3ClSO_2 = C_4H_2ClS.CO_2H$. B. Beim Erwärmen von 3 g Chloracetothienon $CH_3.CO.C_4H_2ClS$ mit 8 g $KMnO_4$, 12 g $NaOH$ und 30 g H_2O (GATTERMANN, RÖMER, B. 19, 694). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 140° . Sublimirbar. Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser.

Bromthiophensäure $C_6H_3BrSO_2 = C_4H_2BrS.CO_2H$. B. Bei der Oxydation von Bromacetothienon $CH_3.CO.C_4H_2BrS$ durch eine alkalische Chamäleonlösung (GATTERMANN, RÖMER, B. 19, 690). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $139,5^\circ$. Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in heissem, leicht in Alkohol und Aether.

Dibrom- α -Thiophensäure $C_6H_2Br_2SO_2$. B. Beim Behandeln von α -Thiophensäure mit überschüssigem Brom (PETER, B. 18, 543; BONZ, B. 18, 548, 2308). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $221-222^\circ$. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt, beim Erwärmen mit Vitriolöl und Isatin, eine schmutziggüne Färbung, die rasch in Braun übergeht.

Salze: Bonz, B. 18, 2310. — $K.\bar{A}$ (bei 130°). Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiges Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird.

Methylester $C_6H_4Br_2SO_2 = C_5HBr_2SO_2.CH_3$. D. Aus dem Silbersalz und CH_3J (Bonz, B. 18, 2313). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° .

Chlorid $C_5HBr_2SOCl = C_4HBr_2S.COCl$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: $35,5^\circ$; Siedep.: $250-270^\circ$ (Bonz).

Amid $C_6H_4Br_2NSO = C_4HBr_2S.CO.NH_2$. Feine Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: $165,5-167^\circ$. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Jodthiophensäure $C_6H_3JSO_2 = C_4H_2JS.CO_2H$. B. Aus 11 g Jodacetothienon, 22 g $KMnO_4$, 40 g $NaOH$ und 1 l Wasser (GATTERMANN, RÖMER, B. 19, 693). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131° . Sublimirt in Tafeln. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrothiophensäure $C_6H_3NSO_2 = C_4H_2(NO_2)S.CO_2H$. B. Beim Erwärmen von α -Thiophensäure mit konc. Salpetersäure (RÖMER, B. 20, 116). Man fällt die Lösung mit Wasser, schüttelt das Ganze mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand wiederholt mit, zur völligen Lösung unzureichenden Mengen, Wasser aus. — Lange Nadeln; Schmelzp.: $145-146^\circ$. Bleiben die langen Nadeln einige Zeit unter

Wasser stehen, so gehen sie in derbe Krystalle über, die bei 125° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wandeln sich diese derben Krystalle größtentheils oder auch ganz in die Nadeln um. Löst sich leicht in Alkohol; versetzt man die Lösung mit einer Spur Natronlauge, so färbt sie sich fuchsinroth; durch überschüssiges Natron verschwindet die Färbung. — Ag.Ä. Kleine Nadeln.

Der Aethylester bildet kleine Nadeln, die bei 70—71° schmelzen.

α -Tetrahydrothiophencarbonsäure $C_6H_8SO_2 = C_6H_7S.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen einer alkalischen Lösung von α -Thiophencarbonsäure mit Natriumamalgam (ERNST, *B.* 20, 518). Man säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — GroÙe, tafelförmige Blätter (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 51°. Destillirt nicht unersetzt; mit Wasserdämpfen flüchtig. Molek.-Verbrennungswärme 753,3 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 12). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Riecht unangenehm. Reducirt, bei Siedehitze, ammoniakalische Silberlösung. Entwickelt CO beim Erwärmen mit Vitriolöl. Giebt, mit Isatin und Schwefelsäure, die Indopheninreaktion. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallinisch. — Ag.Ä. Harziger Niederschlag, der sich allmählich in kleine, glänzende Krystallkörner umwandelt.

Methylester $C_6H_{10}SO_2 = C_6H_7SO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 206° (ERNST).

Aethylester $C_7H_{12}SO_2 = C_6H_7SO_2.C_2H_5$. Flüssig (ERNST).

2. Säuren $C_6H_6SO_2$.

1. *2,5-Methylthiophenmethylsäure, oo-Thiotolensäure* $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Thioxen (aus Acetonylacetone) mit alkalischer Chamäleonlösung (PAAL, *B.* 18, 2253). Der Aethylester entsteht aus 15 g Jodthiolen (bereitet durch Jodiren von Thiolen — dargestellt aus Jodthiophen und CH_3J —), 9 g Chlorameisensäureäthylester und 450 g Natriumamalgam (von 1%). Man kocht 36 Stunden lang, destillirt dann mit Wasser, schüttelt das Destillat mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und versetzt den Rückstand durch alkoholische Kali (LEVI, *B.* 19, 656). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 137° (L.); 142° (P.). Sublimirt in langen Nadeln. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 keine Färbung. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu 2,5-Thiophendicarbonsäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{4}H_2O$. Blättchen. — Ag.Ä. Käsiges Niederschlag.

2. *2-Methylthiophenmethylsäure (3), (v)-o-Thiotolensäure* $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Jodthiolen (bereitet durch Jodiren von Thiolen — aus Brenzweinsäure dargestellt —), Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam (LEVI, *B.* 19, 657). Entsteht, neben Thiophendicarbonsäure (GERLACH, *A.* 267, 155), bei der Oxydation von β -Methylacetothiënon $CH_3.CO.C_4H_2S.CH_3$ mit einer alkalischen Lösung von $KMnO_4$ (DEMUTH, *B.* 19, 681). Siehe das Amid dieser Säure (ZELINSKY, *A.* 244, 59). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144°; 140° (G.). Sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Giebt mit $KMnO_4$ keine Thiophendicarbonsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + \frac{3}{4}H_2O$ (L.) oder $4H_2O$ (D.). Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Käsiges Niederschlag. — Ag.Ä. Käsiges Niederschlag. Glasglänzende Krystalle (aus Wasser).

Chlorid $C_6H_6SOCl = CH_3.C_4H_2S.COCl$. Flüssig. Siedep.: 218—220° (LEVI).

Amid $C_6H_7NSO = CH_3.C_4H_2S.CO.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 3 g β -Thiolen, 10 g CS_2 und 5 g $Cl.CO.NH_2$ (ZELINSKY, *A.* 244, 58). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 122—123° (LEVI); 119° (Z.).

3. *Methylthiophencarbonsäure* $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben m-Thiophendicarbonsäure, bei 2—3 tägigen Stehen von je 1 g 2,4-Thioxen $C_4H_2S(CH_3)_2$ mit 12 g NaOH, 5,7 g $KMnO_4$ und 800 g Wasser (ZELINSKY, *B.* 20, 2021). Man trennt beide Säuren durch Destillation mit Wasserdampf, wobei sich nur die Monocarbonsäure verflüchtigt. — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118—119°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. — Ag.Ä.

4. *Thiënylessigsäure* $C_4H_8S.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Thiënylglykolsäure $C_6H_6SO_8$ mit konzentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (ERNST, *B.* 19, 3281). — Krystalle. Schmelzp.: 76°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Krystalle. — Ag.Ä. Niederschlag.

Aminothiënylessigsäure $C_6H_7NSO_2 = C_4H_8S.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Isonitrosothiënylessigsäure mit Zinn und HCl (BRADLEY, *B.* 19, 2122). — Blättchen oder Körnchen. Zersetzt sich bei 235—240°, ohne zu schmelzen. — $Cu(C_6H_6NSO_2)_2 + H_2O$. Hellblaue Blättchen. — $C_6H_7NSO_2.HCl$. Wird aus der konzentrirten, wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Blättchen gefällt.

3. Säuren $C_7H_8SO_3$.

1. *2-Aethylthiophensäure* $C_7H_8.C_4H_7S.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus 27 g Jodäthylthiophen, 13 g Chlorameisensäureäthylester und 800 g einprocentigem Natriumamalgam (SCHLEICHER, *B.* 18, 3018). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 71° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Thiophendicarbonsäure oxydirt. — $Ca.A_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — Ag.Ä. Käsigcr Niederschlag.

2. *2,4-Dimethylthiophenmethylsäure(5), m-Thioxencarbonsäure* $(CH_3)_2.C_4HS.CO_2H$. *B.* Siehe das Amid (ZELINSKY, *A.* 244, 59). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: $171-172^\circ$ (Z.); $163-164^\circ$ (KIRT, *B.* 28, 1811). — Ag.Ä.

Amid $C_7H_9NSO = C_6H_7S.CO.NH_2$. *B.* Aus 2,4-Thioxen, $NH_2.COCl$ und $AlCl_3$ (ZELINSKY, *A.* 244, 59). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $115-116^\circ$ (Z.); $119-120^\circ$ (K.).

3. *2,5-Dimethylthiophenmethylsäure(3), p-Thioxencarbonsäure* $(CH_3)_2.C_4HS.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht bei allmählichem Eintragen von 5 g $AlCl_3$ in ein Gemenge aus 4 g 2,5-Thioxen, 4 g $NH_2.CO.Cl$ und 60 g CS_2 (KIRT, *B.* 28, 1811). Man verseift das Amid (0,6 g), nach 24 Stunden, durch 3tägiges Köchen mit (50 g) alkoholischer Kalilauge. — Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: $117-118^\circ$. Bromwasser erzeugt Brom-p-Thioxencarbonsäure.

Amid $C_7H_9NSO = C_7H_7SO.NH_2$. Glänzende Schüppchen (aus Benzol). Schmelzp.: $133-134^\circ$.

4-Brom-p-2,5-Thioxencarbonsäure(3) $C_7H_7BrSO_2 = CH_3.C \begin{matrix} \ll CBr.C.CO_2H \\ S \\ \gg C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus p-Thioxencarbonsäure und Bromwasser (KIRT, *B.* 28, 1813). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: $188-189^\circ$.

4. Säuren $C_8H_{10}SO_3$.

1. *Propylthiophensäure* $CH_3.CH_2.CH_2.C_4H_7S.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von 20 g Jodpropylthiophen mit 10 g Chlorameisensäureäthylester und 500 g Natriumamalgam (von 1%) (RUFFI, *B.* 20, 1743). — Lamellen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 57° .

2. *2,3,4-Trimethylthiophencarbonsäure* $(CH_3)_3.C_4S.CO_2H$. *B.* Siehe das Amid (ZELINSKY, *A.* 244, 60). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $207-208^\circ$.

Amid $C_8H_{11}NSO = C_7H_9S.CO.NH_2$. *B.* Aus 2,3,4-Trimethylthiophen, $NH_2.COCl$ und $AlCl_3$ (ZELINSKY, *A.* 244, 60). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: $146-147^\circ$.

5. *Thiénylakrylsäure* $C_7H_8SO_3 = C_4H_3S.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 7stündigem, gelindem Sieden von 3 Thln. Thiophenalddehyd mit 10 Thln. Essigsäurealddehyd und 4 Thln. Natriumacetat (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1855). Man löst das Produkt in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Dann säuert man mit HCl an und schüttelt wieder mit Aether aus. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138° . Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — Ag.Ä. Niederschlag.

I. Säuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ bis $C_nH_{2n-8}SO_3$.

1. *Thiénylglykolsäure* $C_6H_6SO_3 = C_4H_3S.CH(OH).CO_2H$. Beim Behandeln von Thiénylglyoxylsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (ERNST, *B.* 19, 3231). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 115° . Leicht löslich in Wasser. Liefert, beim Kochen mit Braunstein, etwas Thiophenalddehyd. Wird von HJ zu Thiénylessigsäure reducirt. — $Ca.A_2$ (bei 130°). Leicht löslich in Wasser. — $Ba.A_2$ (bef 130°). Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ä. Niederschlag.

2. *α -Thiénylglyoxylsäure* $C_6H_4SO_3 + H_2O = C_4H_3S.CO.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei einstäudigem Schütteln von 12 g Acetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_3$ mit der Lösung von 50 g $KMnO_4$ und 12 g NaOH in 4 l Wasser (PETER, *B.* 18, 537; BIEDERMANN, *B.* 19, 637). Man schüttelt die filtrirte, alkalische Lösung mit Aether aus, säuert dann mit verdünnter H_2SO_4 an und schüttelt wieder mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Wasser vertheilt und mit $\frac{9}{10}$ der zum Sättigen erforderlichen Menge Soda erwärmt. Hierbei bleibt beigemenigte Thiophensäure unverbunden und kann durch Schütteln mit Aether entfernt werden. Den Rückstand säuert man an und schüttelt mit

Aether aus (BRADLEY, *B.* 19, 2116). Entsteht auch bei der Oxydation von β -Aethylthiophen mit KMnO_4 (EGLI, *B.* 18, 545). — Krystalle. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 58–59°; über H_2SO_4 verliert die Säure das Krystallwasser und schmilzt dann bei 91,5° (BRADLEY). Elektrisches Leitungsvermögen: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 16. Sehr leicht löslich in Wasser; wird der wässrigen Lösung, durch Aether, entzogen. Zerfällt in der Hitze in CO_2 und α -Thiophenaldehyd. Beim Kochen mit überschüssigem $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ entsteht Thiophennitril. Versetzt man eine Lösung der Thiénylglyoxylsäure in Eisessig mit einem Tropfen Steinkohlentheerbenzol und dann langsam mit Vitriolöl, so tritt eine grüne Färbung ein, die violett und schliesslich tiefblau wird. Beim Erhitzen der Säure mit Dimethylanilin und ZnCl_2 entsteht eine grüne Masse.

Salze: BRADLEY. — $\text{Ca.}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Sehr dünne, feine Nadeln. — $\text{Ba.}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Sehr feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $\text{Zn.}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Große Prismen. — $\text{Cu.}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Grüngelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $\text{Ag.}\bar{\text{A}} + \text{H}_2\text{O}$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{.CH}_3$. Schmelzp.: 28,5° (BRADLEY).

Aethylester $\text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{.C}_2\text{H}_5$. Bleibt bei –20° flüssig. Siedet bei 264 bis 265° unter theilweiser Zersetzung (BR.).

Amid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}_2 = \text{C}_4\text{H}_5\text{S.CO.CO.NH}_2$. Nadeln. Schmelzp.: 88° (BRADLEY, *B.* 19, 2119). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

α -Thiénylglyoxylsäure- β -Oxim, Thiényl-Syn-Ketoximcarbonsäure, α -Isonitrosothiénylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}_3 = \text{C}_4\text{H}_5\text{S.C.CO}_2\text{H}$. *B.* Aus α -Thiénylglyoxylsäure und N.OH . Hydroxylamin (PETER, *B.* 18, 539). — *D.* Man versetzt die Lösung von 5 g Thiénylglyoxylsäure in 50 g Wasser mit der wässrigen Lösung von 5 g $\text{NH}_3\text{O.HCl}$, löst das gefällte Oel in möglichst wenig Alkohol, lässt 2–3 Stunden stehen und schüttelt dann mit Aether aus (BRADLEY, *B.* 19, 2120). — Feine Nadeln. Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 145–146°. Elektr. Leitungsvermögen: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 15. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz von Phenol, grün und dann tiefblau. Wird durch Kochen mit reinem Wasser oder Soda nicht verändert. Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin erfolgt glatte Spaltung in α -Thiophennitril und CO_2 (HANTZSCH, *B.* 24, 48).

Salze: BRADLEY. — $\text{Ba.}\bar{\text{A}}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Sehr feine Nadeln. — $\text{Ag.}\bar{\text{A}}$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $\text{C}_7\text{H}_7\text{NSO}_3 = \text{C}_4\text{H}_5\text{S.C(N.OH).CO}_2\text{.CH}_3$. *B.* Aus der Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}_3$ mit Holzgeist und HCl (BRADLEY, *B.* 19, 2121). — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Erweicht gegen 97° und ist bei 104–105° flüssig.

Dimethylderivat $\text{C}_8\text{H}_8\text{NSO}_3 = \text{C}_4\text{H}_5\text{S.C(N.OCH}_3\text{).CO}_2\text{.CH}_3$. *B.* Aus dem Methylester mit Natriumäthylat und CH_3J (BRADLEY). — Flüssig. Nicht destillierbar.

Aethylester $\text{C}_8\text{H}_9\text{NSO}_3 = \text{C}_4\text{H}_5\text{S.C(N.OH).CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5$. Nadeln. Schmelzp.: 122–123° (BRADLEY). Löst sich in Natroulauge, aber nicht in Soda.

Acetat $\text{C}_8\text{H}_7\text{NSO}_4 = \text{C}_4\text{H}_5\text{S.C(NO.C}_2\text{H}_5\text{O).CO}_2\text{.H}$. *B.* Aus Thiénylglyoxylsäure- β -Oxim mit Acetylchlorid (HANTZSCH, *B.* 24, 49). — Kleine Prismen. Schmilzt, unter Aufschäumen, bei 85–87°. Zerfällt sehr leicht (durch Alkohol, Soda, Eisessig) in Essigsäure, CO_2 und α -Thiophennitril.

Phenylhydrazinderivat $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_2 = \text{C}_4\text{H}_5\text{S.C(N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5\text{).CO}_2\text{.H}$. *B.* Aus Thiénylglyoxylsäure und salzsaurem Phenylhydrazin (BRADLEY, *B.* 19, 2119). — Gelbe Nadelchen. Schmilzt, unter Abspaltung, von CO_2 bei 164–165°.

Nitrothiénylglyoxylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}_5 = \text{C}_4\text{H}_2\text{(NO}_2\text{)S.CO.CO}_2\text{.H}$. *B.* Beim Erwärmen von α -Mononitroacethiönen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf dem Wasserbade (PETER, *B.* 18, 541). Man neutralisirt mit NH_3 , filtrirt, säuert das Filtrat an und schüttelt es mit Aether aus. — Krystallinisch. Erweicht bei 78° und schmilzt bei 92°. Giebt mit rohem Benzol und Vitriolöl eine violettrote Färbung.

3. Methylthiénylglyoxylsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_3 = \text{CH}_3\text{.C}_4\text{H}_2\text{S.CO.CO}_2\text{.H}$.

1. *2,5-, $\alpha\alpha$ -Säure.* *B.* Bei der Oxydation des α -Ketons $\text{CH}_3\text{.CO.C}_4\text{H}_2\text{S.CH}_3$ durch alkalische Chamäleonlösung (RUFFI, *B.* 20, 1747). — Schmelzp.: 80°. — $\text{Ca.}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Glänzende Nadelchen. — $\text{Ba.}\bar{\text{A}}_2 + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ag.}\bar{\text{A}}$. Niederschlag.

2. *β -Säure.* *B.* Bei der Oxydation des β -Ketons $\text{CH}_3\text{.CO.C}_4\text{H}_2\text{S.CH}_3$ durch alkalische Chamäleonlösung (RUFFI, *B.* 20, 1748). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:

142°. Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert, beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$, Thiophengrün.

Oxim $C_7H_7NSO_3 = CH_3 \cdot C_4H_2S \cdot C(N.OH) \cdot CO_2H$. Nadeln. Schmelzpt.: 104° (RUFFI).

Phenylhydrazinderivat $C_{13}H_{12}N_2SO_2 = CH_3 \cdot C_4H_2S \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Schmelzpt.: 141° (RUFFI).

4. 2,5-Dimethylthiénylgyoxylsäure(3) $C_8H_8SO_3 = (CH_3)_2 \cdot C_4H_2S \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des Ketons $(CH_3)_2 \cdot C_4H_2S \cdot CO \cdot CH_3$ (aus 2,5-Dimethylthiophen dargestellt) durch alkalische Chamäleonlösung (RUFFI, *B.* 20, 1750). — Allmählich erstarrendes Oel. Liefert, beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$, Thiophengrün. — Ag.Ä.

5. Säuren $C_9H_{10}SO_3$.

1. **Phenylthiénylgyoxylsäure** $C_9H_7 \cdot C_4H_2S \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Schütteln von 8 g Acetopropylthiënon $CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_2S \cdot C_3H_7$ mit der Lösung von 15 g $KMnO_4$ und 6 g KOH in 2 l Wasser (RUFFI, *B.* 20, 1745). — Allmählich erstarrendes Oel. — Ag.Ä.

2. **β -Isopropylthiénylgyoxylsäure** $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_4H_2S \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus (1 g) β -Isopropylpropiothiënon mit (12 g) KOH, gelöst in (300 g) Wasser, und (4,5 g) $KMnO_4$ (THIELE, *A.* 267, 137). — Oel. — $Pb(C_9H_9SO_3)_2$. Niederschlag. Löslich in heißem Alkohol. — Ag.Ä. Niederschlag.

K. Säuren $C_nH_{2n-8}SO_4$.

I. Thiophendicarbonsäure $C_6H_4SO_4 = C_4H_2S(CO_2H)_2$.

1. **2,3-Thiophendicarbonsäure**. *B.* Beim Behandeln von 2,3-Thioxen mit $KMnO_4$ (GRÜNEWALD, *B.* 20, 2587). Entsteht, neben 2,3-Thiotolensäure, beim Versetzen einer Lösung von (25 g) Aceto- β -Methylthiophen und (200 g) NaOH in (2000 g) Wasser mit (137 g) festem $KMnO_4$, ohne zu kühlen (GERLACH, *A.* 267, 155). Man übersättigt die eingeeigte Lösung mit HCl und kocht je 5 g der ausgedehnten und getrockneten Säure mit 180 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Natronlauge. Aether entzieht der erkalteten Lösung nur Thiotolensäure. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 270° (GERLACH). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Aether. Verhält sich gegen Resorcin wie Phtalsäure. — $Na_2C_6H_3SO_4 + 3H_2O$. Krystalle. — $Ba_2C_6H_2SO_4$. Glasglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb_2\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. — $Ag_2\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; dünne Nadeln (aus Wasser).

Dimethylester $C_8H_8SO_4 = C_6H_2SO_4(CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 59,5° (GRÜNEWALD, *B.* 20, 2587). Krystallisiert, aus Aether, in kleinen Krystallen, die bei 39° schmelzen (GERLACH).

Bromthiophendicarbonsäure $C_6H_3BrSO_4 = C_4HBr(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation einer Lösung von (18 g) Acetobrom- β -Methylthiënon und (150 g) NaOH in (1000 g) Wasser mit (70 g) krystall. $KMnO_4$ (GERLACH, *A.* 267, 164). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 240°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $Pb_2C_4HBrSO_4$. Niederschlag. — $Ag_2\bar{A}$. Käsiges Niederschlag.

2. **2,4-Thiophendicarbonsäure**. *B.* Bei der Oxydation von 2,4-Thioxen mit alkalischer Chamäleonlösung (ZELINSKY, *B.* 20, 2021). — *D.* Siehe Methylthiophencarbonsäure. — Schmilzt nicht bei 200°; zersetzt sich bei 280° und sublimiert teilweise. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $Ag_2\bar{A}$. Käsiges Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_8SO_4 = C_6H_2SO_4(CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzpt.: 120—121° (ZELINSKY).

Diäthylester $C_{10}H_{12}SO_4 = C_6H_2SO_4(C_2H_5)_2$. Oel, das bei langem Stehen über H_2SO_4 krystallisiert und dann bei 35—36° schmilzt (Z.).

3. **2,5-oo-Thiophendicarbonsäure**. *B.* Beim Erwärmen von 2,5-Thioxen mit einer alkalischen Chamäleonlösung (MESSINGER, *B.* 18, 567). Das Nitril entsteht beim Schmelzen von α -thiophendisulfonsaurem Kalium mit KCN (JAEKEL, *B.* 19, 190). Der Diäthylester entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch aus Dibromthiophen und Chlorancisensäureäthylester (BONZ, *B.* 18, 2307). Bei der Oxydation von Aethylthiophensäure $C_2H_5 \cdot C_4H_2S \cdot CO_2H$, von Acetoäthylthiënon $C_2H_5 \cdot C_4H_2S \cdot CO \cdot CH_3$ (SCHLEICHER, *B.* 18, 3020), Methylacetothiënon $CH_3 \cdot C_4H_2S \cdot CO \cdot CH_3$ (DEMUTH, *B.* 18, 3026) oder von β -Thiotolensäure $CH_3 \cdot C_4H_2S \cdot CO_2H$ (LEVI, *B.* 19, 656) mit $KMnO_4$. Das Nitril oder der Ester der Säure werden durch Alkali verseift, die alkalische Lösung angesäuert

und mit Aether ausgeschüttelt. Etwa beigemengte Thiophenmonocarbonsäure entfernt man durch Erhitzen der Säure, im Luftströme, auf 150°. — Undeutliches Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 300°, sublimirt aber theilweise. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Aether.

Salze: JAEKEL. — $\text{Ca.C}_6\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Gleich dem Baryumsalze. — $\text{Ba.}\bar{\text{A}} + \text{H}_2\text{O}$. Undeutlich krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $\text{Ag}_2.\bar{\text{A}}$. Flockiger Niederschlag.

Dimethylester $\text{C}_8\text{H}_6\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (MESSINGER, *B.* 18, 567; JAEKEL, *B.* 19, 192). — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 145—145,5° (DEMUTH, *B.* 18, 3026).

Diäthylester $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 46—47° (JAEKEL); 50—51° (SCHLEICHER, *B.* 18, 3023).

Nitril $\text{C}_6\text{H}_2\text{SN}_2 = \text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{CN})_2$. Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzpt.: 92—92,5° (JAEKEL, *B.* 19, 190). Wird durch heißes Wasser zersetzt.

Tetrahydrothiophendicarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{SO}_4 = \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \end{matrix} \text{S}$. *B.* Bei zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade der Lösung von 1 Thl. 2,5-Thiophendicarbonsäure in 0,5 Thln. NaOH und wenig Wasser mit 15 Thln. Natriumamalgam (von 4%) (ERNST, *B.* 19, 3275). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, neutralisirt dann genau mit HNO_3 , fällt mit AgNO_3 und zerlegt den Niederschlag durch H_2S . — Tafeln. Schmelzpunkt: 162°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Aether. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung. Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, 1 Mol. CO. — $\text{Ba.C}_6\text{H}_6\text{SO}_4$. Kleine, glänzende Schuppen. — $\text{Ag}_2.\bar{\text{A}}$. Pulver.

Dimethylester $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und Salzsäuregas oder aus dem Silbersalz und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (ERNST). — Oel. Siedet nicht unzersetzt.

2. Oktylthiophendicarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{SO}_4 = \text{C}_8\text{H}_{17}.\text{C}_4\text{HS}(\text{CO}_2\text{H})_2$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von 15 g Oktyldiacetothiënon $\text{C}_8\text{H}_{17}.\text{C}_4\text{HS}(\text{CO}.\text{CH}_3)_2$ mit 40 g KMnO_4 (in zweiprocentiger Lösung) und 40 g KOH (SCHWEINITZ, *B.* 19, 646). Die filtrirte Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 185° unter theilweiser Schwärzung. Beinahe unlöslich in kaltem Wasser. — $\text{Ba.C}_{11}\text{H}_{18}\text{SO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $\text{Cu.}\bar{\text{A}} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heißem Wasser. — $\text{Ag}_2.\bar{\text{A}} + 3\text{H}_2\text{O}$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

L. Säure $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{SO}_4$.

Thenoylbrenztraubensäure $\text{C}_8\text{H}_6\text{SO}_4 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S.CO.CH}_2.\text{CO.CO}_2\text{H}$. *B.* Siehe den Aethylester (ANGEL, *G.* 19, 446). — *D.* In die heiße Lösung von 2 g Natrium in 30 g absol. Alkohol gießt man ein Gemisch aus 5,3 g Acetothiënon und 6,5 g Oxaläther und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde lang, am Kühler. Dann verjagt man, auf dem Wasserbade, den Alkohol, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt, durch Essigsäure, zunächst Beimengungen und dann durch HCl die freie Säure (SALVATORI, *G.* 21 [2] 368). — Nadelchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 180° unter Zersetzung. Mäßig löslich in Wasser, sehr schwer in Benzol und CHCl_3 , leicht in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Elektrische Leitfähigkeit: ANGLI, *G.* 22 [2] 24). Wird von Alkalien in Acetothiënon und Oxalsäure zerlegt. HNO_2 oxydirt die Säure und auch deren Ester zu α -Thiophensäure.

Aethylester $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{SO}_4 = \text{C}_8\text{H}_5\text{SO}_4.\text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Man versetzt 6,3 g Acetothiënon mit einer Lösung von 1,2 g Natrium in (18 g) absol. Alkohol und fügt allmählich 7,8 g Diäthylaloxalat hinzu (ANGEL, *G.* 21 [1] 444). — Große, citronengelbe Prismen (aus Ligroin). Schmelzpt.: 42°. Leicht löslich in Alkohol, CHCl_3 und Benzol. Hydroxylamin erzeugt einen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NSO}_3$ (s. u.). Die alkoholische Lösung wird durch FeCl_3 intensiv dunkelroth, durch Isatin und Vitriolöl intensiv blauviolett gefärbt. — $2\text{NH}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{SO}_4$. Krystallinisch. Schmilzt bei 125° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin (SALVATORI, *G.* 21 [2] 270). — $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{SO}_4)_2$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag (S.).

Oxim $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_5\text{S}$. *B.* Bei 5—6stündigem Stehen, in der Kälte, von Thenoylbrenztraubensäure, gelöst in überschüssiger Soda, mit $\text{NH}_3.\text{O.HCl}$ (SALVATORI, *G.* 21 [2] 282). Man fällt durch HCl. — Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 110—112° unter Zersetzung.

Geht, beim Erwärmen, rascher durch Acetylchlorid in Thiénylisoxazolsäure $C_8H_7NSO_4$ über.



B. Siehe den Aethylester (s. u.). Beim Erhitzen des Oxims der Thenoylbrenztraubensäure für sich oder mit Acetylchlorid (SALVATORI, *G.* 21 [2] 280). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroin. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Cyanacethionen. — Ag.Ä. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_9NSO_3 = C_8H_4NSO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen von (1 Thl.) Thenoylbrenztraubensäureäthylester mit der alkoholischen Lösung von (2 Thln.) $NH_3O.HCl$ (ANSELI). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 48°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

M. Säuren mit sechs und acht Atomen Sauerstoff.

1. Thiophentricarbonsäure $C_7H_4SO_6 = C_4HS(CO_2H)_3$. *B.* Beim Versetzen von Acetylthioxen $(CH_3)_2C_4HS.CO.CH_3$ mit alkalischer Chamäleonlösung (MESSINGER, *B.* 18, 2303). Man säuert die alkalische Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Das Silbersalz ist unlöslich in Wasser.

Trimethylester $C_{10}H_{10}SO_6 = C_7HSO_6(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Silbersalze und CH_3J (MESSINGER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Thiophentetramethylsäure $C_8H_4SO_8 = C_4S(CO_2H)_2$.

Tetramethylester $C_{12}H_{12}SO_8 = \begin{array}{l} (CO_2 \cdot CH_3)_2C - C \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ (CC_2 \cdot CH_3)_2\ddot{C} \cdot S \cdot \ddot{C} \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 155° von (2 Mol.) Acetylendicarbonsäuremethylester mit (1 Mol.) Schwefel (MICHAEL, *B.* 28, 1635). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126–128°. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol und Essigester.

N. Aldehyd $C_nH_{2n-6}SO$.

α -Thiophenaldehyd $C_6H_4SO = C_4H_3S.CHO$. *B.* Bei der Destillation von α -Thiényl-glyoxylsäure im Kohlensäurestrome (BIEDERMANN, *B.* 19, 637, 1853). $C_4H_3S.CO.CO_2H = C_6H_4SO + CO_2$. Man wäscht das Destillat mit Soda und fraktioniert es. Beim Einleiten von H_2S in eine allmählich bis zum Sieden erhitzte conc. wässrige Lösung von Natriumchloridketopentamethylen $Na.C_5H_4ClO_2$ (HANTZSCH, *B.* 22, 2838). — Nach Bittermandelöl riechendes Oel. Siedep.: 198° (kor.); spec. Gew. = 1,215 bei 21°. Oxydirt sich an der Luft zu α -Thiophensäure. Giebt mit Fuchsinulfid und Diazobenzolsulfonsäure dieselben Reaktionen wie Benzaldehyd.

Oxim C_6H_5NSO . a. Synderivat $C_4H_3S.C.H \begin{array}{l} \swarrow \text{N} \cdot CH_3 \\ \searrow \text{O} \cdot \ddot{N} \end{array}$. *B.* Bei einstündigem Kochen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Thiophenaldehyd mit (1½ Mol.) $NH_3O.HCl$ und Aetznatron (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1854). Man lässt 12 Stunden lang stehen, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 133° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2588). Beim Erwärmen mit Sodalösung entsteht α -Thiophennitril. Liefert, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ein bei 75–80° unter Zersetzung schmelzendes Acetylderivat, das von Soda in Essigsäure und α -Thiophennitril zerlegt wird (HANTZSCH, *B.* 24, 47).

N-Methyläther $C_6H_7NSO = C_4H_3S.CH \begin{array}{l} \swarrow \text{N} \cdot CH_3 \\ \searrow \text{O} \end{array}$. Dünne Tafeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 120° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2588). Ziemlich schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in Wasser.

Carbanilidothiophenaldoxim $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = C_4H_3S.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. Gelbe Nadelchen. Schmilzt bei 69–70°, unter Schäumen (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2589). Geht, bei einmaligem Umkrystallisiren aus warmem Aether oder Alkohol, in einen bei 77° unter Zersetzung schmelzenden Körper, bei wiederholtem Umkrystallisiren aber in Carbanilidothiophenaldoxim über.

Carbo-o-Toluidothiophenaldoxim $C_{18}H_{12}N_2SO_2 = C_4H_3S.CH:N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Thiophensyn- oder -antialdoxim, gelöst in Aether, und o-Tolylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). — Gelbe Nadelchen (aus Aether). Schmilzt, unter Schäumen, bei 66°. Verd. Natronlauge erzeugt o-Ditolyharnstoff, o-Toluidin, Thiophensynaldoxim und α -Thiophensäure.

b. Antiderivat $C_4H_3S.CH$
 $HO.N$. *B.* Man vermischt, unter Kühlung, die wässrigen

Lösungen von 2 g $NH_3O.HCl$ und 4 g $NaOH$ und fügt dazu, unter Kühlung, 1,9 g Thiophenalddehyd (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2590). Man giebt (9 g) mit Wasser angerührtes $NaHCO_3$ hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Oel. Geht, beim Aufbewahren, beim Einleiten von HCl -Gas in die ätherische Lösung, beim Behandeln mit o-Tolylcarbonimid in das Synderivat über.

Carbanilidothiophenaldoxim $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = C_4H_3S.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 144° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Phenylhydrazinderivat $C_{11}H_{10}N_2S = C_4H_3S.CH:N_2H(C_6H_5)$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von α -Thiophenalddehyd mit salzsaurem Phenylhydrazin und (1 Mol.) Natriumacetat (BIEDERMANN, *B.* 19, 638). Entsteht auch glatt beim Erhitzen des Phenylhydrazinderivates der Thiénylgyoxylsäure auf 180° (*B.* 19, 1855). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° (*B.*); 134,5° HANTZSCH, *B.* 22, 2839).

O. Ketone $C_nH_{2n-6}SO$.

Ketone lassen sich darstellen durch Behandeln eines Gemenges von Thiophen oder dessen Homologen und Säurechloriden mit $AlCl_3$. Die Reaktion gelingt auch mit Monohalogen-Substitutionsprodukten des Thiophens. Verwendet man aber Dibrom- oder Dijodthiophen, Acetylchlorid und $AlCl_3$, so resultiren doch nur Monohalogenderivate (so aus Dibromthiophen: das Keton $CH_3.CO.C_4H_2BrS$, aus Dijodthiophen: das monojodirte Keton $CH_3.CO.C_4H_2JS$). Mit Tribromthiophen gelingt eine Ketonsynthese überhaupt nicht (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 695).

I. 2-Acethiönon $C_6H_6SO = C_4H_3S.CO.CH_3$. *B.* Aus Thiophen, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (PETER, *B.* 17, 2643). Aus (10 g) Thiophenquecksilberchlorid $C_4H_3S.HgCl$ und (3,5 g) $CH_3.COCl$ (VOLHARD, *A.* 267, 178). — *D.* Man lässt langsam ein Gemisch aus 30 g Thiophen, 30 g Acetylchlorid und 70–80 g Ligroin auf ein Gemisch aus 50 g $AlCl_3$ und 100–150 g Ligroin fließen und schüttelt alle 15 Minuten um. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade, lässt erkalten, gießt das Ligroin ab, zersetzt den Niederschlag durch Wasser und destillirt. Das wässrige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt (BRADLEY, *B.* 19, 2115; vgl. BIEDERMANN, *B.* 19, 636). — Bleibt bei -15° flüssig. Siedepunkt: 213,5° (kor.); spec. Gew. = 1,167 bei 24° (P.). Riecht nach Acetophenon. Giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine blaue Färbung. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht erst α -Thiénylgyoxylsäure $C_6H_4SO_3$ und dann Thiophensäure $C_6H_4SO_2$. Brom erzeugt die Verbindungen $C_4H_3S.CO.CH_2Br$ und $C_4H_3S.CO.CHBr_2$. Aethylaloxal (+ Natriumäthylat) erzeugt Acethiönonoxalsäureäthylester $C_4H_3S.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5$. — $C_6H_6SO.HgCl_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68° (VOLHARD).

Thiénylmethylacetoxim $C_6H_7NSO = C_4H_3S.C(N.OH).CH_3$. *B.* Bei zwölfstündigem Erwärmen von 0,7 g Acethiönon mit 0,8 g salzsaurem Hydroxylamin, ($\frac{1}{2}$ Mol.) Soda und Alkohol (PETER, *B.* 17, 2644). Man fällt durch Wasser. — Krystallmasse (aus Wasser). Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, gegen 110°. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 keine Färbung. Wird von Natriumamalgam und Eisessig zu Thiényläthylamin $C_4H_3S.CH(NH_2).CH_3$ reducirt.

Chloracetothiönon C_6H_6ClSO . a. 2²-Derivat $C_4H_3S.CO.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acethiönon (PETER, *B.* 18, 540). — Krystalle. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 259° (kor.). Die Dämpfe reizen heftig die Augen. Liefert, bei der Oxydation, α -Thiophensäure.

b. en-Derivat $CH_3.CO.C_4H_2ClS$. *B.* Aus 5 g Chlorthiophen, 3 g Acetylchlorid, 30 g Ligroin und 5 g $AlCl_3$ (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 693). — Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 52°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Chlorthiophensäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{11}ClN_2S = C_4H_2ClS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Chloracetothiönon mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 1 g geschmol-

zenem Natriumacetat und 3 g H_2O (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 694). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 108° . Mälsig leicht löslich in heißem Alkohol.

Bromacetothiënon C_6H_5BrSO . a. *en*-Derivat $CH_3CO.C_4H_5BrS$. *B.* Man übergießt ein Gemisch aus 10 g $AlCl_3$ und 30 g Ligroïn allmählich mit einem Gemisch aus 5 g Bromthiophen, 3 g Acetylchlorid und 15 g Ligroïn. Entsteht ebenso aus (20 g) Dibromthiophen, (9 g) Acetylchlorid, (15 g) $AlCl_3$ und (40 g) Ligroïn (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 689). Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.) Bromwasser in die Lösung von (1 Mol.) Acetothiënon in CS_2 (KEISER, *B.* 28, 1806). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 94° . Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Bromthiophensäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{11}BrN_2S = C_4H_5BrS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 0,5 g Bromacetothiënon mit 0,5 g salzsaurem Phenylhydrazin, 0,4 g geschmolzenem Natriumacetat und 3 g H_2O (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 689). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 122° . Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

b. 2^2 -Derivat $C_4H_3S.CO.CH_2Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von (2 Atomen) Brom in die Lösung von 1 Thl. Acetothiënon in 7 Thln. CS_2 (BRUNSWIG, *B.* 19, 2891). Man leitet gleichzeitig CO_2 durch die Lösung und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade. — Heftig riechendes Oel. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig, schwer in Ligroïn. Liefert, bei der Oxydation, α -Thiophensäure. Löst sich in alkoholischem NH_3 mit tiefblaurother Farbe, unter Bildung von NH_4Br . Beim Eintragen von Zinkstaub in die alkoholische Lösung entsteht ein (aus Alkohol) in perlmutterglänzenden Blättchen kristallisirender Körper $C_{12}H_{10}S_2O_2$ (?), der bei 130° schmilzt.

$2^2, 2^2$ -Dibromacetothiënon $C_6H_4Br_2SO = C_4H_3S.CO.CHBr_2$. *B.* Aus Acetothiënon und Brom (BRUNSWIG, *B.* 19, 2894). — Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die wenig oberhalb 0° schmelzen. Riecht stechend. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2 .

Jodacetothiënon $C_6H_5JSO = CH_3CO.C_4H_5JS$. *B.* Aus Jodthiophen oder Dijodthiophen, Acetylchlorid, $AlCl_3$ und Ligroïn (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 692). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 129° . Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Jodthiophensäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{11}JN_2S = C_4H_5JS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *B.* Aus Jodacetothiënon und Phenylhydrazin (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 692). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, bei 134° , unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

Nitroacetothiënon $C_6H_5NO_2S = C_4H_2(NO_2)S.CO.CH_3$. *B.* Beim Auflösen von Acetothiënon in rauchender Salpetersäure bei -8° entstehen zwei Mononitroderivate (PETER, *B.* 17, 2646; 18, 540). Man fällt die Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherlösung wäscht man mit Natron und lässt sie dann langsam verdunsten. Es scheiden sich an den Wandungen Krusten und am Bodeu Prismen des α -Derivates ab. Die Krusten werden wiederholt aus Alkohol umkrystallirt, wobei das schwerer lösliche α -Derivat zuerst auskrystallirt.

a. α -Derivat. Lange, sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $122,5^\circ$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird, auf Zusatz einer Spur KOH , gelb und nach einigen Minuten braun. Wird, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, in Nitrothiënylgyoxylsäure $C_4H_2(NO_2)S.CO.CO_2H$ übergeführt.

b. β -Derivat. Kleine, glänzende Blättchen. Schmelzpt.: 86° . Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz einer Spur Kali, purpurroth und zuletzt braun.

Dinitroacetothiënon $C_6H_4N_2SO_6 = C_4H(NO_2)_2S.CO.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von α - oder β -Nitroacetothiënon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,28) (PETER, *B.* 18, 541). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei $166-167^\circ$.

Cyanacetothiënon $C_7H_5NSO = C_4H_3S.CO.CH_2.CN$ (?). *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von Thiënyloxazolsäure (SALVATORI, *G.* 21 [2] 284). $C_4H_3S.C_3HNO.CO_2H = C_7H_5NSO + CO_2$. — Glänzende Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 137° . Leicht löslich in warmem Wasser und in Soda.

2^2 -Rhodanacetothiënon $C_7H_5NS_2O = C_4H_3S.CO.CH_2.S.CN$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von (etwas über 1 Mol.) Rhodankalium mit 2^2 -Bromacetothiënon (BRUNSWIG, *B.* 19, 2893). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Blättchen (aus Aether).

Schmelzp.: 88°. Wenig löslich in Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in CHCl_3 .

Acetothiënonanilid $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NSO} = \text{C}_6\text{H}_5\text{S.CO.CH}_2\text{.NH(C}_6\text{H}_5)$. *B.* Durch Vermischen der abgekühlten, concentrirten, alkoholischen Lösungen von 2²-Bromacetothiënon und (2 Mol.) Anilin (BRUNSWIG, *B.* 19, 2892). Man versetzt das Produkt mit Wasser und löst den gebildeten Niederschlag in Ligroin. — Blättchen. Schmelzp.: 80°.

Nitrosoderivat $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{S.CO.CH}_2\text{.N(NO).C}_6\text{H}_5$. *B.* Man vertheilt Acetothiënonanilid in Alkohol, leitet HNO_2 ein, bis Lösung erfolgt, und fällt dann mit Wasser (BRUNSWIG). — Rhomben (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Acetylderivat $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NSO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{S.CO.CH}_2\text{.N(C}_2\text{H}_5\text{O).C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus Acetothiënonanilid und Acetylchlorid (BRUNSWIG). — Braune Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 141,5°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether.

2. Ketone $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}$.

1. **2,5-Acetomethylthiënon** $\text{CH}_3\text{.C}_4\text{H}_2\text{S.CO.CH}_3$. *B.* Aus 2-Methylthiophen, Acetylchlorid und AlCl_3 (DEMUTH, *B.* 18, 3024; 19, 1859). — *D.* Man trägt allmählich 70 g AlCl_3 in ein Gemisch aus 55 g 2-Methylthiophen, 50 g Acetylchlorid und 500 g Ligroin ein, erwärmt auf dem Wasserbade und gießt dann das Flüssige ab. In dieses gießt man 10 g Acetylchlorid und trägt dann allmählich noch 30 g AlCl_3 ein. Man zersetzt das Rohprodukt durch Eis und destillirt das gebildete Keton mit Wasserdämpfen über (ERNST, *B.* 19, 3275). — Erstarrt im Kältegemisch zu großen Tafeln und schmilzt dann bei 25°. Siedep.: 232—233° (kor.). Liefert, bei der Oxydation mit KMnO_4 , Thiophendicarbonsäure.

Oxim $\text{C}_7\text{H}_9\text{NSO} = \text{CH}_3\text{.C}_4\text{H}_2\text{S:C(N:OH).CH}_3$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125° (DEMUTH, *B.* 18, 3025; 19, 1860).

Phenylhydrazinderivat $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{.C}_4\text{H}_2\text{S.C(N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5)_2$. Feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128° (DEMUTH, *B.* 19, 1860).

Acetonitromethylthiënon $\text{C}_7\text{H}_7\text{NSO}_3 = \text{CH}_3\text{.C}_4\text{H(NO}_2)_2\text{S.CO.CH}_3$. *B.* Beim Eintropfen von Acetomethylthiënon in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (DEMUTH, *B.* 18, 3025; 19, 1861). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 120—121°.

2. **Aceto- β -Methylthiënon** $\text{CH}_3\text{.CO.C}_4\text{H}_2\text{S.CH}_3$. *B.* Wie bei 2,5-Acetomethylthiënon aus 3-Methylthiophen (GERLACH, *A.* 267, 154). — Flüssig. Siedep.: 218°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. KMnO_4 oxydirt, in alkalischer Lösung, zu β -Methylthiophensäure und Thiophendicarbonsäure.

Oxim $\text{C}_7\text{H}_9\text{NS} = \text{CH}_3\text{.C(N:OH).C}_4\text{H}_2\text{SCH}_3$. Krystalle. Schmelzp.: 85—86° (GERLACH). Schwer löslich in Ligroin.

Bromacetomethylthiënon $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrSO} = \text{CH}_3\text{.CO.C}_4\text{HBrS.CH}_3$. a. **Acetobrom- β -Methylthiënon**. *B.* Aus (30 g) Dibrom- β -Methylthiophen, gelöst in (300 g) Ligroin, mit (20 g) Acetylchlorid und (60 g) AlCl_3 (GERLACH, *A.* 267, 161). — Hellgelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oxim $\text{C}_7\text{H}_8\text{BrNSO} = \text{CH}_3\text{.C(N:OH).C}_4\text{HBrS.CH}_3$. Krystalle. Schmelzp.: 105° (GERLACH). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin.

b. **Bromacetylthiotolen**. *B.* Bei allmählichem Eintragen von AlCl_3 in die Lösung von (1 Mol.) Dibromthiolen und (1 Mol.) Acetylchlorid in (2 Mol.) Ligroin (KEISER, *B.* 28, 1805). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 77°.

3. **Propiothiënon** $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO.C}_4\text{H}_8\text{S}$. *B.* Aus Propionylchlorid, Thiophen und AlCl_3 (KREKELER, *B.* 19, 677). — Flüssig. Siedep.: 228° (kor.). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu α -Thiophensäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Propionsäure und α -Thiophensulfonsäure.

Aethylthiënylacetoxim $\text{C}_7\text{H}_9\text{NSO} = \text{C}_2\text{H}_5\text{C(N:OH).C}_4\text{H}_8\text{S}$. Glänzende Blättchen. (KREKELER, *B.* 19, 677). Schmelzp.: 55—56°.

3. Ketone $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}$.

1. **Acetylthioxon** $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{HS.CO.CH}_3$. *B.* Man trägt allmählich AlCl_3 in ein Gemisch aus 5 g Thecrolthioxon, 100 g Ligroin und 3,5 g Acetylchlorid ein und erwärmt, nach jedem Zusatz von AlCl_3 , auf dem Wasserbade. Man gießt das Produkt in Wasser und destillirt, wobei, mit den Wasserdämpfen, erst das Ligroin und dann das Acetylthioxon übergeht (MESSINGER, *B.* 18, 2301). — Flüssig. Siedep.: 223—224°; spec. Gew.

= 1,091 bei 17°. Gibt, mit Isation und H_2SO_4 , eine rothe Färbung. Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Thiophentricarbonsäure.

Oxim $C_8H_7NSO = (CH_3)_2C_4HS.C(N.OH).CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Acetylthioxen mit (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Natriumäthylat (MESSINGER, *B.* 18, 2302). — Dicke Nadelchen (aus Ligroin). Schmelzpunkt: 65°.

Bromacetylthioxen $C_8H_9BrSO = C_4Br(CH_3)_2.S.CO.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.) Bromwasser in die Lösung von Acetylthioxen in CS_2 (KEISER, *B.* 28, 1805). — Glänzende Flitterchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 78°.

2. *m*-Dimethylacetothiënon $CH_3.CO.C_4HS(CH_3)_2$. *B.* Man tröpfelt ein Gemisch aus 6 g 2,4-Thioxen, 6 g Acetylchlorid und 15 g Ligroin auf ein Gemisch aus 8 g $AlCl_3$ und 20 g Ligroin (ZELINSKY, *B.* 20, 2019). — Flüssig. Siedep.: 226–228°. Gibt mit Vitriolöl und Isatin eine rothe Färbung.

Oxim $C_8H_7NOS = CH_3.C(N.OH).C_4HS(CH_3)_2$. Dicke Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzpt.: 70° (ZELINSKY, *B.* 20, 2020).

Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{16}N_2S = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_4HS(CH_3)_2$. Hellgelbe Nadelchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzpt.: 70° (ZELINSKY, *B.* 20, 2020).

3. *Aceto- α -Aethylthiënon* $C_2H_5.C_4H_7S.CO.CH_3$. *B.* Aus 2-Aethylthiophen, gelöst in (12 Thln.) Ligroin, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHLEICHER, *B.* 18, 3021; 19, 660). — Fruchtartig riechendes Oel. Siedep.: 248–250° (kor.); spec. Gew. = 1,0959 bei 20°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Essigsäure und Aethylthiophenmono- und -disulfonsäure. Beim Behandeln mit überschüssiger, rauchender Schwefelsäure bei 0° entsteht eine Acetoäthylthiënon-sulfonsäure. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Thiophendicarbonsäure.

Oxim $C_8H_{11}NO = C_2H_5.C_4H_7S.C(N.OH).CH_3$. Krystalle. Schmelzpt.: 110° (SCHLEICHER, *B.* 18, 3021).

Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{16}N_2S = C_2H_5.C_4H_7S.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 68° (SCHLEICHER, *B.* 19, 661).

Nitroacetoäthylthiënon $C_8H_9NSO_3 = C_2H_5.C_4HS(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Acetoäthylthiënon in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (SCHLEICHER, *B.* 18, 3021). — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzpt.: 71°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und namentlich in Aether.

4. *Aceto- β -Aethylthiënon* $C_2H_5.C_4H_7S.CO.CH_3$. *B.* Wie Aceto- α -Aethylthiënon (GERLACH, *A.* 267, 152). — Oel. Siedep.: 227°.

Oxim $C_8H_{11}NSO = C_2H_5.C_4H_7S.C(N.OH).CH_3$. Glasglänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 56° (GERLACH). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol.

5. *Isobutyrothiënon* $(CH_3)_2.CH.CO.C_4H_7S$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid, Thiophen und $AlCl_3$ (KREKELER, *B.* 19, 675). — Flüssig. Siedep.: 232° (kor.). Wird von Chamäleonlösung zu α -Thiophensäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Isobuttersäure und Thiophenmono- und -disulfonsäure.

Oxim $C_8H_{11}NSO = (CH_3)_2.CH.C(N.OH).C_4H_7S$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 107–108° (KREKELER, *B.* 19, 675).

Isobutyrothiënon-sulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CO.C_4H_7S.SO_3H$. *B.* Aus Isobutyrothiënon und $H_2S_2O_7$, in der Kälte (KREKELER, *B.* 19, 2627). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°). Außerst leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 150°). Außerst löslich in Wasser.

Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{16}N_2S_2O_3 = (CH_3)_2.CH.C(N_2H.C_6H_5).C_4H_7S.SO_3H$. *B.* Das Phenylhydrazinsalz $C_{14}H_{18}N_2S_2O_3 + C_6H_5.N_3H_3$ entsteht aus Isobutyrothiënon-sulfonsäure und Phenylhydrazin (KREKELER, *B.* 19, 2627). Das Salz bildet glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

6. *β -Methylacetopenthiënon* $CH_3.C_5H_4S.CO.CH_3$. *B.* Aus (1 Thle.) β -Methylpenthiophen (gelöst in 10 Thln. Ligroin) mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (KREKELER, *B.* 19, 3272). — Flüssig. Siedep.: 233–235°.

Oxim $C_8H_{11}NSO = CH_3.C_5H_4S.C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus β -Methylacetopenthiënon und NH_3O (KREKELER). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzpt.: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. Ketone $C_9H_{12}SO$.

1. *2,5-Acetopropylthiënon* $CH_3.CO.C_4H_7S.C_3H_7$. *B.* Man trägt innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde 10 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 6 g α -Normalpropylthiophen, 4,5 g Acetylchlorid und 60 g

Ligroïn ein (RUFFI, *B.* 20, 1744). Man erwärmt, bis kein HCl mehr entweicht, gießt dann das Ligroïn ab, zerlegt den festen Rückstand durch Eis und destillirt im Dampfstrom. — Flüssig. Siedep.: 255°. Riecht fruchtartig. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Propylthiénylgyoxylsäure $C_8H_7 \cdot C_4H_2S \cdot CO \cdot CO_2H$ oxydirt.

Oxim $C_9H_{13}NSO = CH_3 \cdot C(N.OH) \cdot C_4H_2S \cdot C_3H_7$. Feine Nadelchen. Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 55° (RUFFI).

Phenylhydrazinderivat $C_{15}H_{18}N_2S = CH_3 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot C_4H_2S \cdot C_3H_7$. Krystalle. Schmelzp.: 60° (RUFFI).

2. *β*-Acetoisopropylthiënon $CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_2S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus (10 g) 3-Isopropylthiophen, (100 g) Ligroïn und (10 g) Acetylchlorid allmählich mit (30 g) $AlCl_3$ u. s. w. (THELE, *A.* 267, 134). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 237°.

5. Ketone $C_{10}H_{14}SO_3$.

1. *Aceto-2,5-Diäthylthiënon* $CH_3 \cdot CO \cdot C_4HS(C_2H_5)_2$. *B.* Man tröpfelt die Lösung von 1 g 2,5-Diäthylthiophen und 0,6 g Acetylchlorid in 5 g Ligroïn in ein Gemisch aus 2 g $AlCl_3$ und 30 g Ligroïn (MÜHLERT, *B.* 19, 635). — Flüssig. Siedep.: 250°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Oxim $C_{10}H_{15}NSO = CH_3 \cdot C(N.OH) \cdot C_4HS(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Acetodiäthylthiënon mit $NH_3 \cdot O.HCl$ und Soda (MÜHLERT, *B.* 19, 635). — Gelbliches Oel. Destillirbar.

1. *β-Isopropylpropiothiënon* $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_4H_2S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus (10 g) 3-Isopropylthiophen, gelöst in (50 g) Ligroïn, (8 g) Propionylchlorid und (15 g) $AlCl_3$ u. s. w. (THELE, *A.* 267, 136). — Oel. Siedep.: 251° bei 744 mm $KMnO_4$. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, zu *β*-Isopropylthiénylgyoxylsäure $C_5H_{10}SO_3$.

6. Thiënylhexylketon $C_{11}H_{16}SO = C_6H_{13} \cdot CO \cdot C_4H_8S$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 6 g Thiophen, 11,5 g Oenanthylchlorid und 60 g Ligroïn (SCHLEICHER, *B.* 19, 664). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 304° (kor.). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Capronsäure und *α*-Thiophensäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Oenanthsäure und *α*-Thiophensulfonsäure.

Oxim $C_{11}H_{17}NSO = C_6H_{13} \cdot C(N.OH) \cdot C_4H_8S$. *B.* Bei 15stündigem Kochen von 2 g Thiënylhexylketon, 1 g $NH_3 \cdot O.HCl$ und 0,6 g NaOH mit Alkohol (SCHLEICHER, *B.* 19, 665). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 49°.

7. 2,5-Aethylthiënylhexylketon $C_{13}H_{20}SO = C_6H_{13} \cdot CO \cdot C_4H_2S \cdot C_2H_6$. *B.* Aus 7 g 2-Aethylthiophen, 9,3 g Oenanthylchlorid, $AlCl_3$ und viel Ligroïn (SCHLEICHER, *B.* 19, 668). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 329–330° (kor.). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Capronsäure und 2,5-Thiophendicarbonensäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Oenanthsäure und Aethylthiophensulfonsäuren.

Oxim $C_{13}H_{21}NSO = C_6H_{13} \cdot C(N.OH) \cdot C_4H_2S \cdot C_2H_6$. Krystalle. Schmelzp.: 38–39° (SCHLEICHER, *B.* 19, 668).

8. Oktylacetothiënon $C_{14}H_{22}SO = CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_2S \cdot C_8H_{17}$. *B.* Aus 10 g (1 Vol.) Oktylthiophen, (10 Vol.) Ligroïn, 5 g Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEINITZ, *B.* 19, 646). — Obstartig riechendes Oel. Siedep.: 350–355°.

P. Keton $C_nH_{2n-12}S_2O$.

2,2¹-Dithiënylketon, Thiënon $C_8H_6S_2O = CO(C_4H_3S)_2$. *B.* Bei der trockenen Destillation von *α*-thiophensaurem Calcium; aus Thiophen, $COCl_2$ und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 18, 3013). — Derbe Nadeln oder lange, schmale Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87–88°; Siedep.: 326°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Liefert, mit Phenylhydrazin, ein bei 137° schmelzendes Derivat.

Q. Ketone $C_nH_{2n-14}SO$.

I. Phenylthiënylketon $C_{11}H_8SO = C_4H_3S \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus 20 g rohem Thiophen und 25 g Benzoylchlorid mit 2 g $AlCl_3$ (COMBEY, *B.* 17, 790). Das Produkt wird mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt.

Aus (10 g) Thiophenylquecksilberchlorid $C_4H_3S.HgCl$ und (4,4 g) $C_6H_5.COCl$ (VOLHARD, A. 267, 180). — Lange Nadeln (aus wässrigem Weingeist). Schmelzp.: 55°; Siedep.: 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Gibt mit Isatin und Vitriolöl, in der Wärme, eine blaue Färbung. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in Thiophen und Benzoesäure (resp. CO_2 und Benzol).

Oxim $C_{11}H_9NSO = C_4H_3S.C(N.OH).C_6H_5$. a. α -Derivat. B. Bei mehrtägigem Erwärmen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Phenylthiénylketon mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (COMÉY, B. 17, 791). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 91—92°. Gibt mit Isatin und Vitriolöl eine violette Färbung. Liefert ein bei 80—84° schmelzendes Acetylderivat (HANTZSCH, B. 24, 60).

b. β -Derivat. B. Entsteht neben dem α -Derivat (HANTZSCH, B. 24, 59). — Schmelzp.: 113—114°. Schwerer löslich als die isomere Verbindung. Liefert ein bei 88—89° schmelzendes Acetylderivat.

Phenylthiénylketon $C_{11}H_6Br_2SO = C_6H_5.CO.C \begin{smallmatrix} \diagup CH.CBr \\ \diagdown S.CBr \end{smallmatrix}$. B. Man lässt

Phenylthiénylketon mit überschüssigem Brom stehen und erwärmt zuletzt auf dem Wasserbade (MARCUSSON, B. 26, 2458). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht Tetrabromthiophen. Rauchende HNO_3 erzeugt m-Nitrobenzoesäure.

Oxim $C_{11}H_7Br_2NSO = C_6H_5.C(N.OH).C_4HBr_2S$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176° (MARCUSSON).

2. Ketone $C_{12}H_{10}SO$.

1. *o-Toluylothiophen* $CH_3.C_6H_4.CO.C_4H_3S$. B. Aus Thiophen (gelöst in der zehnfachen Menge Ligroin), *o*-Toluylsäurechlorid und $AlCl_3$ (ERNST, B. 19, 3279). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

Oxim $C_{12}H_{11}NSO = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).C_4H_3S$. Nicht flüchtiges Oel (ERNST).

2. *Benzoylthiotolen* $C_6H_5.CO.C_4H_2S.CH_3$. B. Aus Theerthiotolen, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (ERNST, B. 19, 3280). Aus (3 g) α -Methylthiophenquecksilberchlorid $CH_3.C_4H_2S.HgCl$ und (1,3 g) $C_6H_5.COCl$ bei 100° (VOLHARD, A. 267, 181). — Silberglänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 124° (V.).

Oxim $C_{12}H_{11}NSO = C_6H_5.C(N.OH).C_4H_2S.CH_3$ (ERNST).

3. Ketone $C_{13}H_{12}SO$.

1. *2-Aethylthiényl-5-Phenylketon*, *Benzoyläthylthiophen* $C_6H_5.CO.C \begin{smallmatrix} \diagup CH.CH \\ \diagdown S.C_2H_5 \end{smallmatrix}$. B. Man lässt ein Gemenge aus (1 Mol.) 2-Aethylthiophen und überschüssigem Benzoylchlorid mit (1 Mol.) $AlCl_3$ an der Sonne stehen (MARCUSSON, B. 26, 2461). Man destilliert das Produkt in überhitztem Dampfstrom. — Oel. Brom erzeugt Tetrabromthiophen. Mit Bromwasser entsteht ein öliges

Bromderivat $C_{13}H_{11}BrSO = C_6H_5.CO.C \begin{smallmatrix} \diagup CH.CBr \\ \diagdown S.C_2H_5 \end{smallmatrix}$

Benzoylnitroäthylthiophen $C_{13}H_{11}NSO_3 = C_6H_5.CO.C \begin{smallmatrix} \diagup CH.C(NO_2) \\ \diagdown S.C_2H_5 \end{smallmatrix}$. B. Beim Eintröpfeln von rauchender HNO_3 in gekühltes Benzoyläthylthiophen (MARCUSSON, B. 26, 2464). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Die alkoholische Lösung wird durch eine Spur $NaOH$ violett gefärbt; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in Roth über.

2. *Benzoylthioxen* $(CH_3)_2C_4HS.CO.C_6H_5$. B. Aus Benzoylchlorid und Thioxen (KEISER, B. 28, 1806). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 56°.

Brombenzoylthioxen $C_{13}H_{11}BrSO = (CH_3)_2C_4BrS.CO.C_6H_5$. B. Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.) Bromwasser in die Lösung von (1 Mol.) Benzoylthioxen in CS_2 (KEISER, B. 28, 1806). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 78°.

Oxim $C_{13}H_{12}BrNSO = C_{13}H_{11}(N.OH)BrS$. Blättchen (KEISER).

3. *2,5-Dimethylthiénylphenylketon* (3), *Benzoylthioxen* $(CH_3)_2C_4HS.CO.C_6H_5$. B. Beim Eintragen, unter Umschütteln, von (4 g) $AlCl_3$, suspendiert in (12 g) CS_2 , in die mit (8 g) Benzoylchlorid versetzte Lösung von (4 g) 3,5-Dimethylthiophen in (12 g) CS_2 ,

(KITZ, *B.* 28, 1808). — Diamantglänzende, trimetrische (LOCKE, *B.* 28, 1809) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 44–45°.

4-Brombenzoyl-p-Thioxen $C_{13}H_{11}BrSO = (CH_3)_2C_4BrS.CO.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Umschütteln, von (1 Mol.) Brom in die Lösung von (1 g) Benzoylthioxen in (10 Thln.) CS_2 (KITZ, *B.* 28, 1809). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°.

Oxim $C_{13}H_{11}BrNSO = C_{13}H_{11}(N.OH)BrS$. Gelbliche Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 176–177° (KITZ).

R. Keton $C_nH_{2n-16}SO$.

Zimmtsäurethiénylketon $C_{19}H_{16}SO = C_4H_3S.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Man sättigt ein Gemisch gleicher Moleküle Acetothiënon und Benzaldehyd mit Salzsäuregas, lässt einige Tage stehen, verdunstet dann im Wasserbade und krystallisiert den Rückstand aus Ligroïn um (BRUNSWIG, *B.* 19, 2895). — Nadeln. Schmelzp.: 80° Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$.

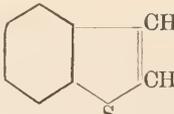
Bromid $C_{19}H_{16}Br_2SO = C_4H_3S.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Zimmtsäurethiénylketon in $CHCl_3$ (BRUNSWIG, *B.* 19, 2895). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°.

S. Diketon $C_nH_{2n-8}SO_2$.

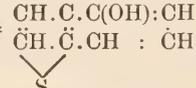
Oktyldiacetothiënon $C_{16}H_{24}SO_2 = (CH_3.CO)_2.C_4HS.C_8H_{17}$. *B.* Aus 10 g Oktylthiophen, 10 g Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEINITZ, *B.* 19, 646). — Dicker Syrup, der in der Kälte erstarrt. Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit Hydroxylamin ein bei 58° schmelzendes Derivat. Wird von $KMnO_4$ zu Oktylthiophendicarbonsäure $C_{14}H_{20}SO_4$ oxydiert.

XXII. Mehrkernige Thiophenkörper.

A. Sulfid $C_nH_{2n-10}S$.

Thionaphten $C_8H_6S =$ . *B.* Man diazotirt 2-Amino-1²-Chlorstyrol

$NH_2.C_6H_4.CH:CHCl$, trägt die erhaltene Diazoverbindung, unter Kühlung, in eine wässrige Lösung von xanthogensaurem Kalium ein und erwärmt allmählich auf dem Wasserbade. Das gebildete Oel kocht man mehrere Stunden mit alkoholischem Kali (GATTERMANN, LOCKHART, *B.* 26, 2808). Man destilliert im Dampfstrom und stellt aus dem Destillat das Pikrat dar. — Blättchen. Schmelzp.: 30–31°. — Pikrat $C_8H_6S.C_8H_3N_3O_7$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

$\alpha\alpha$ -Oxythionaphten $C_8H_6SO =$ . *B.* Bei 6stündigem Erhitzen

eines innigen Gemisches von 6,8 g Thiophenalddehyd mit 10 g Dinatriumsuccinat (bei 140° getrocknet) und 6 g Essigsäureanhydrid auf 135° (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1618). $C_4H_3S.CHO + C_4H_6O_4 = C_8H_6SO + CO_2 + 2H_2O$. Man löst das Produkt in heißer, verdünnter Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Dann wird mit CO_2 übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und destilliert den Rückstand mit Wasserdampf; das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. — Sublimiert in langen Nadeln. Schmelzp.: 72°. Riecht phenolartig. Schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Natronlauge. Giebt die Indopheninreaktion. Aus der wässrigen Lösung scheidet Eisenchlorid allmählich violette Flocken ab, und Chlorkalk bewirkt darin eine grüne, dann violette Färbung. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung mit $CHCl_3$ erfolgt eine intensiv blaugrüne Färbung.

B. Disulfide.

1. Thiophthen $C_6H_4S_2 = \begin{matrix} \text{S} & \text{S} \\ \diagdown & / \\ \text{CH} & \text{C} & \text{CH} \\ / & \diagdown & / \\ \text{CH} & \text{C} & \text{CH} \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von je 30 g Citronensäure oder Tricarballylsäure mit 96 g P_2S_3 (BIEDERMANN, JACOBSON, *B.* 19, 2445). Man lässt die entweichenden Gase durch Wasser streichen, versetzt dieses mit Natron und destillirt im Dampfstrom. Das Destillat schüttelt man mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf und fällt mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung. Das Pikrat wird durch Natron zerlegt. — Bleibt bei -10° flüssig. Siedep.: $224-226^\circ$ (kor.). Giebt die Indopheninreaktion beim Erwärmen. — Pikrat $C_6H_4S_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 133° . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetrabromthiophthen $C_6Br_4S_2$. *B.* Beim Digeriren von Thiophthen mit überschüssigem Bromwasser (BIEDERMANN, JACOBSON, *B.* 19, 2447). — Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 172° . Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

2. Phenylthiophenyl $C_{14}H_{10}S_2 = C_6H_5 \cdot C_4H_2S \cdot C_4H_3S$. *B.* Entsteht, neben Phenylthiophen, beim Durchleiten der Dämpfe von Toluol und Schwefel durch ein dunkelrothglühendes Rohr (RENARD, *Bl.* [3] 5, 278). Der in Alkohol weniger lösliche Antheil des Rohproduktes wird aus Benzol umkrystallisirt. — Blättchen. Schmelzp.: 209° . Sublimirbar. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroin, schwer löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in kochendem Benzol. Giebt mit Isatin (+ Vitriolöl) eine blaue Färbung.

Tribromphenylthiophenyl $C_{14}H_7Br_3S_2$. Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 320° (RENARD). Unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in CS_2 .

Dinitrophenylthiophenyl $C_{14}H_8N_2O_4S_2 = C_{14}H_8(NO_2)_2S_2$. *B.* Beim Auflösen von Phenylthiophenyl in rauch. HNO_3 (RENARD). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 273° . Unlöslich in Aether und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Phenylthiophenyldisulfonsäure $C_{14}H_{10}S_4O_6 = C_{14}H_8S_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus Phenylthiophenyl und rauch. Schwefelsäure (RENARD). — Das Baryumsalz löst sich sehr leicht in Wasser.

3. Dithiophenylphenylmethan $C_{15}H_{12}S_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_4H_3S)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 17 g Thiophen mit 10 g Benzaldehyd, 50 ccm Ligroin und 20 g P_2O_5 (TÖHL, NÄHKE, *B.* 29, 2205). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $74-75^\circ$.

Dithiophenylnitrophenylmethan $C_{15}H_{11}NS_2O_2 = C_6H_4(NO_2) \cdot CH(C_4H_3S)_2$. a. o-Nitroderivat. *B.* Man gießt 26 g o-Nitrobenzaldehyd in ein Gemisch aus 30 g Thiophen, 20 g absol. Aether, 100 g $CHCl_3$ und 20 g P_2O_5 , befördert den Eintritt der Reaktion durch Erwärmen und lässt dann noch 1 Tag stehen (TÖHL, NÄHKE, *B.* 29, 2207). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84° .

b. m-Nitroderivat. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: $72-73^\circ$ (TÖHL, NÄHKE).

c. p-Nitroderivat. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: $89-90^\circ$ (T., N.).

C. Trisulfid.

Trithiophenyl $C_{12}H_8S_3 = C_6H_5S(C_4H_3S)_2$. *B.* Beim Durchleiten eines Gemenges von Schwefeldämpfen und Benzoldämpfen durch ein rothglühendes Rohr (RENARD, *Bl.* [3] 6, 194). $2C_6H_6 + S_8 = C_{12}H_8S_3 + 2H_2S$. — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 147° ; Siedep.: 357° . Wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen. Mit CrO_3 (+ Eisessig) oder mit HNO_3 (bei 150°) entstand das sehr wenig lösliche Oxyd $C_{12}H_8S_3O_3$ (Schmelzp.: $312-313^\circ$).

Tribromtrithiophenyl $C_{12}H_5Br_3S_3$. Trithiophenyl verbindet sich mit Brom, in der Kälte, zu dem unbeständigen Hexabromid $C_{12}H_5S_3Br_6$, ein schwarzes Pulver, das, schon an Luft, alles Brom verliert. Beim Erwärmen mit Brom (+ Eisessig) entsteht Tribromtrithiophenyl (RENARD). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 282° . Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 .

Trisulfonsäure $C_{12}H_5S_3O_9 = C_{12}H_5S_3(SO_3H)_3$. *B.* Aus Trithiophenyl und rauchender Schwefelsäure bei 120° (RENARD). — Das Calciumsalz ist amorph.

XXIII. Fünfgliedriger Thiophenkörper.

β -Methylpenthiofen $C_6H_8S = CH_1 \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3):CH \\ CH : CH \end{array} \right\rangle S$. *B.* Bei längerem Destilliren bei 180—250° von je 5 g α -methylglutarsaurem Natrium $CH_3CH(CO_2Na).CH_2.CH_2.CO_2Na$ mit 10 g P_2S_5 (KREKELER, *B.* 19, 3270). Das Destillat wird mit etwas sehr verdünnter Chamäleonlösung geschüttelt und dann über Natrium fraktionirt. — Flüssig. Siedep.: 134°; spec. Gew. = 0,9938 bei 19°. Riecht wie Xylol. Wird eine essigsäure Lösung mit Isatin und dann, unter Abkühlung, mit Vitriolöl versetzt, so entsteht eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Bei der LAUBENHEIMER'schen Reaktion erfolgt eine dunkelviolette Färbung. Wird von einer alkalischen Chamäleonlösung (von 30%) zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt.

Keton $CH_3.CO.C_6H_8S$ s. S. 765.

XXIV. Selenverbindung.

Selenoxen $C_6H_8Se = \begin{array}{c} CH:C \\ \text{CH:C} \end{array} \text{Se} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Acetylaceton $CH_3.CO.C_2H_4.CO.CH_3$ und P_2Se_5 , im Rohr, auf 180° (PAAL, *B.* 18, 2255). — Flüssig. Siedep.: 153—155°. Brechungsvermögen: ZOPPELLARI, *G.* 24 [2] 399. Riecht schwach, aber unangenehm. Löst sich in Vitriolöl mit hell rothbrauner Farbe. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine dunkel karminrothe Färbung.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

XXV. Natürlich vorkommende Basen, Alkaloïde.

Die weitaus größte Zahl der natürlich vorkommenden Basen ist sauerstoffhaltig, nicht flüchtig und fest. Es sind bisher nur drei leicht flüchtige Alkaloïde beobachtet: Coniin, Nikotin und Spartein. Dieselben sind sauerstofffrei und werden durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Alkalien oder Erden gewonnen.

Die nicht flüchtigen Alkaloïde sind größtentheils wenig löslich in Wasser. Man gewinnt sie daher am einfachsten durch Extrahiren der Pflanzentheile mit verdünnten Säuren und Fällen der Lösung durch Alkalien oder Erden. Zur Reinigung wird der Niederschlag in Alkohol oder Aether aufgenommen. Für die Darstellung im Kleinen wendet man zweckmäÙig, statt des Alkohols, Fuselöl an (USLAR, ERDMANN, *A.* 120, 121) oder Chloroform oder eine Mischung gleicher Volume Chloroform und Aether (ALLEN, *Fr.* 21, 152). Das Alkaloïd geht dann in das Chloroform über und wird dieser Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen. Es bleiben nun Beimengungen des rohen Alkaloïds im Chloroform zurück. Aus der salzsauren Lösung kann man das nunmehr gereinigte Alkaloïd durch Alkalien wieder abscheiden und aufs neue in $CHCl_3$ aufnehmen. Dies Verfahren ist namentlich zum Nachweise von Alkaloïden geeignet.

Außer im freien Zustande lassen sich die Alkaloïde auch im gebundenen Zustande durch verschiedene Reagenzien fällen. So bildet das Tannin mit den meisten Alkaloïden unlösliche Verbindungen, aus denen, durch Kalk u. s. w., das Alkaloïd wieder abgeschieden werden kann (HENRY, *A.* 13, 96; 15, 300). Andere Fällungsmittel der Alkaloïde sind:

1. Eine Lösung von Quecksilberjodid in KJ, d. h. von Sublimat in Jodkalium. Mit einer Lösung, die 13,546 g $HgCl_2$ und 49,8 g KJ im Liter enthält, lassen sich die Alkaloïde annähernd titrimetrisch bestimmen (F. MAYER, *J.* 1863, 703; Bemerkungen dagegen: PRESCOTT, *Am.* 2, 294; LYONS, *Fr.* 27, 516). Um aus dem Niederschlage das Alkaloïd auszuziehen, behandelt man denselben am besten mit einer Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge (MAYER, *A.* 133, 236).

2. SCHLIPPE'sches Salz (PALM, *Fr.* 22, 224). Die Salze vieler Alkaloïde geben mit diesem Reagenz charakteristisch gefärbte Niederschläge, welche aus Alkaloïdsulfid und Schwefelantimon bestehen.

3. Eine Lösung von Jodwismuth in KJ (DRAGENDORFF, Z. 1866, 478). Der Niederschlag wird durch Natron zerlegt und das freie Alkaloid in Benzol aufgenommen. Das Fällungsmittel bereitet man durch Eingießen von Jodkalium (272 g KJ gelöst in wenig Wasser) in eine Wismuthlösung (80 g Magisterium Bismuthi und 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,18). Durch starkes Abkühlen wird aus der Lösung der Salpeter entfernt und die Lösung dann bis zu 11 verdünnt. Man bewahrt sie im Dunkeln auf (KRAUT, A. 210, 310). Zur Fällung der Alkaloiden benutzt man eine 2–5 procentige Lösung derselben in Jodwasserstoffsäure. Die gefällten Doppeljodure scheiden, beim Waschen mit Wasser, Wismuthoxyjodid ab; mit Alkohol lassen sie sich auswaschen. Sie lösen sich meist in kochendem Weingeist, namentlich auf Zusatz von etwas HJ. Am häufigsten entsprechen die Doppeljodure der Formel $3NR_2 \cdot J_2BiJ_3$. Verhalten der Jodwismuthlösung gegen verschiedene Alkaloiden: MAUGNI, G. 12, 155.

4. Kaliumplatincyannür (SCHWARZENBACH, J. 1859, 393). Dieses Salz bewirkt nur Fällungen mit den Salzen der Alkaloiden; die freien Alkaloiden werden nicht davon gefällt.

5. Rhodankalium und ein Metallsalz (z. B. $ZnSO_4$) (SKEY, J. 1868, 747). Die Niederschläge sind unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und werden durch Alkalien zerlegt.

6. Pikrinsäure (KEMP, A. 40, 317). Dieselbe fällt aber nicht alle Alkaloiden (vgl. HAGER, Fr. 9, 110; 21, 415). In vielen Fällen können die Alkaloiden übrigens doch als Pikrate quantitativ bestimmt werden (HAGER, Fr. 21, 590).

7. Ein Reagenz von allgemeiner Anwendbarkeit ist die Phosphormolybdänsäure (SONNENSCHN, A. 104, 45). Zur Darstellung derselben fällt man Ammoniummolybdat mit Natriumphosphat, löst den gut gewaschenen Niederschlag in warmer Sodalösung, verdunstet die Lösung zur Trockne und glüht den Rückstand. Färbt sich derselbe hierdurch, so befeuchtet man ihn mit Salpetersäure und wiederholt das Glühen. Die Salzmasse wird nun mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion hinzugefügt und so viel Wasser zugegeben, dass auf 1 Thl. Salzmasse 10 Thle. Lösung kommen. Die Phosphormolybdänsäure ist dadurch ein werthvolles Reagenz auf Alkaloiden, dass die Fällungen in sauren Lösungen vorgenommen werden können und daher sofort ziemlich reine Alkaloiden liefern. Ferner werden durch dieses Reagenz alle Alkaloiden gefällt, und ist es dadurch möglich geworden, auch die früher unbekannt, leicht löslichen Alkaloiden zu isoliren. Aus den Niederschlägen gewinnt man die freien Alkaloiden durch Behandeln der Niederschläge mit $BaCO_3$.

8. Statt der Phosphormolybdänsäure kann in den meisten Fällen die wohlfeilere Phosphorwolframsäure zum Füllen der Alkaloiden benutzt werden (SCHEIBLER, Fr. 12, 315). Man nimmt die Fällung in schwefelsauren Lösungen, mit einer Lösung von Phosphorwolframsäure in Soda, vor und zerlegt die Niederschläge durch Baryt.

9. Endlich verdient noch erwähnt zu werden, dass Kohle (namentlich Thierkohle) aus wässrigen Lösungen viele Alkaloiden aufnimmt. Durch Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w. kann man der Kohle das Alkaloid entziehen.

Diagnose flüchtiger Basen: OECHSNER, Bl. 49, 892.

Die Alkaloiden verbinden sich direkt mit Säuren. Ihre jodwasserstoffsäuren Salze sind ausgezeichnet durch das Vermögen, direkt Jod aufzunehmen und unlösliche Superjodide zu bilden, ganz wie die Jodure der (künstlich dargestellten) Ammoniumbasen. Alle diese Verbindungen sind gefärbt und polarisiren das Licht wie Turmalin (JÖRGENSEN, Z. 1869, 676). WAGNER (J. 1861, 867; Z. 1866, 448) empfiehlt, eine Lösung von Jod (in Jodkaliumlösung) zum Titriren der Alkaloiden anzuwenden. Die Superjodide der Hydrojodide sind in Aceton leicht löslich, und eignet sich daher eine Jodlösung zum Trennen der Alkaloiden von Glykosiden und Albuminaten. Man fällt die neutrale (oder schwach alkalische) Lösung der Alkaloiden durch Jodlösung (12,7 g Jod und 60 g KJ in 1 l) filtrirt, nach mehrstündigem Stehen, durch ein Asbestfilter und löst den, mit Wasser gewaschenen, Niederschlag in Aceton. Die Acetonlösung wird nacheinander mit Kalilauge und Säure übersättigt, dann mit Wasser vermischt, und das Aceton, durch gelindes Erwärmen, verjagt. Man fügt nun einige Tropfen $Na_2S_2O_3$ hinzu, übersättigt schwach mit Soda und schüttelt mit $CHCl_3$ (resp. Fuselöl u. s. w.) aus (KIPPENBERGER, Fr. 35, 414; vgl. Fr. 34, 295; 35, 10).

Charakteristisch für manche Alkaloiden ist, dass sie beim Kochen mit einer wässrigen Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13–1,14) eine rothe Lösung geben, die durch besondere Absorptionsstreifen ausgezeichnet ist (FRAUDE, B. 12, 1558).

Nachweis der Alkaloiden durch Erhitzen derselben mit Phosphorsäure (oder H_2SO_4) und darauf folgendes Behandeln mit Kali: ARNOLD, Fr. 23, 228, — vermitteltst Vanadinsäure (1 Thl. vanadinsaures Ammoniak gelöst in 200 Thln. Schwefelsäuremonohydrat):

MANDELIN, *Fr.* 23, 235; mit selenigsaurem Ammoniak, gelöst in Vitriolöl: LAFON, FERREIRA, *Bl.* [3] 6, 86.

Viele Alkaloïde liefern, beim Erhitzen mit Kali, eine charakteristisch gefärbte Schmelze: LENZ, *Fr.* 25, 29.

Quantitative Bestimmung der Alkaloïde: GRANDVAL, LAJOUX, *Bl.* [3] 11, 189; KELLER, *Fr.* 32, 262; 34, 111; KIPPENBERGER, s. o. Titrimetrische Bestimmung mit Jodlösung: KIPPENBERGER, *Fr.* 35, 464.

Die Alkaloïde verhalten sich im allgemeinen wie Alkoholbasen. Viele von ihnen sind als sekundäre oder tertiäre Basen aufzufassen, da in ihnen Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden kann. Ist das Alkaloïd eine tertiäre Base, so gelingt es natürlich nur einmal, ein Alkyljodid anzulagern. Mit Acetaldehyd, Oenanthaldehyd und Benzaldehyd verbinden sich die Pflanzenalkaloïde nicht (SCHIFF, *B.* 11, 834). Viele von den Alkaloïden sind als Derivate (Wasserstoffadditionsprodukte) des Pyridins C_4H_5N und Chinolins C_9H_7N zu betrachten. So liefern (z. B. Chinin, Cinchonin) bei der Oxydation u. s. w. direkt Pyridin- oder Chinolincarbonensäuren. Wie jene Basen verbinden sich auch viele Alkaloïde mit Chlorjod zu hellgelben, schwer löslichen Additionsprodukten, und zwar lagert sich meist auf je 1 Pyridinkern 1 Mol. Chlorjod an (DITTMAR, *B.* 18, 1614).

1. Abrotin $C_{21}H_{22}N_2O$. *V.* In *Artemisia abrotanum* L. (GIACOSA, *J.* 1883, 1356). — Krystallpulver oder kleine Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser; die Lösung fluorescirt blau. — $C_{21}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Schwer löslich. — $(C_{21}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln.

2. Alkaloïde in *Achillea moschata*. *V.* In *Achillea millefolium* (ZANON, *A.* 58, 21); in *Ach. moschata* (PLANTA, *A.* 155, 153).

1. **Achilleïn** $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$. *D.* Das vor der Blüthe gesammelte Kraut („Iva“), ohne Wurzeln, wird mit Wasser destillirt, das erhaltene Extrakt eingedickt und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man verdunstet den Alkohol und fällt aus dem Rückstande, durch Zusatz von Wasser, Moschatin. Das Filtrat digerirt man mit $Pb(OH)_2$, filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft ein (PLANTA). — Braunrothe Masse; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt stark bitter. Wird nicht gefällt durch Bleisalze. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker, NH_3 (?) und

Achilletin $C_{11}H_{17}NO_4$. Dunkelbraunes Pulver (PLANTA). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Schmeckt nicht bitter.

2. **Moschatin** $C_{21}H_{27}NO_7$. *D.* Siehe Achilleïn (PLANTA). — Pulver. Kaum löslich in Wasser, etwas löslich in absolutem Alkohol. Schmeckt bitter.

3. Alkaloïde in **Aconitumarten.**

Ueber Aconitumalkaloïde s. Mandelin, *J.* 1885, 1720.

1. **Aconitin, Acetylbenzoylakonin** $C_{34}H_{47}NO_{11} = (CH_3O)_4C_{21}H_{27}O_5(C_2H_5O, C_7H_5O)$ oder $= C_{36}H_{47}NO_{18}$ (?). *V.* In der Wurzel von *Aconitum Napellus* (GEIGER, HESSE, *A.* 7, 276; PLANTA, *A.* 74, 275; JÜRGENS, *J.* 1885, 1722). — *B.* Anhydroakonitin entsteht beim Erhitzen von Aconin mit Aethylbenzoat (+ Alkohol) auf 130° (DUNSTAN, PASSMORE, *Soc.* 61, 402). — *D.* Die in gelinder Wärme getrocknete Wurzel wird mit Fuselöl extrahirt, das Fuselöl dann mit verd. H_2SO_4 geschüttelt und die saure Lösung durch Soda gefällt. Man löst das gefällte Aconitin in verd. HCl und fällt, durch $AuCl_3$, zunächst Beimengungen aus, dann, durch mehr $AuCl_3$, das Aconitin. Das Goldsalz desselben wird durch Schwefelwasserstoffwasser zerlegt (DUNSTAN, INCE, *Soc.* 59, 276; DUNSTAN, UMNEY, 61, 385; vgl. DUQUESNEL, *Bl.* 16, 342; WRIGHT, *Soc.* 31, 150; WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 325). — Rhombische oder hexagonale Tafel; trimetrische (TUTTON, *Soc.* 59, 288; TRAUBE, *B.* 27, 721) Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: $193-194^\circ$ (EHRENBERG, PURFÜRST, *J. pr.* [2] 45, 605). Schmilzt, rasch erhitzt, bei $197-198^\circ$ (FREUND, BECK, *B.* 27, 721). Zerfällt, beim Schmelzen, in Pyroaconitin und Essigsäure. 1 Thl. löst sich bei 22° in 4431 Thln. Wasser (D., U., *Soc.* 61, 391). 1 Thl. löst sich bei $22-24^\circ$ in 63,9 Thln. absolutem Aether, in 37,04 Thln. absoluten Alkohol, in 5,5 Thln. Benzol (JÜRGENS). Unlöslich in Ligroïn. Für eine 3procentige, alkoholische Lösung ist bei $23^\circ [a] = +11^\circ$; die Salze sind linksdrehend. Die kleinste Menge des Alkaloïds oder seiner Salze auf die Zunge gebracht, bewirkt, nach einigen Minuten, ein Jucken und Prickeln (charakteristisch). Aufserst giftig. Reagirt schwach basisch; bildet gut krystallisirende Salze. Mit Essigsäure- oder Benzoësäureanhydrid wird direkt Acetyl- resp. Benzoylapaconitin gebildet. Beim Erhitzen mit HJ entstehen 4 Mol. CH_3J , Benzoësäure u. s. w. (EHRENBERG, PURFÜRST). Zerfällt, bei

längerem Kochen, zunächst in Pikroaconitin und Essigsäure und daneben in Benzoëssäure und Acetylaconin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Holzgeist auf 125°, in Essigsäure und Methylbenzaconin.

Ac = C₃₄H₄₇NO₁₁. — Ac.HCl + 3 oder 3½ H₂O. — Ac.AuCl₃. Schmelzp.: 129° (kor.) (DUNSTAN, INCE). Aetufserst löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Ac.HCl.AuCl₃. — α-Salz. Scheidet sich in Nadeln ab, wenn das frisch gefällte, amorphe Salz in Aceton gelöst und die Lösung mit wenig Wasser versetzt wird. Hält 3 H₂O (FREUND, BECK, B. 27, 725). Schmilzt bei 135°, unter Zersetzung (DUNSTAN, JOWETT, Soc. 63, 995). — β-Salz. Krystallisiert, aus Alkohol, mit 1 Mol. C₃H₅.OH, in goldgelben Nadeln, die bei 134—135° schmelzen; das alkoholfreie Salz schmilzt bei 151—152° (F., B.). — γ-Salz. Entsteht beim Versetzen der Lösung des β-Salzes in CHCl₃ mit Aether (D., Jow.). Prismen. Schmelzp.: 176° (kor.). Wird es aus wässrigem Aceton umkrystallisiert, so geht es in das α-Salz und beim Umkrystallisieren aus starkem Alkohol in das β-Salz über. Das β- und γ-Salz gehen, beim Schmelzen, in das α-Salz über. — Ac.HBr + 2½ H₂O. Monokline Tafeln (JÜRGENS). Schmilzt, wasserfrei, bei 163°. Für eine 2procentige, wässrige Lösung ist [α]_D = —30,47° (D., J.). — Ac.HJ + 3½ H₂O. Monokline Krystalle. — Ac.HNO₃ + 5½ H₂O (F., B.). — 2Ac.3HNO₃. Große Krystalle. — Das Rhodanat schmilzt bei 190—195° (FREUND, NIEDERHOFHEIM, B. 20, 855).

Beim Versetzen einer ätherischen Aconitinlösung mit Brom entsteht das Salz C₃₃H₄₆BrNO₁₂.HBr (?) und ebenso mit Jod das Salz C₃₃H₄₆JNO₁₂.HJ (?) (JÜRGENS).

Jodmethylat C₃₄H₄₇NO₁₁.CH₃J. Schmelzp.: 219,5° (kor.) (DUNSTAN, PASSMORE, Soc. 61, 404).

Diacetylaconitin C₃₈H₅₁NO₁₃ = C₃₄H₄₅NO₁₁(C₂H₃O)₂ (?). B. Bei mehrstündigem Stehen von Aconitin mit Acetylchlorid, in der Kälte (DUNSTAN, CARR, Soc. 67, 462). — Krystallinisch. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol und CHCl₃.

Triacetylaconitin C₄₀H₅₃NO₁₄ = C₃₃H₄₄NO₁₁(C₂H₃O)₃ (?). Bei eintägigem Stehen von Aconitin mit überschüssigem Acetylchlorid (D., C.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207°. Schwer löslich in Aether.

Anhydroaconitin, Apoaconitin C₃₃H₄₃NO₁₁ (?). B. Beim 4stündigen Erhitzen von Aconitin mit gesättigter Weinsäurelösung, im Rohr, auf 100—110° (WRIGHT, LUFF, Soc. 33, 324; DUNSTAN, INCE, Soc. 59, 284). Man entfernt die ausgeschiedene Benzoëssäure durch Aether und fällt dann mit Soda. Das gleichzeitig gebildete Aconin bleibt in Lösung. — Krystalle. Schmelzp.: 185—186°. Löslich in Aether. Ebenso giftig wie Aconitin. — C₃₃H₄₃NO₁₁.HCl.AuCl₃. Schmelzp.: 141° (DUNSTAN, INCE). Krystallisiert auch mit 1 H₂O und schmilzt dann bei 129°. Wird dieses wasserhaltige Salz aus verd. Alkohol umkrystallisiert, so geht es in Aconitin-Goldsalz über. — C₃₃H₄₃NO₁₁.AuCl₃. Schmelzp.: 147,5° (D., J.). — C₃₃H₄₃NO₁₁.HBr + 2½ H₂O. In Wasser löslicher als das Hydrobromid des Aconitins.

Acetylapoaconitin C₃₅H₄₅NO₁₂ = C₃₃H₄₂(C₂H₃O)NO₁₁. B. Aus Aconitin und Essigsäureanhydrid bei höchstens 190° (WRIGHT, LUFF). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in Säuren, mit ihnen amorphe Salze bildend.

Benzoylapoaconitin C₄₀H₄₇NO₁₂ = C₃₃H₄₂(C₇H₅O)NO₁₁. B. Aus Aconitin oder Aconin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Undeutlich krystallinisch. Erweicht gegen 130°. Bildet amorphe Salze; das Nitrat ist nahezu unlöslich.

2. Benzoylaconin, Napellin, Pikroaconitin (C₃₁H₄₃NO₁₁ oder C₃₂H₄₅NO₁₀ oder C₃₃H₄₅NO₁₂ (?). V. In den Wurzeln von Aconitum Napellus (WRIGHT, Soc. 31, 146; DUNSTAN, HARRISON, Soc. 63, 444; 65, 174; vgl. 61, 385). — B. Aconitin zerfällt, beim Erhitzen mit verd. HBr, aber nicht mit konc. HBr, theilweise in Pikroaconitin (DUNSTAN, CARR, Soc. 63, 992; 65, 290) und Essigsäure (FREUND, BECK, B. 27, 434). — D. Der ausgepresste Saft der Wurzel wird durch Essigsäure von Albuminaten befreit, dann mit NaHCO₃ übersättigt und mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Man verdunstet die Chloroformlösung, übergießt den Rückstand mit (nicht zu viel) HBr (von 5%) und fällt die filtrirte Lösung durch NH₃. Aether entzieht jetzt der Flüssigkeit Aconitin. Hierauf werden durch CHCl₃ Napellin u. s. w. ausgezogen. Man verdunstet die Chloroformlösung, löst den Rückstand in möglichst wenig Salzsäure (von 5%), neutralisiert die Lösung genau mit NH₃ und engt ein. Es krystallisiert zunächst salzsaures Napellin, das man durch NH₃ zerlegt. Man kocht 50 g Aconitin, in Portionen von je 10 g, mit je 200 cem Wasser 6—7 Stunden lang, vereinigt die 5 Portionen und dampft auf 250 cem ein. Nach 12stündigem Stehen hat sich Pikroaconitinbenzoat abgeschieden. Man filtrirt und dampft das Filtrat etwas ein. Nach eintägigem Stehen scheiden sich Pikroaconitin-Benzoat und -Acetat ab (FREUND, BECK, B. 27, 726). — Amorph. Schmilzt gegen 125°. Schmilzt wasserfrei bei 150—165° (F., B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und CHCl₃. Für eine

alkoholische Lösung ($c = 7,86$; $t = 15^\circ$) ist $[\alpha]_D = 4,48$. Zerfällt, beim Kochen, mit Natronlauge, in Benzoësäure und Aconin. Viel weniger giftig als Aconitin. — $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot HCl + H_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 268° (kor.). Schmilzt zuweilen auch bei 217° . Schmeckt bitter. Bewirkt ein Prickeln auf der Zunge (Unterschied von Aconitinsalz). Bei $c = 1$, $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = -28,74^\circ$. — $C_{33}H_{44}NO_{12} \cdot AuCl_3$. Gelber Niederschlag, erhalten aus dem Hydrochlorid und $AuCl_3$. Wird aus Alkohol (+ Ligroin) in fast farblosen Krystallen erhalten, die bei 204° , unter Zersetzung schmelzen. — $C_{32}H_{45}NO_{10} \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 125 bis 135° (F., B.). — $C_{32}H_{45}NO_{10} \cdot HBr$ (bei 130°). Feine Nadeln. Schmelzp.: 282° . — $C_{32}H_{45}NO_{10} \cdot HJ$ (bei 110°). Schmelzp.: $204-205^\circ$ (F., B.). — Benzoat $C_{32}H_{45}NO_{10} \cdot C_7H_6O_2$ (bei 110°). Nadeln. Schmelzp.: $203-204^\circ$ (F., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Diacetylderivat $C_{35}H_{41}NO_{13} = C_{31}H_{41}NO_{11}(C_2H_3O)_2$. *D.* Beim Behandeln einer Lösung von Benzoylaconin in $CHCl_3$ mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid, in der Kälte (DUNSTAN, CARR, *Soc.* 67, 459). — Amorph. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Triacetylderivat $C_{37}H_{49}NO_{14} = C_{31}H_{40}NO_{11}(C_2H_3O)_3$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Benzoylaconin in $CHCl_3$ mit Essigsäureanhydrid auf 100° (D., C.; FREUND, BECK, *B.* 27, 732). — Säulen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: $255-256^\circ$.

Tetracetylbenzoylaconin $C_{39}H_{51}NO_{15} = C_{31}H_{39}NO_{11}(C_2H_3O)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylaconin mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (D., C.). — Schmelzp.: 211° . — $C_{39}H_{51}NO_{15} \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schmelzp.: 225° .

Methylbenzoylaconin $C_{32}H_{45}NO_{11}$. *B.* Aconin zerfällt, beim Erhitzen mit Holzgeist auf 125° , in Essigsäure und Methylbenzoylaconin (DUNSTAN, TICKLE, JACKSON, *Proceed. chem. soc.* Nr. 168, S. 159). $C_{32}H_{45}NO_{11} + CH_3 \cdot OH = C_{32}H_{46}NO_{11} + C_2H_4O_2$. — Schmelzpunkt: $210-211^\circ$.

3. **Aconin** $C_{26}H_{41}NO_{11}$ oder $C_{25}H_{41}NO_9$ oder $C_{24}H_{39}NO_{10}$ (?). *V.* In der Wurzel von Aconitum Napellus (DUNSTAN, WINNEY, *Soc.* 61, 393). — *B.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von Aconitin mit Wasser, auf 140° , oder beim Kochen desselben mit Alkalien oder Säuren. Am glattesten erfolgt die Spaltung durch alkoholisches Kali (WRIGHT, LUFF; DUNSTAN, PASSMORE, *Soc.* 61, 400). $C_{33}H_{46}NO_{12} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{26}H_{41}NO_{11}$. Ebenso aus Napellin (DUNSTAN, HARRISON, *Soc.* 63, 443). Das Acetylderivat findet sich in der vom Pikroaconitin-Benzozat und -Acetat abfiltrirten Mutterlauge von der Darstellung des Pikroaconitins (FREUND, BECK, *B.* 27, 730). — Zerfließlicher Firniss. Schmilzt gegen 140° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether und Ligroin, schwer löslich in $CHCl_3$. Rechtsdrehend. Die Salze sind linksdrehend. Schmeckt äußerst bitter. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wird nur in sehr concentrirter Lösung durch KOH gefällt. — $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl + 2H_2O$ (?). Rhomboëdrische, glänzende Krystalle. Schmilzt, wasserfrei, bei 190° , unter Zersetzung (F., B.), bei $175,5^\circ$ (D., P., *Soc.* 61, 399). Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{26}H_{41}NO_{11} \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelber, flockiger Niederschlag. In Wasser löslicher als das Aconitinsalz. — $C_{26}H_{41}NO_{11} \cdot HJ \cdot Hg_2J_2$. Weißer, flockiger Niederschlag. — $7C_{26}H_{41}NO_{11} \cdot H_2SO_4$ (?).

Tetracetylaconin $C_{32}H_{47}NO_{14} = C_{24}H_{35}NO_{10}(C_2H_3O)_4$. *B.* Bei 36stündigem Stehen von salzsaurem Aconin mit Acetylchlorid, gelöst in $CHCl_3$ (DUNSTAN, CARR, *Proceed. chem. soc.* Nr. 155, 178). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 196° . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibenzoylaconin $C_{38}H_{47}NO_{12} = C_{24}H_{37}NO_{10}(C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Aconin und (1 Mol.) Benzoësäureanhydrid in $CHCl_3$ (DUNSTAN, CARR). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 265° . — $C_{38}H_{47}NO_{12} \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 212° . — $C_{38}H_{47}NO_{12} \cdot HBr$. Schmelzp.: 261° .

Pyroaconitin $C_{31}H_{41}NO_{10}$. *B.* Beim Schmelzen von Aconitin (DUNSTAN, CARR, *Soc.* 65, 177). $C_{33}H_{45}NO_{12} = C_{31}H_{41}NO_{10} + C_2H_4O_2$ (Essigsäure). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: $167,5^\circ$ (kor.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Pyroaconin zerlegt. Inaktiv. — $P = C_{31}H_{41}NO_{10}$. — $P \cdot HCl$. Rosetten (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: $248,8^\circ$ (kor.). — $P \cdot HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 280° (kor.). — $P \cdot HJ$. Prismen. Schmelzp.: $220,5^\circ$ (kor.).

Triacetylpyroaconitin $C_{37}H_{47}NO_{13} = C_{31}H_{38}NO_{10}(C_2H_3O)_3$. *B.* Aus salzsaurem Pyroaconitin und Acetylchlorid, in der Kälte (DUNSTAN, CARR, *Soc.* 67, 463). — Krystallinisch. Schmelzp.: 204° .

Pyroaconin $C_{24}H_{37}NO_9$. *B.* Beim Auflösen von Pyroaconitin in Alkalien (DUNSTAN, CARR, *Soc.* 65, 178). $C_{31}H_{41}NO_{10} + H_2O = C_{24}H_{37}NO_9 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Amorph. Leicht löslich in Wasser und Aether. $[\alpha] = -91^\circ$. — $C_{24}H_{37}NO_9 \cdot HCl + H_2O$. Würfel.

Schmelzp. 154° (kor.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Für $c = 2$ ist $[\alpha]_D = -102^\circ$.

4. **Pseudoaconitin, Acetylveratrylpseudoaconin, Acetylveratroylanhydroaconin** $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = CH_3.CO.C_{25}H_{37}NO_8.CO.C_6H_3(OCH_3)_2 + H_2O$ (?). *V.* In der Wurzel von *Aconitum ferox* (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 151). — *D.* Die Wurzel wird mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (0,05% vom Gewichte des Alkohols) ausgezogen, der Auszug verdunstet, dann mit NH_3 gefällt und der Niederschlag in Aether gelöst. Das auskrystallisirte Pseudoaconitin wird aus einem Gemisch von Aether und Ligroin umkrystallisirt. — Nadeln oder sandige Krystalle, mikroskopische Tafeln; scheidet sich, bei raschem Verdunsten (besonders der alkoholischen Lösungen), firnissartig ab. Verliert bei 80° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 201° (DUNSTAN, CARR, *Proceed. chem. soc.* No. 154, 154); 210—212° (FREUND, NIEDERHOFHEIM, *B.* 29, 854). Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser. In Alkohol und Aether leichter löslich als Aconitin. Wenig löslich in Kalilauge, etwas leichter in NH_3 und Soda. Zerfällt oberhalb 200° in Essigsäure und Pyropseudoaconitin. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Essigsäure, wenig Veratrumsäure und Pikropseudoaconitin. Beim Erhitzen von Pseudoaconitinsulfat mit Wasser, im Rohr, erfolgt Spaltung in Essigsäure und Veratrylpseudoaconin. Beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, im Rohr, auf 100° tritt Spaltung in Pseudoaconin, Essigsäure und Dimethylätherprotokatechusäure ein. Erhitzt man auf 140°, so werden Dimethylätherprotokatechusäure und Apopseudoaconin gebildet. Mineralsäuren bewirken eine Spaltung in Wasser und Apopseudoaconin, während mit Essigsäure Acetylpopseudoaconin gebildet wird. — Die Salze des Pseudoaconitins sind meist amorph, nur das Nitrat krystallisirt. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HCl.AuCl_3$ (bei 105°). Niederschlag; goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 236—238° (Fr., N.). — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HJ$ (bei 105°). Säulen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 215—217° unter Zersetzung. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HJ.HgJ_2$. Amorpher, flockiger Niederschlag. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.NHO_3$. Mikroskopische Säulen, derbe Krystalle oder dünne Plättchen. Schmilzt bei 185—186° unter Zersetzung (Fr., N.). Hält $3H_2O$ (W., L.). — Das Rhodanat zersetzt sich bei 195—200°.

Apopseudoaconitin $C_{36}H_{47}NO_{11} + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Dimethylätherprotokatechusäure und Pseudoaconin, beim Erhitzen von Pseudoaconitin mit verdünnten Mineralsäuren. Erhitzt man mit einer gesättigten, wässrigen Weinsäurelösung auf 100°, so entsteht nur Apopseudoaconitin (WRIGHT, LUFF). — Krystallisirt (aus Aether) in denselben Formen wie Pseudoaconitin. Schmilzt (wasserfrei) bei 102—103°. — $C_{36}H_{47}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). — Das Nitrat krystallisirt.

Acetylpopseudoaconitin $C_{38}H_{49}NO_{12} + H_2O = C_{38}H_{46}(C_2H_5O)NO_{11} + H_2O$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Pseudoaconitin mit 12 Thln. Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid auf 100° (WRIGHT, LUFF). — Krystallinisch. Schmilzt gegen 115°. In Alkohol und namentlich in Aether weniger löslich als Pseudoaconitin. Bildet ein gut krystallisirtes Nitrat; auch das Golddoppelsalz kann aus Alkohol in Krystallen erhalten werden.

Benzoylapseudoaconitin $C_{43}H_{61}NO_{12} + H_2O = C_{38}H_{46}(C_7H_5O)NO_{11} + H_2O$. *B.* Aus Pseudoaconitin und Benzoesäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Undeutlich krystallinisch. Löst sich in Säuren, mit diesen Verbindungen eingehend. — Das Golddoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Rosetten. — Das Nitrat krystallisirt.

Pikropseudoaconitin $C_{34}H_{47}NO_{11}$. *B.* Entsteht, neben Essigsäure, bei 6—8stündigem Kochen von 5 g gepulvertem Pseudoaconitin mit 100 ccm Wasser (FREUND, NIEDERHOFHEIM, *B.* 29, 855). Man versetzt das mit Aether überschichtete Produkt, unter Umschütteln, mit Soda. Zur Reinigung wird das Hydrojodid dargestellt. — Derbe Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 210°. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in Pseudoaconin und Veratrumsäure. — Das Goldchloriddoppelsalz ist leicht löslich in Alkohol (Unterschied vom Pseudoaconitin). — $C_{34}H_{47}NO_{11}.HJ$ (bei 100°). Säulen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 205—207° unter Zersetzung.

Pseudoaconin $C_{26}H_{39}NO_8$. *B.* Entsteht, neben Dimethylätherprotokatechusäure und Essigsäure, beim Erhitzen von Pseudoaconitin mit verdünnten Mineralsäuren oder besser mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 160). Entsteht, neben Veratrumsäure, bei 5stündigem Kochen von Pikropseudoaconitin mit frisch bereiteter, gesättigter Kalilauge (FREUND, NIEDERHOFHEIM, *B.* 29, 857). Man engt das mit Wasser verdünnte Produkt ein und extrahirt den ausgeschiedenen Niederschlag mit $CHCl_3$. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand in heißem Aceton gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung mit Aceton aus. — Hellgelber Firniss. Schmilzt im Wasserbade. Ziemlich leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt bitter, bewirkt aber kein Prickeln auf der Zunge. Löslich in Aether. Bildet amorphe Salze. Kann auf 120—130° erhitzt werden ohne Gewichtsverlust. Reducirt Silber-

und alkalische Kupferlösung in der Hitze. — $C_{25}H_{39}NO_8 \cdot HJ \cdot HgJ_2$. Weifser, amorpher Niederschlag.

Verbindung mit Aceton $C_{25}H_{39}NO_8 + C_3H_6O$. Trimetrische (TRAUBE, *B.* 29, 857) Tafeln. Schmilzt bei 86—87° unter Aufschäumen (FREUND, NIEDERHOFHEIM).

Apopseudoaconin $C_{27}H_{39}NO_8$ (?). *B.* Entsteht, neben Protokatechudimethyläthersäure, beim Erhitzen von Pseudoaconitin mit alkoholischem Natron auf 140° (WRIGHT, LUFF). — Gleicht ganz dem Pseudoaconin.

Diacetylpopseudoaconin $C_{31}H_{49}NO_{10} = C_{27}H_{37}(C_2H_3O)_2NO_8$ (?). *B.* Aus Pseudoaconin und Essigsäureanhydrid bei 100° (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 330). — Amorpher Firniss. Schmilzt unter 100°. Wenig löslich in Wasser. Liefert nur amorphe Salze.

Dibenzoylpopseudoaconin $C_{31}H_{47}NO_{10} = C_{27}H_{37}(C_6H_5O)_2NO_8$ (?). *B.* Aus Pseudoaconin und Benzoesäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Gleicht dem Diacetylderivat, ist aber in Wasser fast unlöslich.

Pyropseudoaconitin. *B.* Pseudoaconitin zerfällt oberhalb 200° in Essigsäure und Pyropseudoaconitin (DUNSTAN, CARR, *Proceed. chem. soc.* No. 154, 154). — Zerfällt, beim Verseifen, in Veratrumsäure und Pyropseudoaconin.

Veratrylpseudoaconin. *B.* Beim Erhitzen von Pseudoaconitinsulfat mit Wasser, im Rohr (DUNSTAN, CARR). — Schmelzp.: 181°. Zerfällt, beim Verseifen, in Veratrumsäure und Pseudoaconin.

5. **Japaconitin** $C_{86}H_{88}N_2O_{21}$. *V.* In der Wurzel von *Aconitum japonicum* (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 35, 387). — *D.* Man erschöpft die Wurzel mit Alkohol und etwas Weinsäure (1 Thl. Säure auf 100 Thle. Alkohol) — doch dürfte dieser Säurezusatz überflüssig sein —, verdunstet das alkoholische Extrakt, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Man fällt nun das Extrakt mit Soda und schüttelt sofort mit Aether und die ätherische Lösung mit Weinsäure. Das Japaconitin geht in die Weinsäurelösung über und wird daraus durch Soda und Aether ausgezogen. Bei freiwilligem Verdunsten des Aethers krystallisirt das Alkaloïd aus; ein klebriges Alkaloïd bleibt gelöst. Das Japaconitin wird aus Aether umkrystallisirt. — Krystalle; löslich in Aether. Schmelzp.: 184—186°. Bleibt, beim Erhitzen mit concentrirter, wässriger Weinsäurelösung auf 100°, unverändert. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Benzoesäure und Japaconin. Beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid wird Tetrabenzoyljapaconin gebildet. — $C_{66}H_{88}N_2O_{21} \cdot 2HBr + 5H_2O$. Krystalle. — Das Nitrat krystallisirt.

Japaconin $C_{26}H_{41}NO_{10}$. *B.* Beim Erhitzen von Japaconitin mit alkoholischem Kali (WRIGHT, LUFF). $C_{66}H_{88}N_2O_{21} + 3H_2O = 2C_{26}H_{41}NO_{10} + 2C_7H_5O_2$ (Benzoesäure). — Gelblichweifser Firniss. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$; fast unlöslich in Aether. Gleicht ganz dem Aconin. — $C_{26}H_{41}NO_{10} \cdot HJ \cdot HgJ_2$.

Tetrabenzoyljapaconin $C_{54}H_{69}NO_{15} = C_{26}H_{39}(C_6H_5O)_4NO_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Japaconitin oder Japaconin mit Benzoesäureanhydrid auf 100° (W., L.). — Amorphe Flocken. Leicht löslich in Aether. Verbindet sich direkt mit Säuren; wird aus der Lösung in Weinsäure nicht durch Aether ausgezogen. — Das Nitrat ist undeutlich krystallinisch und fast unlöslich.

6. **Lyaconitin** $C_{27}H_{34}N_2O_6 + 2H_2O$. *V.* Neben Myoconitin in den Rhizomen und Wurzeln von *Aconitum lycoctonum* (DRAGENDORFF, SPOHN, *J.* 1884, 1394; vgl. HÜBSCHMANN, *J.* 1866, 483; FLÜCKIGER, *J.* 1870, 837). — *D.* Man extrahirt die Rhizomen und Wurzeln mit Alkohol, verdunstet den alkoholischen Auszug, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Dann übersättigt man die wässrige Lösung mit Soda und schüttelt erst mit Aether aus, der Lyaconitin aufnimmt, und dann mit $CHCl_3$, welches Myoconitin auflöst. — Amorph. Schmelzp.: 111—114°. Wenig löslich in Wasser und Aether; in jedem Verhältniss löslich in absolutem Alkohol, CS_2 , $CHCl_3$ und Benzol. $[\alpha]_D = +31,5^\circ$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entsteht u. a. die krystallisirte Lycoctoninsäure $C_{27}H_{18}N_2O_7$ (Schmelzp.: 146,1—148,6°). Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird eine Base $(C_{27}H_{47}N_2O_7)_2 + 3H_2O$ [Schmelzp.: 90,3—91,8°; $[\alpha]_D = +46,4^\circ$] gebildet. Brom erzeugt ein Tribromderivat — $(C_{27}H_{34}N_2O_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. — $C_{27}H_{34}N_2O_6 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. — $C_{27}H_{34}N_2O_6 \cdot HNO_3 + 2H_2O$.

7. **Myoconitin** $C_{27}H_{34}N_2O_6 + 5H_2O$. *V.* und *D.* Siehe Lyaconitin (DRAGENDORFF, SPOHN). — Amorph. Schmelzp.: 143,5—144° (kor.).

4. Alkaloïde der **Alstoniarinde** (von *Alstonia constricta* — Melbourne) (HESSE, *A.* 205, 360).

1. **Alstonin, Chlorogenin** $C_{21}H_{20}N_2O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. *D.* Das alkoholische Extrakt der Rinde wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda übersättigt und die filtrirte Flüssig-

keit mit Ligroïn ausgeschüttelt, welches Porphyrin, Porphyrosin und Alstonidin aufnimmt. Die wässrige Schicht wird dann mit Natron übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Man setzt zur Chloroformlösung Wasser und Essigsäure, destillirt das Chloroform ab und fällt aus dem Rückstand, durch Natron, Alstonin. — Braune, amorphe Masse. Schmilzt unter 100° und, nach dem Entwässern, bei etwa 195°. Löst sich, frisch gefällt, leicht in CHCl_3 und Alkohol, sehr schwer in Aether. Starke Base; die Salze sind meist amorph; mehrere derselben sind in H_2O leicht löslich und werden durch einen Ueberschuss an Säure gefällt.

Salze: HESSE, *A. Spl.* 4, 48. — $(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{HgCl}_2$. Gelber Niederschlag; löslich in Wasser und Alkohol. — $(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Bräunlichgelber Niederschlag (H., *A.* 205, 365). — $(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Gelber Niederschlag, löslich in reinem Wasser.

2. **Porphyrin** $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$. *D.* Siehe Alstonin. Die Lösung des Porphyris in Ligroïn wird mit Wasser und Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag löst man in Aether und behandelt die Lösung mit Thierkohle, wodurch Alstonin und Porphyrosin entfernt werden. Man schüttelt hierauf die ätherische Lösung mit verdünnter Essigsäure, fällt die Lösung mit NH_3 , trocknet den Niederschlag und löst ihn in Ligroïn. Ausbeute 0,03%. — Amorphe, weisse Masse. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 . Zeigt, in saurer Lösung, blaue Fluorescenz. Löst sich in konzentrirter Salpetersäure mit Purpurfarbe und in chromsäurehaltiger Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe (vgl. HESSE, *A. Spl.* 4, 42). — $(\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Niederschlag.

3. **Alstonidin**. *D.* Siehe Porphyrin. Der in Ligroïn schwer oder nicht lösliche Antheil des Porphyris besteht wesentlich aus Alstonidin. Man löst denselben in wenig kochendem Alkohol und fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Beim Erkalten krystallisirt Alstonidinsulfat. — Nadeln. Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in CHCl_3 , Aether, Aceton, starkem Alkohol und in heissem, verdünntem Alkohol. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter und fluorescirt blau. — Die Salze krystallisiren zum Theil sehr gut.

Die Rinde von *Alstonia spectabilis* R. Brown (Java, Molukken, Timor) hält viel Echitamin, daneben Ditamin, Echitenin, Alstonamin und Echicerin (vgl. Alkaloïde der Ditarinde) (HESSE, *A.* 203, 170).

5. **Anagyris** $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. *V.* In allen Theilen, und besonders in den Samen von *Anagyris foetida* (HARDY, GALLOIS, *Bl.* 50, 626; vgl. REALE, *G.* 17, 325). — *D.* Man extrahirt die zerstoßenen Samen mit kaltem Wasser, fällt das Extrakt mit Bleiessig, entbleit das Filtrat durch H_2S und fällt dann durch HgCl_2 . Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S , filtrirt, neutralisirt das eingedampfte Filtrat mit K_2CO_3 und schüttelt mit CHCl_3 aus. Der Chloroformlösung entzieht man die Base durch verd. Salzsäure. — Gelbliche, amorphe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giftig. — $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$. Seideglänzende, zugespitzte Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser und CHCl_3 , weniger in Alkohol, schwer in Aether. $[\alpha]_D = -114^\circ$. — $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Warzen. — $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

6. Alkaloïde der **Angusturarinde** (von *Galipea Cusparia* St.-Hilaire). Die Alkaloïde sind größtentheils im freien Zustande in der Rinde enthalten (KÖRNER, BÖHRINGER, *G.* 13, 363; BECKURTS, NEHRING, *B.* 25 [2] 200).

1. **Cusparin** $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. *D.* Man erschöpft die Rinde mit Aether, wäscht die ätherische Lösung mit Kalilauge und schüttelt dann mit Oxalsäure oder verdünnter H_2SO_4 . Das ausgefallte Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt, dann durch ein Alkali zerlegt und die freie Base aus Ligroïn umkrystallisirt (K., B.). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92°. Mäfsig löslich in Aether, viel leichter in Alkohol. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Orange gelber, krystallinischer Niederschlag.

BECKURTS, NEHRING ertheilen dem Cusparin die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Nach ihnen ist Cusparin leicht löslich in CHCl_3 , Aether, Aceton und Benzol. Unterscheidet sich von den übrigen Basen durch die geringe Löslichkeit der Salze. — Salze: BECKURTS, *B.* 29 [2] 36. — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. — $(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Schmelzp.: 179°. — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Schmelzp.: 190°. — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{HBr}$. — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$. Schmelzp.: 171°. — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{Br}_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 236°. — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{HJ}$. Schmelzp.: 186°. — $(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Nadeln.

Jodmethylat $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 186° (B., N.). — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$. Schmelzp.: 190° (B., B. 29 [2] 36). — $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Schmelzp.: 210°. — $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$. Schmelzp.: 152—153°.

Durch Zerlegen des Jodmethylates mit Kali erhält man **Methylcusparin** $C_{20}H_{18}NO_3$ $(CH_3) + \frac{1}{2}H_2O$, das in Nadeln krystallisirt und bei 190° schmilzt (BECKURTS). — $C_{21}H_{11}NO_3 \cdot HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $C_{21}H_{11}NO_3 \cdot HBr + 10H_2O$.

Jodmethylat $C_{20}H_{18}NO_3 \cdot (CH_3)_2CH_2J$. Schmelzpz.: 185° (B.).

Cusparinjodäthylat $C_{20}H_{18}NO_3 \cdot C_2H_5J$. Schmelzpz.: 201° (BECKURTS, B. 29 [2] 36). — $C_{20}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_5Cl$. Schmelzpz.: 156° . — $(C_{22}H_{24}NO_3 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Schmelzpz.: 178° . — $(C_{22}H_{24}NO_3 \cdot Cl) \cdot NO_3$. Schmelzpz.: $190-191^\circ$.

2. **Cusparidin** $C_{19}H_{17}NO_3$. Nadelchen (aus Ligroin). Schmelzpz.: 79° (BECKURTS, NEHRING). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$. — $(C_{19}H_{17}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Schmelzpz.: 182° . — $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schmelzpz.: 167° . — $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot HBr$. — $(C_{19}H_{17}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$.

Jodmethylat $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot CH_3J$. Hellgelbes Pulver. Schmelzpz.: 149° (BECKURTS, NEHRING).

3. **Galipein** $C_{20}H_{21}NO_3$. D. Die Salze dieses Alkaloids finden sich in den Mutterlaugen von der Darstellung der Cusparinsalze (KÖRNER, BÖHRINGER). — Durchsichtige Prismen (aus Aether oder Alkohol). Schmelzpz.: $115,5^\circ$. — Die Salze sind viel löslicher, als jene des Cusparins. — $C_{20}H_{21}NO_3 \cdot HCl + 4H_2O$. Blättchen (BECKURTS, NEHRING). — $(C_{20}H_{21}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelber, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag. Schmelzpz.: 174 bis 175° . — $C_{20}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schmelzpz.: $174-175^\circ$ (B., N.). — $(C_{20}H_{21}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$. Große, gelbgrüne Prismen. Schmilzt bei 50° und zersetzt sich bei 100° unter Bildung einer neuen Base.

Jodmethylat $C_{20}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 146° (BECKURTS, NEHRING).

4. **Galipedin** $C_{19}H_{19}NO_3$. Schmelzpz.: 110° (BECKURTS, NEHRING). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$. — $(C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Schmelzpz.: 182° . — $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schmelzpz.: 167° . — $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HBr$.

Jodmethylat $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J$. Krystallpulver. Schmelzpz.: 142° (B., N.).

7. Anhalinalkaloïde.

1. **Anhalin** $C_{10}H_{17}NO$. V. In Anhalonium fissuratum (Mexiko) (HEFFTER, B. 27, 2976). — Prismen. Schmelzpz. 115° . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroin, wenig in kaltem Wasser. Löslich in warmer HNO_3 mit gelber Farbe, die mit Kalilauge in Orangeroth übergeht. — $C_{10}H_{17}NO \cdot NCl$. Sehr zerfließliche Täfelchen (aus Alkohol-Aether). — $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Glänzende Tafeln. Schmelzpz.: 197° . Außerst leicht löslich in Wasser. — Oxalat $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Glänzende Tafeln. Außerst leicht löslich in Wasser.

2. **Pellotin** $C_{13}H_{19}NO_3$. V. In Anhalonium Williamsi (HEFFTER, B. 27, 2977). — D. Zur Darstellung eignet sich die Ausscheidung durch $HgCl_2$ (HEFFTER, B. 29, 217). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 110° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Ligroin. Wird durch HNO_3 rothviolett gefärbt. Bei der Destillation mit Zinkstaub (im CO_2 -Strom) entsteht Trimethylamin. Bei der Oxydation entsteht Oxalsäure. — $C_{13}H_{19}NO_3 \cdot HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{13}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Schmale Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{16}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldgelbe, farnwedelähnliche Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{14}H_{22}JNO_3 + H_2O = C_{13}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J + H_2O$. Prismen (aus Fuselöl). Krystallisirt, aus Wasser, mit $2H_2O$. Schmelzpz.: 198° (HEFFTER). — $C_{13}H_{19}NO_3 \cdot CH_3Cl$. Feine Nadelchen. Schmelzpz.: 226 .

Benzoylderivat $C_{20}H_{23}NO_4 = C_{13}H_{18}NO_3 \cdot C_7H_5O$. Oel (HEFFTER, B. 29, 217). — $(C_{20}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Körner. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadelchen (aus verd. HCl).

Methylpellotin $C_{14}H_{21}NO_3 = C_{13}H_{18}NO_3 \cdot CH_3$. Jodmethylat $C_{14}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$. B. Entsteht, neben Pellotinjodmethylat, bei einstündigem Erwärmen auf 100° von 1 Mol. Pellotin mit 2 Mol. CH_3J und 1 Mol. KOH , gelöst in Holzgeist (HEFFTER, B. 29, 218). Man verjagt den Holzgeist und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, wobei Methylpellotin-Jodmethylat ungelöst zurückbleibt. — Prismen. Schmelzpz.: 225° . — Die mit Ag_2O dargestellte freie Base bildet äußerst hygroskopische Täfelchen. Schmelzpz.: 185° . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{14}H_{21}NO_3 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyläther $C_{12}H_{17}NO_3 = C_{11}H_{12}N(OH)_2OCH_3$. *B.* Entstand einmal bei mehrstündigem Erhitzen von Pelletin mit starker Salzsäure auf 120° (HEFFTER, *B.* 29, 320). — Pikrat $C_{12}H_{17}NO_3 \cdot C_6H_5N_3O_7$. Goldgelbe Nadelchen. Schmelzp.: 93° . Leicht löslich in heissem Wasser.

3. Mezcalin $C_{11}H_{17}NO_3 = C_8H_8N(OCH_3)_3$. *V.* In Anhalonium Lewinii (*Lophophora Lewinii Rusby*) (HEFFTER, *B.* 29, 223). — *D.* Siehe Anhalonidin. — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° . Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Alkohol, leicht in Wasser, schwer in Aether und Ligroin. Wird durch Vitriolöl citronengelb gefärbt; beim Erwärmen geht die Farbe in violett über. Wird durch $NaNO_3$ (+ Vitriolöl) erst dunkelviolettroth, dann braun gefärbt. — $(C_{11}H_{17}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser. — $(C_{11}H_{17}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, stark glänzende Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol.

4. Anhalonidin $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_6NO(OCH_3)_2$. *V.* In Anhalonium Lewinii (HEFFTER, *B.* 29, 224). — *D.* Man extrahirt Anhalonium Lewinii wiederholt mit Alkohol (von 70%), und verjagt den Alkohol aus den filtrirten Auszügen. Der Rückstand wird mit NH_3 versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Im Filtrat davon wird durch $CHCl_3$ nur noch Mezcalin ausgezogen. Man verdunstet die ätherischen Auszüge, versetzt den Rückstand mit wenig Wasser und neutralisirt mit H_2SO_4 . Die filtrirte Lösung wird eingengt, wobei sich die Sulfate des Mezcalins und des Anhalonidins ausscheiden. Man trennt die beiden Basen durch $PtCl_4$ (das Anhalonidindoppelsalz ist bedeutend schwerer löslich in heissem Wasser, als das Mezcalinsalz). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 160° . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Wasser. — $(C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Dünne, gelbrothe Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

5. Anhalonin $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{11}H_{12}NO_2(OCH_3)$. *V.* In Anhalonium Lewinii (HEFFTER, *B.* 29, 225). — *D.* Man versetzt die Mutterlauge der Sulfate des Mezcalins und des Anhalonidins (s. d.) mit $BaCl_2$ und engt die filtrirte Lösung ein; dabei scheidet sich salzsaures Anhalonin aus. — Lange Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: $85,5^\circ$. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$ und Ligroin. — $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl$. Lange Prismen. — $(C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldgelbe, mikroskopische Prismen. Schwer löslich in Wasser.

6. Lophophorin $C_{13}H_{17}NO_3$. *V.* In Anhalonium Lewinii (HEFFTER, *B.* 29, 226). — *D.* Man versetzt die Mutterlauge von der Darstellung des Anhalonidins u. s. w. mit alkoholischer Sublimatlösung. Beim Stehen scheidet sich das Quecksilberchloriddoppelsalz des Lophophorins aus. — Giftiger als Mezcalin u. s. w. — $(C_{13}H_{17}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Kleine, goldgelbe Nadeln. Scheidet sich, aus conc. Lösungen, als amorphes, gelbes Pulver ab. Etwas löslich in Wasser und Alkohol.

8. Arginin $C_6H_{14}N_4O_2$. *V.* In den Cotyledonen etiolirter Lupinenkeimlinge (SCHULZE, STEIGER, *H.* 11, 44). In kleiner Menge in den Wurzeln von *Brassica rapa*, *Helianthus tuberosus* und *Ptelea trifoliata* (SCHULZE, *B.* 29, 354). In kleiner Menge im Ruokelrübensafte (LIPPMANN, *B.* 29, 2651). — *B.* Bildet sich, neben anderen Körpern, bei 96stündigem Kochen von 300 g Hornsubstanz mit 750 ccm Salzsäure (von 20%) und etwas $SnCl_2$ (HEDIN, *H.* 20, 187). Entsteht, neben Histidin u. A., beim Kochen von Sturinsulfat mit verd. H_2SO_4 (KOSSEL, *H.* 22, 184). — *D.* Durch Kochen von Proteinkörpern (Hornsubstanz, Leim, Conglutin, Albumin, Blutserum, Casein) mit (4 Thln.) Salzsäure und wenig Zinn (HEDIN, *H.* 21, 160). Man fällt mit 7000–8000 ccm Phosphorwolframsäurelösung (auf je 300 g Horn), zersetzt den entstandenen Niederschlag durch $Ba(OH)_2$, entfernt den überschüssigen Baryt durch schwaches Ansäuern mit H_2SO_4 , und engt ein. Man entfernt die überschüssige H_2SO_4 durch Barytwasser und fällt, aus der alkalischen Lösung, durch $AgNO_3$ das Salz $AgNO_3 \cdot C_6H_{14}N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — Beim Erhitzen von Arginin mit überschüssigem Barytwasser entsteht Harnstoff (SCHULZE, LUKIERNICK, *B.* 24, 2702). Salpetrige Säure entwickelt Stickstoff. — $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl$. Glänzende, monokline (HAUSHOFER, *H.* 11, 53) Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Rechtsdrehend. Krystallisirt mit $1H_2O$ in Rhomboëdern (HEDIN). — $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Rechtsdrehend. Löslich in ca. 2 Thln. Wasser von 16° . — $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot 2HNO_3$. Nadeln. — $2C_6H_{14}N_4O_2 + Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$. Wird durch Auflösen von $Cu(OH)_2$ in einer Lösung des Nitrates bereitet. Dunkelblaue, monokline (HAUSHOFER, *H.* 11, 51) Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4). Prismen. Löslich bei 16° in 81 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$ (über H_2SO_4). Lange, feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Hält $\frac{1}{2}H_2O$. — $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 + CuSO_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Hellblaue Nadeln. Nicht ganz leicht löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3O$ (bei 100°). Sehr dünne, goldgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

9. Aribin $C_{23}H_{20}N_4 + 8H_2O$. *V.* In der Rinde von *Arariba rubra Mart.* (*Sickingia rubra Schumann*), die (in Brasilien) zum Rothfärben der Wolle benutzt wird (RICH, *Dissertation*. Göttingen, 1861). — *D.* Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung stark eingeengt, mit Soda nahezu neutralisirt und mit Bleizucker ausgefällt. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Salzsäure und fällt aus der salzsauren Lösung, durch concentrirte Salzsäure, salzsaures Aribin. — Krystallisirt, bei raschem Eindampfen der ätherischen Lösung, in wasserfreien, rhombischen Pyramiden, oder mit $8H_2O$ in vierseitigen, platten Säulen. Schmelzp.: 229° . Löslich in 7762 Thln. Wasser von 23° , leichter in heißem; sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Inaktiv. — $C_{23}H_{20}N_4 \cdot 2HCl$. Feine Nadeln. — $C_{23}H_{20}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Niederschlag, aus hellgelben Nadeln bestehend. — $C_{23}H_{20}N_4 \cdot H_2SO_4$. — $C_{23}H_{20}N_4 \cdot 2H_2SO_4$.

Diäthylaribinjodid $C_{23}H_{20}N_4(C_2H_5J)_2$. *D.* Aus Aribin und Aethyljodid (R.). — Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Liefert mit Silberoxyd das freie Diäthylaribin, das sich nicht weiter äthyliren lässt.

10. Aristolochin $C_{32}H_{22}N_2O_{13}$. *V.* In den reifen Samen von *Aristolochia clematis*, in den Wurzeln von *Arist. rotunda* oder *Arist. longa* (POHL, *B.* 25 [2] 635. Daraus durch Alkohol ausziehbar. — Orangefarbene Nadeln (aus Aether). Bräunt sich bei 215° . Unlöslich in Benzol, Ligroin und CS_2 . Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien.

In der Wurzel von *Aristolochia argentina* fand Hesse (*B.* 29 [2] 38) u. A.:

a. Aristolin $C_{15}H_{28}O_3$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 265° . Schwer löslich in kaltem Ligroin.

b. Aristinsäure $C_{18}H_{13}NO_7$. Grünlichgelbe Blättchen und Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 275° . Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heißem Alkohol. — $K \cdot C_{18}H_{13}NO_7 + 2H_2O$. Rothe Nadeln. — $Ca \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu \cdot \bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ag \cdot \bar{A}$.

Methylester $C_{18}H_{15}NO_7 = C_{18}H_{12}NO_7 \cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 250° .

c. Aristidinsäure $C_{18}H_{13}NO_7$. Grüngelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 230° und zersetzt sich bei 260° .

d. Aristolsäure $C_{15}H_{11}NO_7$ (?). Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: $260-270^{\circ}$.

11. Artarin $C_{21}H_{23}NO_4$. *V.* In der Wurzelrinde von *Xanthoxylon Senegalense D. C.* (Artar-Root, Westküste von Afrika) (GIACOSA, SOAVE, *G.* 19, 315). — *D.* Man erschöpft die zerkernte Rinde mit Alkohol (von 94%), verdunstet den alkoholischen Auszug, übersättigt den Rückstand mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird abdestillirt und der Rückstand mit HCl gefällt. Das Hydrochlorid zerlegt man durch Natron. — Amorph. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 240° . Fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol (von 98%). Reagirt alkalisch. Die Salze sind meist goldgelb. — $C_{21}H_{23}NO_4 \cdot HCl + 4H_2O$. Sehr feine Nadeln, die das Krystallwasser über H_2SO_4 verlieren. Schmelzp.: 194° . 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,514 Thle. wasserfreies Salz. Krystallisirt auch mit 2 und 3 H_2O . — $(C_{21}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 290° . Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Das Nitrat schmilzt bei 212° und ist sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{21}H_{23}NO_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Ziemlich lösliche Krystalle. Schmelzp.: 240° .

12. Alkaloïde in der Quebrachoblancorinde von *Aspidosperma Quebracho Schlecht.* (HESSE, *A.* 211, 251). Die Rinde wird in Santiago als Fiebermittel benutzt. Die Alkaloïde sind darin meist an Gerbsäure gebunden. Aeltere Rinden halten weniger Alkaloïde (0,4%), als jüngere (bis zu 1,4%) (HESSE). Erkennung der Rinde: FRAUDE, *B.* 14, 319.

1. **Aspidospermin** $C_{22}H_{30}N_2O$ (FRAUDE, *B.* 11, 2190; 12, 1560). *D.* Die Rinde (3 Thle.) wird mit 10 Thln. Wasser und 0,1 Thl. Vitriolöl kalt extrahirt, die Lösung mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann mit Soda gefällt. Das in Lösung verbliebene Aspidospermin gewinnt man durch Füllen der Lösung mit Phosphorwolframsäure und Zerlegen des Niederschlages mit Baryt. Man zieht das gefällte Aspidospermin mit starkem Alkohol aus, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, destillirt den meisten Alkohol ab und giebt zum Rückstande Wasser. Das ausgeschiedene Alkaloïd wird wiederholt aus verdünntem Alkohol unkrystallisirt (FR.). — Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug verdunstet und der Rückstand, nach dem Übersättigen mit NH_3 , mit Aether oder $CHCl_3$ extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers

(oder CHCl_3) bleibt ein Gemisch von Basen, das man in wenig kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisiren Aspidospermin und Quebrachin aus, die man in Alkohol löst und mit 1–2 Mol. HCl versetzt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst Quebrachinsalz aus. Oder: Man löst das rohe Basengemisch in verdünnter Essigsäure und versetzt die Lösung, in der Wärme, mit NH_3 , so dass sie noch sauer bleibt. Das gefällte Aspidospermin wird aus Alkohol umkrystallisirt (Hesse). — Spiessige Prismen oder zarte Nadeln. Schmelzpt.: 205–206°. Löslich in 6000 Thln. Wasser von 14°; in 48 Thln. Alkohol (von 99 %) bei 14°; in 106 Thln. absoluten Aethers bei 14°. Leicht löslich in CHCl_3 und Benzol, weniger in Ligroïn. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -100,2^\circ$ (bei $t = 15^\circ$, $p = 2$ in 97 procentigem Alkohol); $-83,6^\circ$ (in CHCl_3 , bei $t = 15$ und $p = 2$); $-61,6^\circ$ (in Wasser und 3 Mol. HCl) (H.). Das Alkaloid und besonders seine Salze schmecken bitter. Verreibt man sehr wenig des Alkaloids mit einigen Tropfen Vitriolöl und bringt einige Körnchen PbO_2 hinzu, so färbt sich die Säure braun und dann kirschroth. Wendet man, statt des Bleisuperoxyds, einen Tropfen Kaliumdichromatlösung an, so entsteht eine braune Zone, die allmählich in Olivengrün übergeht. Beim Kochen von Aspidospermin mit Ueberechorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13–1,14) entsteht eine intensiv rothe Färbung, und die Lösung zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum (Fraude, B. 12, 1559). Aus salzsaurem Platinchlorid fällt Aspidospermin einen blauen Niederschlag. — Sehr schwache Base; die alkoholische Lösung reagirt neutral. Aus der Lösung der Salze kann ein Theil der Base durch Aether oder CHCl_3 ausgezogen werden. Die Salze krystallisiren schwer. — Reaktionen und Nachweis von Aspidospermin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 149. — $3\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{HCl}$. Gleicht dem Sulfat (Fraude). — $(\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Krystallinischer Niederschlag; färbt sich, beim Kochen mit Platinchloridlösung, tiefviolett (Fr.). Blassgelber, amorpher Niederschlag, der $4\text{H}_2\text{O}$ enthält (H.). — $(\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Durchscheinendes Harz; löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (H.). — Das Chromat ist ein gelber Niederschlag, der an der Luft grün wird (Fr.).

2. **Aspidospermatin** $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$. D. Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Aspidospermis und Quebrachins (s. o.) wird verdunstet, der Rückstand in Essigsäure gelöst und die Lösung mit NaHCO_3 gefällt. Das Nitrat versetzt man allmählich mit NH_3 , so lange noch ein flockiger Niederschlag von Aspidosamin erfolgt, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Natron und schüttelt es mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Ligroïn ausgekocht. Hierbei bleibt Hypoquebrachin ungelöst. Das aus dem Ligroïn sich ausscheidende krystallisirte Aspidospermatin trennt man mechanisch von den mit ausgeschiedenen, amorphen Massen, wäscht es mit kaltem Alkohol und krystallisirt es aus Ligroïn um (Hesse, A. 211, 259). — Warzenförmig gruppirte, zarte Nadeln. Schmelzpt.: 162°. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in reinem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 . Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei $t = 15^\circ$, $p = 2$ ist $[\alpha]_D = -72,3^\circ$. Verhält sich gegen HClO_4 wie Aspidospermin, giebt aber, in Alkohol gelöst, mit wenig $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ keine Färbung. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Salze sind amorph. — Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Es giebt mit AuCl_3 und PtCl_4 gelbe, amorphe Niederschläge. — $(\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

3. **Aspidosamin** $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$. D. Das gefällte Aspidosamin (s. oben) wird wiederholt aus essigsaurer Lösung durch NH_3 gefällt und dann mit Ligroïn behandelt (Hesse). — Wird aus saurer Lösung, durch NH_3 , als ein voluminöser, flockiger Niederschlag erhalten, der allmählich krystallinisch (?) wird. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr schwer löslich in Ligroïn, äusserst leicht in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol; bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurück. Schmelzpt.: 100°. Löst sich in Vitriolöl mit bläulicher Farbe, die auf Zusatz von wenig $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dunkelblau wird. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Färbt sich, beim Kochen mit Ueberechorsäurelösung, fuchsinroth. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Wird aus den Salzen durch Aetzkalkalien, NH_3 und Baryt, aber nicht durch NaHCO_3 gefällt. — $(\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Blassgelber, amorpher Niederschlag.

4. **Hypoquebrachin** $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$. D. Das rohe Hypoquebrachin (s. o.) löst man in Essigsäure, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus (Hesse). — Gelber Firniss, der gegen 80° schmilzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 . Die Lösung in Vitriolöl färbt sich bald violett. Verhält sich gegen HClO_4 wie Aspidospermin. Schmeckt bitter. Starke Base; die Salze sind gelb, amorph, löslich in Wasser. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es giebt mit Na_2PtCl_6 einen gelben, amorphen Niederschlag $(\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, der

sich, frisch gefüllt, in kochender Salzsäure mit braunrother Farbe löst; die Lösung scheidet, nach einiger Zeit, einen blauen Niederschlag ab.

5. **Quebrachin** $C_{21}H_{26}N_2O_3$. *D.* Siehe Aspidospermin (S. 783). Das salzsaure Quebrachin krystallisirt man wiederholt aus kochendem Wasser um, zerlegt es durch Soda und löst die freie Base in Alkohol (HESSE, A. 211, 265). — Zarte Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 214—216°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien; leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, in Aether und Ligroin, leicht in $CHCl_3$. Rechtsdrehend; bei $t = 15^\circ$ und $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +62,5^\circ$ (für die Lösung in Alkohol von 97%), und $= +18,6^\circ$ (für $CHCl_3$). Die Lösung in Vitriolöl wird nach einigen Minuten bläulich. Auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ wird dieselbe blau und dann rothbraun. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung gelb gefärbt. Die Lösungen des Quebrachins schmecken intensiv bitter; die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Wird aus den Salzen durch ätzende und kohlen saure Alkalien gefällt. — Die Salze krystallisiren leicht. Reactionen und Nachweis von Quebrachin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 151. — $C_{21}H_{26}N_2O_3 \cdot HCl$. Platte Nadeln oder kleine, sechsseitige Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{26}N_2O_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$. Große Würfel oder kurze Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, schwer in Alkohol. — Oxalat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln; äußerst schwer löslich in kochendem Wasser oder Alkohol. — Tartrat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 \cdot C_4H_6O_6 + 6H_2O$. Atlasglänzende Tafeln und Blättchen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — Citrat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 \cdot C_6H_8O_7$. Warzenförmig gruppirte, kleine Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

6. **Quebrachamin**. *D.* Findet sich, in sehr kleiner Menge, in der alkoholischen Mutterlauge des vom Quebrachin getrennten Aspidospermins (HESSE). — Langgestreckte, atlasglänzende Blätter. Schmelzp.: 142°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$, dunkelviolett. Färbt sich, beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung, gelb und dann gelblich roth. Schmeckt bitter. Reagirt alkalisch. — Das salzsaure Salz ist amorph.

7. **Paytin** $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$. *V.* In der weissen Chinarinde von Payta (HESSE, A. 154, 287; vgl. A. 178, 252), die von einer Aspidosperma-Art herrührt (HESSE, A. 211, 280). — *D.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Soda und Aether behandelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt die saure Flüssigkeit mit NH_3 , bis sie nur schwach sauer reagirt, und fällt mit KJ . Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Soda und Aether behandelt. — Prismen (aus Alkohol). Verliert bei 130° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und $CHCl_3$. Verhält sich gegen Goldchlorid wie Chinamin. Giebt mit $PtCl_4$ einen dunkelgelben Niederschlag, der sich, beim Erwärmen, in Salzsäure mit braunrother Farbe löst; die Lösung wird bald blau und scheidet einen indigoblauen Niederschlag ab. Die Lösung in $HClO_4$ färbt sich, beim Kochen, fuchsinroth. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol und bei $p = 0,45$ (wasserfrei) ist $[\alpha]_D = -49,5^\circ$ (HESSE, A. 196, 272). Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, indifferentes Payton, das in Nadeln und Blättchen sublimirt und sich leicht in Alkohol und Aether löst. — $C_{21}H_{24}N_2O \cdot HCl$. Prismen; löslich bei 15° in 16,6 Thln. Wasser; leicht löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag. — Das HJ -Salz bildet Prismen, die sich erheblich in kaltem Wasser lösen, aber gar nicht in Jodkaliumlösung.

Paytamin $C_{21}H_{24}N_2O$. *V.* Findet sich in kleiner Menge, neben Paytin, in der weissen Rinde von Payta (?) (HESSE, A. 154, 293; B. 10, 2161). Ist ein Umwandlungsprodukt des Paytins (HESSE, A. 211, 280). Wird aus neutraler Lösung nicht durch KJ gefällt (Trennung von Paytin). — Amorph; leicht löslich in Aether. Giebt mit Goldchlorid Purpurfärbung, wie Chinamin. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, kein Payton. Verhält sich gegen $HClO_4$ wie Paytin. Wird durch $PtCl_4$ gefällt. Die Salze sind amorph.

13. **Atherospermin**. *V.* In der Rinde von *Atherosperma moschatum* (ZEYER, J. 1861, 769). — Pulver. Schmeckt bitter. Schmelzp.: 128°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol; löslich in $CHCl_3$.

14. **Atisin** $C_{23}H_{31}NO_3$. *V.* In der Wurzel von *Aconitum heterophyllum* (Indien) (JOWETT, Soc. 69, 1519). — *D.* Man erschöpft die Wurzel durch ein Gemisch aus 1 Vol. Fuselöl

und 3 Vol. Holzgeist und destillirt den Auszug im Wasserbade ab. Der Rückstand wird von einer fettigen Ausscheidung abgessen und dann wiederholt mit Schwefelsäure (von 1%) ausgeschüttelt. Man schüttelt die saure Lösung mit CHCl_3 , engt sie, nach dem Neutralisiren, auf dem Wasserbade ein, übersättigt dann mit Natron und schüttelt wiederholt mit Aether (oder CHCl_3) aus. Der ätherische, mit Wasser gewaschene Auszug wird fraktionirt durch Natron gefällt, wobei zunächst Beimengungen ausgefällt werden. Die späteren Niederschläge neutralisirt man genau mit HCl , engt ein und krystallisirt das ausgeschiedene Hydrochlorid aus Wasser und dann aus Alkohol um (JOWETT). — Wird, aus den Salzen, flockig gefällt. Hinterbleibt, beim Verdunsten der Lösungen, als ein Firniss. Für die alkoholische Lösung ($c = 6,73$; $t = 19^\circ$) ist $[\alpha]_D = -19,6^\circ$. Unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Wasser, leicht in CHCl_3 , Alkohol und Aether. Geht, durch Kochen mit alkoholischem Kali oder mit verd. H_2SO_4 , in Atisinhydrat über. — Nicht giftig.

Salze: JOWETT, *Soc.* 69, 1521. — At.HCl . Lange Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 296° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Für die wässrige Lösung ($c = 1,69$; $t = 19^\circ$) ist $[\alpha]_D = +18,46^\circ$. — $(\text{At.HCl})_2.\text{PtCl}_4$. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 229° (kor.), unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser. — At.HCl.AuCl_3 . Gelbes, amorphes Pulver. — At.HBr . Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt bei 273° (kor.), unter Zersetzung. Für die wässrige Lösung ($c = 0,79$; $t = 15^\circ$) ist $[\alpha]_D = 24,3^\circ$. — At.HJ . Tafeln. Schmilzt bei $279-281^\circ$, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Für die wässrige Lösung ($c = 0,18$; $t = 19^\circ$) ist $[\alpha]_D = +27,4^\circ$. — At.HNO_3 . Hexagonale Tafeln. Schmelzpz.: 252° (kor.). Für die wässrige Lösung ($c = 1,026$; $t = 18^\circ$) ist $[\alpha]_D = +28,3^\circ$.

Atisinhydrat $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Atisin mit alkoholischem Kali oder mit verd. H_2SO_4 (JOWETT, *Soc.* 69, 1525). — Amorph. — Die Salze sind meist amorph. — $(\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_3.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$. Schmilzt bei 236° (kor.). — $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_3.\text{HCl.AuCl}_3$.

15. Atropin.

1. *i*-Atropin, Daturin $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}$ = $\text{CH}_3.\text{N}:\text{C}_6\text{H}_7.\text{C}_2\text{H}_4.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{OH}$. *V.* In *Atropa Belladonna* (GEIGER, *HESSE*, *A.* 5, 43; 6, 44; MEIN, *A.* 6, 67). In den Samen von *Datura Stramonium* (GEIGER, *A.* 7, 272; PLANTA, *A.* 74, 246, 252; LADENBURG, *A.* 206, 279; E. SCHMIDT, *A.* 208, 196). In der Wurzel von *Scopolia japonica* (SCHMIDT, HENSCHKE, *Privatmitth.*). Die jüngeren Wurzeln von *Atropa Belladonna* enthalten überhaupt kein Atropin, sondern Hyoscyamin. Dieses geht, bei der Verarbeitung durch Alkalien, in Atropin über (W. WILL, *B.* 21, 1719). Hyoscyamin geht, durch 6stündiges Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes, in Atropin über (SCHMIDT, *B.* 21, 1829). In den älteren Wurzeln findet sich, neben Hyoscyamin, wenig Atropin (SCHÜTTE, *Privatmitth.*). Die reifen Früchte von *Atropa Belladonna lutea* enthalten nur Atropin (SCHÜTTE). — *B.* Bei längerem Erwärmen von tropensaurem Tropin $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}.\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade (LADENBURG, *A.* 217, 78). Bei 5stündigem Erhitzen auf 110° von Hyoscyamin oder bei mehrstündigem Stehen einer alkoholischen, mit etwas NaOH versetzten Lösung desselben (WILL, *B.* 21, 1723). — *D.* Der Saft der kurz vor dem Blühen gesammelten *Belladonna* wird auf $80-90^\circ$ erwärmt und je 1 l des Filtrates mit 4 g KOH und 30 g CHCl_3 geschüttelt. Man destillirt die Chloroformlösung ab, entzieht dem Rückstande, durch verdünnte Schwefelsäure, das Atropin, fällt die saure Lösung mit K_2CO_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Oder je 30 g des officinellen *Belladonna*extraktes löst man in 100 g Wasser und giebt 2 g KOH und 15 g CHCl_3 hinzu (RABOURDIN, *J.* 1850, 432). — Die getrockneten *Belladonna*blätter werden mit einer einprocentigen Weinsäurelösung ausgekocht, die Lösung eingedampft (bis auf 1 Thl. für je 5 Thle. Blätter) und das Extrakt mit der fünffachen Menge starken Alkohols bei 50° behandelt. Man verdunstet den alkoholischen Auszug zum Syrup, schüttelt den Rückstand mit Aether aus und zerlegt ihn dann durch Kali. Das freie Atropin wird in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit K_2CO_3 zerlegt. — Die trockenen Blätter halten mehr Atropin, als ein gleiches Gewicht Wurzeln (LEFORT, *J.* 1872, 761). Zur Reinigung wird das Atropin aus der sauren Lösung durch K_2CO_3 fraktionirt gefällt und der Niederschlag wiederholt aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (SCHMIDT). Vgl. Hyoscyamin. Um Atropin von beigemengtem Hyoscyamin zu befreien, behandelt man es, in der Kälte, mit sehr verdünnter Alkalilauge, bis zur Konstanz des optischen Drehungsvermögens (WILL, BREDIG, *B.* 21, 2797).

Reaktionen des Atropins: SCHMIDT. — Verdunstet man etwas Atropin mit rauchender Salpetersäure, im Wasserbade, zur Trockne und übergießt den Rückstand mit einem Tropfen einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol, so tritt eine violette

Färbung auf, die bald in Roth übergeht (VITALI, *Fr.* 20, 563). Reaktionen des Atropins: PESCE, *J.* 1880, 935. Beim Versetzen einer alkoholischen Atropinlösung mit einer wässrigen Sublimatlösung entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Kochen roth wird (GERRARD, *Fr.* 24, 601).

Versetzt man eine concentrirte, alkoholische Atropinlösung mit dem 5—6fachen Volumen Wasser, so fällt es zunächst ölig aus, krystallisirt aber nach einigen Stunden in charakteristischen, glänzenden Nadeln (MEIN; Krystallform: LÜDECKE, *A.* 208, 204; FOCK, *B.* 21, 1723). Scheidet sich aus starkem Alkohol amorph ab. Schmelzp.: 115—115,5°. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers; fast in jedem Verhältniss in Alkohol, weniger leicht in Aether; leicht löslich in CHCl_3 und Toluol. Optisch-inaktiv. Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, schwachen Orangeblüthengeruch (GUGLIELMO, *Fr.* 2, 404). Erhitzt man das Gemisch bis zur Bräunung und giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu, so tritt ein an Schleblüthen und Spiraea erinnernder Geruch auf (SCHMIDT). Beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch wird Benzoësäure gebildet (LUDWIG, *J.* 1861, 535). Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, oder beim Erwärmen mit P_2O_5 , Essigsäureanhydrid oder mit Benzoësäureanhydrid auf 85°, oder bei kurzem Behandeln mit kaltem Vitriolöl, Apoatropin $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Beim Stehen mit Vitriolöl entsteht Belladonin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barythydrat oder Salzsäure, zunächst in Tropin und Tropasäure (LOSSEN, *A.* 138, 230). Die Tropasäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ spaltet sich, durch eine weitere Reaktion, in Wasser, Atropasäure $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ und Isatropasäure (LOSSEN; KRAUT, *A.* 128, 280; 133, 87; 148, 236). Beibt Atropin mit rauchender Salzsäure in der Kälte stehen, so wird es langsam zersetzt; es entstehen aber nur Tropin und Tropasäure (KRAUT, *A.* 148, 240). Erhitzt man Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130°, so entstehen Tropin, Tropa-, Atropa- und Isatropasäure (LOSSEN) und bei 180° Tropidin. Durch mehrtägiges Erwärmen mit Barytwasser auf 58° werden Tropin, Tropasäure und nur wenig Atropasäure gebildet (KRAUT). Eine alkoholische Atropinlösung färbt sich auf Zusatz von Cyan roth. Atropin wird durch Gerbsäure gefällt. Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen käsigen, Pikrinsäure einen krystallinischen Niederschlag. Einsäurige Base; die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Atropin ist stark giftig (tödliche Dosis 0,05—0,2 g). Ins Auge gebracht, bewirkt es eine Erweiterung der Pupille. — Das salzsaure Salz krystallisirt nicht (PLANTA). — $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} + 2\text{HgCl}_2$. Blättchen (GERRARD, *Fr.* 24, 601). — Atropin giebt mit PtCl_4 einen pulverigen, sich harzartig zusammenballenden Niederschlag, der in Salzsäure sehr leicht löslich ist. Bei freiwilligem Verdunsten einer verdünnten Lösung scheidet sich das Platinsalz $(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ in monoklinen (LÜDECKE, *A.* 208, 210) Krystallen aus, die, unter Zersetzung, bei 207—208° schmelzen (SCHMIDT). — $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Gelber, öligcr Niederschlag, der nach einiger Zeit in feinen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 136—138° (GADAMER, *Privatmth.*). Glanzlos; schmilzt in siedendem Wasser (LADENBURG). 100 g wässrige Salzsäure (10 ccm Säure vom spec. Gew. = 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,137 g Salz (LADENBURG). Wenig löslich in Wasser (PLANTA). — $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$. Braune, diamantglänzende Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 329). — $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_4$. Bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln und Blätter (JÖRGENSEN). — $(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Glänzende Nadeln (HESSE, *A.* 271, 102; vgl. PLANTA). Inaktiv. Das entwässerte Salz schmilzt bei 180—181°. — Isovalerat $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Krystallkrusten. Schmelzp.: 32°. Aufserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether (CALLMANN, *J.* 1858, 376). — Oxalat $(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Körner (aus absol. Alkohol) (HESSE). Inaktiv. Schmelzp.: 188—188,5° (GADAMER). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Atropinbrechweinstein $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{Sb} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$. Gunmiartig (CLARKE, *B.* 15, 1540).

Rechtsatropin. *B.* Aus Tropin und Rechtstropasäure (LADENBURG, HUNDT, *B.* 22, 2591). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. $[\alpha]_D = +10^\circ$. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 146—147°.

Linksatropin. *B.* Aus Tropin und Linkstropasäure (LADENBURG, HUNDT). — Schmelzp.: 110°. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 146°.

Nitroatropin $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_3(\text{NO}_2)$. *B.* Man trägt (10 g) Atropin bei 0° in ein Gemisch aus (20 ccm) conc. HNO_3 und (20 ccm) Vitriolöl ein und gießt, nach 1 Stunde, auf Eis (EINHORN, FISCHER, *B.* 25, 1390). — $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{HCl}$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, CHCl_3 und Eisessig.

Aethylatropin $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_3 = \text{C}_{17}\text{H}_{23}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_3$. *B.* Das jodwasserstoffsäure Salz entsteht beim Erhitzen von Atropin mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Alkohol auf 100° (LOSSEN, *A.* 138, 239). — Die freie Base, aus dem HJ-Salze durch Ag_2O abgeschieden, ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup. Beim Erhitzen mit Aethyljodid liefert sie Aethyltropin. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Orangefarbene Blättchen (aus kochendem Wasser); in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_3 \cdot \text{HJ}$. Krystallinisch.

Benzoylatropin $C_{24}H_{27}NO_4 = C_{17}H_{22}NO_3 \cdot C_7H_6O$ (SCHMIDT, *Privatmitth.*). — $(C_{24}H_{27}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Schmilzt bei 215°, unter Zersetzung. — $C_{24}H_{27}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (bei 100°). Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 135°.

Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Atropin mit Salpetersäure (PESCI, *G.* 11, 538; 12, 60). Man trägt Atropin- oder Hyoscyamin-Sulfat in kaltes Vitriolöl ein und gießt sofort in Wasser; bei kurzem Erwärmen auf 85° von Atropin oder Hyoscyamin mit P_2O_5 , Essigsäureanhydrid oder Benzoësäureanhydrid (HESSE, *A.* 277, 292). — Prismen. Schmelzp.: 60–62°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Ligroin und Fuselöl, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Geht, bei wiederholtem Eindampfen mit HCl oder beim Erhitzen, für sich, auf 120–130°, in Belladonin $C_{17}H_{21}NO_2$ über. Dieselbe Verwandlung erfolgt auch beim Kochen mit Kalilauge oder Alkohol. Conc. HCl erzeugt bei 140° Bellatropin. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130°, in Tropin, Isatropasäure und Atropasäure, und mit Barytwasser bei 100° in Tropin und Atropasäure. Wird von nascerendem Wasserstoff zu Hydroapoatropin reducirt. — Erweitert nicht die Pupille. — $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 237–239° (SCHMIDT, *Privatmitth.*). — $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Feine, gelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 110–112°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HBr$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 230–231°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$. Perlmutterglänzende, mikroskopische Blättchen (PESCI).

Bellatropin $C_8H_{15}NO_2$. *B.* Bei 16stündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. Apoatropin mit 8 Thln. rauch. HCl (HESSE, *A.* 277, 297). — Prismen (aus $CHCl_3$). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Wasser. — $(C_8H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 212°. — $C_8H_{15}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 163°.

Hydroapoatropin $C_{17}H_{25}NO_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_8H_{14}NO$. *B.* Beim Behandeln von Apoatropin mit nascerendem Wasserstoff (PESCI, *G.* 11, 547). — Oelig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf 100°, in Hydroatropinsäure und Nitropin. Wird, von $KMnO_4$ zu Homohydroapoatropin $C_{16}H_{21}NO_2$ oxydirt. Bildet mit $HgCl_2$ eine krystallisirte Verbindung.

Homohydroapoatropin $C_{16}H_{21}NO_2 = \left. \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} CH \cdot CO \cdot C_7H_{12}NO$. *D.* Eine 40° warme Lösung von 10 g neutralem Hydroapoatropinsulfat versetzt man allmählich mit einer concentrirten Chamäleonlösung (mit 11,5 g $KMnO_4$). Die Lösung wird durch Zusatz von H_2SO_4 stets neutral gehalten. Man filtrirt, concentrirt das Filtrat, übersättigt mit Kalk und schüttelt mit Aether aus (PESCI, *G.* 12, 287). — Schweres Oel. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt sehr bitter. Färbt sich nicht mit Vitriolöl. Kocht man die Base mit 10 Volumen rauchender Salpetersäure auf, verdunstet die Lösung zur Trockne und fügt zum Rückstande alkoholische Kalilauge, so entsteht eine intensiv blutrothe Färbung. Absorbirt CO_2 aus der Luft. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Hydratropasäure und Tropigenin. $C_{16}H_{21}NO_2 + H_2O = C_9H_{10}O_2 + C_7H_{13}NO$. — $(C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PdCl_2 \cdot Röhlichgelbe$, durchsichtige Tafeln. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — $(C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 100–110°). Gelbe Oktaeder. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Täfelchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2 \cdot H_2SO_4 + xH_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2 \cdot CO_2$. Wird durch Einleiten von CO_2 in eine alkoholische Lösung der Base bereitet. Warzen; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether.

Tropin, n-Methyltropolin $C_8H_{15}NO = CH \begin{cases} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ | & & | \\ CH(OH) \cdot CH_2 & \text{---} & \dot{C}H \\ | & & | \\ CH_2 & \text{---} & N(CH_3) \end{cases}$. *B.* Entsteht,

neben Tropasäure, bei der Zerlegung des Atropins (KRAUT, *A.* 121, 281; 133, 87) oder Hyoscyamins (LADENBURG, *A.* 206, 292) durch Baryt oder Salzsäure. Wendet man gesättigte Barytlösung zur Spaltung des Atropins an, so bleibt, nach dem Entfernen des Baryts durch CO_2 , atropasäures Tropin in Lösung, das man durch HCl zerlegt. Die saure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann verdunstet, die gebundene Salzsäure durch Ag_2O und das gelöste Silber durch H_2S entfernt. — Tafeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 61,2° (K.); 63° (SCHMIDT, *A.* 208, 214). Siedep.: 229° (LADENBURG, *B.* 13, 608), 233° (kor.) (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 942). Spec. Gew. = 1,0392 bei 76°/4°; Molekularrefraktion = 64,62° (EYKMAN, *B.* 25, 3073). Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; bleibt, beim Verdunsten aus diesen Lösungen, ölig zurück. Liefert, beim Glühen mit (Barythydrat oder) Natronkalk, wesentlich Methylamin, Wasserstoff und Tropiliden

(LADENBURG, A. 217, 115). $C_8H_{15}NO = CH_3.NH_2 + C_7H_8 + H_2O$. Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° , in Tropidin $C_8H_{13}N$ über. Bei längerem Kochen mit Natrium und Fuselöl, entsteht Pseudotropin. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht bei 140° Tropiniodid $C_8H_{15}NJ_2$ und bei 150° nur Tropidin. Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Tropigenin; durch zu viel $KMnO_4$ werden CO_2 , NH_3 und Oxalsäure gebildet (MERLING, A. 216, 341). Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Tropinon C_8H_9NO , mit CrO_3 (+ H_2SO_4) Tropinsäure $C_8H_{11}N(CO_2H)_2$, mit Salpetersäure: Nitrotropein und Oxalsäure. H_2O_2 erzeugt Oxytropin $C_8H_{15}NO_2$. $HClO$ erzeugt einen Körper $C_7H_6Cl_5NO$. — $C_8H_{15}NO.HCl$ (PFEIFFER, A. 128, 279). — $C_8H_{15}NO.HCl.6HgCl_2$. Schmilzt, unter Schwärzung, bei 246° (LADENBURG, B. 24, 1631). — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. GroÙe, orangerothe bis cochenillerothe, monokline (MILCH, B. 24, 1629) Tafeln oder Säulen (BODEWIG, A. 206, 296). Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt, unter Zersetzung, bei $198-200^\circ$ (SCHMIDT). — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. GroÙe, trikline (JANDER, B. 24, 1631), gelbe Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei $210-212^\circ$ (SCH.), bei 202° (LADENBURG, B. 24, 1630). — Pikrat $C_8H_{15}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber Niederschlag, der aus kochendem Wasser in gelben Nadeln krystallisirt (K.).

Allozimmtsaures Tropin $C_8H_{15}NO.C_9H_8O_2$. Schmelzpunkt: 138° (LIEBERMANN, B. 24, 1107).

Körper $C_7H_6Cl_5NO$. B. Man lässt eine wässrige Lösung von (7,5 g) Tropin ein bis zwei Tage mit wässriger $HClO$ im Dunkeln stehen (EINHORN, L. FISCHER, B. 25, 1393). — GroÙe, prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 111° . Sublimirbar. Beim Kochen mit Alkohol oder verd. HCl entsteht ein Körper $C_7H_7Cl_4NO$ (s. u.).

Körper $C_7H_7Cl_4NO$. B. Beim Kochen des Körpers $C_7H_6Cl_5NO$ (s. o.) mit absol. Alkohol oder HCl (EINHORN, FISCHER, B. 25, 1393). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 108° . — Das Hydrochlorid schmilzt bei 162° .

α -Tropin. B. Man lässt (1 Mol.) Benzoylhydrotropein mit der theoretischen Menge H_2O_2 -Lösung (von $3/10$) und Platinschwamm 2 Tage lang stehen (LADENBURG, B. 26, 1063). Man kocht die Lösung mehrere Stunden lang mit (festem) Kali und schüttelt dann mit $CHCl_3$ aus. — Syrup. — $C_8H_{15}NO.HCl.6HgCl_2$. Schwer lösliche Würfel. Schmelzp.: 210° . — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 180° . Schwer löslich.

β -Tropin. B. Bei der Spaltung des Atropamins (HESSE, A. 271, 121). — Gleich ganz dem Tropin, nur ist es leichter flüchtig als Tropin. — Das Platindoppelsalz schmilzt bei 187° .

Metatropin. B. Beim Schütteln von Hydrotropiniodid mit Silberoxyd und Wasser (LADENBURG, A. 217, 126). — Erstarrt nicht bei -30° . Siedep.: $237-239^\circ$. — $C_8H_{15}NO.HCl$. Tafeln.

Methyltropin $C_9H_{17}NO$. α -Methyltropin $(CH_3)_2.N.CH_2.CH \begin{matrix} \langle CH_2 - CH \\ CH(OH).CH_2 \rangle \end{matrix} CH (?)$.

B. Tropin verbindet sich lebhaft mit Methyljodid zu Tropinmethyljodid (MERLING, A. 216, 330; LADENBURG, A. 217, 129). — Das Jodid $C_8H_{15}NO.CH_3J$ krystallisirt (aus mäÙig verdünntem) Weingeist in kleinen, glänzenden Würfeln. Nicht sehr löslich in Wasser. Bleibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° unverändert. Die aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene Base (Tropinmethylat) reagirt stark alkalisch und liefert bei der Destillation Methyltropin und etwas Dimethylamin. — $(C_8H_{15}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in orangefelben Prismen.

Das bei der Destillation von Tropinmethylat $C_8H_{15}NO.CH_3(OH)$ entstehende α -Methyltropin ist ein dickflüssiges, bei 243° siedendes Oel, das stark alkalisch reagirt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Spaltet, beim Erhitzen mit Salzsäure, Methylchlorid ab (LADENBURG, B. 14, 2405). — Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in rothgelben Prismen. Formel: $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (LADENBURG). — $C_9H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Oel, bald zu Prismen erstarrend (L.).

β -Methyltropin $CH_2 \begin{matrix} \langle CH_2 - CH_2 \\ CH : CH \rangle \end{matrix} CH.CH(OH).N(CH_3)_2$. B. Beim Schütteln von Tropilen $C_7H_{10}O$ mit einer wässrigen Dimethylaminlösung (LADENBURG, B. 14, 2404). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung (?) bei $198-205^\circ$. Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure, in höherer Temperatur, ziemlich glatt in Tropilen und Dimethylamin. — Das Platindoppelsalz ist ungemein löslich und schwer krystallisirbar. — $C_9H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der bald zu Prismen erstarrt.

γ -Methyltropin. B. Entsteht, in kleiner Menge, bei der Destillation von Dimethyltropin (MERLING, B. 15, 288). — Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dimethyltropin $C_{10}H_{21}NO_2 = C_6H_8(CH_3)_2O.N(CH_3)_3.OH$. α -Methyltropin $C_8H_8(CH_3)O.N(CH_3)_2$ verbindet sich explosionsartig mit Methyljodid (MERLING; LADENBURG). — Das gebildete Jodid $C_9H_{17}NO.CH_3J$ bildet, an feuchter Luft zerfließliche, Nadeln. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem, absolutem Alkohol; unlöslich in Aether. Es liefert bei der Destillation mit Kali: Trimethylamin und Tropiliden C_7H_8 . Die aus diesem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene, freie Base reagiert stark alkalisch und liefert bei der Destillation Trimethylamin und Tropiliden C_7H_8 , wenig Tropilen $C_7H_{10}O$ und wenig γ -Methyltropin (M.). — $(C_9H_{17}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangefelbe Krystalle (aus verdünntem Weingeist). Bräunt sich, unter Zersetzung, bei 100–110°.

Aethyltropin $C_{10}H_{19}NO = C_8H_{14}(C_2H_5)NO$. *B.* Das HJ-Salz bildet sich beim Erhitzen von Tropin (KRAUT) oder Aethyltropin (LOSSEN) mit C_2H_5J . — Die freie Base, aus dem Hydrojodid durch Ag_2O abgeschieden, ist eine stark alkalische, braune, amorphe Masse, die an der Luft CO_2 anzieht. Sie löst sich in absolutem Weingeist, aber nicht in Aether. Beim Erhitzen mit C_2H_5J giebt sie wieder dasselbe Aethyltropinjodid. — $(C_{10}H_{19}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver, aus der wässrigen Lösung durch Alkohol fällbar (K.). — $C_{10}H_{20}NO.J$. Krystalle.

Oxytropin $C_8H_{15}NO_2 = C_7H_{12}NO.CH_2.OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Thl.) Tropin mit (15 Thln.) käuflischem H_2O_2 (MERLING, *B.* 25, 3124). — $(C_8H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Leicht lösliche, orangefelbe Tafeln.

Tropeine. Als Tropeine bezeichnet LADENBURG die dem Atropin analogen Verbindungen, welche durch wiederholtes Abdampfen eines Gemenges von Tropin und Säuren mit verdünnter Salzsäure entstehen (*A.* 217, 82).

Nitrotropein $C_8H_{14}N_2O_3 = NO_3.C_8H_{14}N$. *D.* Man erwärmt 2 g Tropin mit 12 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) mit dem Wasserbade, übersättigt, nach beendeter Reaktion, mit K_2CO_3 und schüttelt mit Aether aus (LADENBURG, *B.* 15, 1025). — Oel, das im Exsiccator allmählich krystallisirt. Destillirt unter geringer Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und krystallisirt daraus nicht wieder aus. Liefert, beim Kochen mit Kali, Salpeter. — $(C_8H_{14}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. — $C_8H_{14}N_2O_3.HJ$. Prismen.

Uretropin $C_{15}H_{20}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.C_8H_{14}N$. *B.* Beim Erwärmen von 4 g Tropin, gelöst in 20 cem Benzol, mit 3,5 g Phenylcarbonimid (PETIT, POŁONOWSKY, *Bl.* [3] 9, 1017). — Durchsichtige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Benzoyltropein $C_{15}H_{19}NO_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Abdampfen von Tropin mit Benzoesäure und verdünnter Salzsäure (LADENBURG, *A.* 217, 96). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 58°. Verliert über Schwefelsäure $1\frac{1}{2}H_2O$ und schmilzt dann bei 37°. Krystallisirt aus der entwässerten, ätherischen Lösung in bei 41–42° schmelzenden Krystallen, die beim Erhitzen sich unzersetzt verflüchtigen und ein Sublimat von wasserfreiem Benzoyltropein liefern. Nicht sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Starke Base; die Salze sind, bis auf das Nitrat, meist leicht löslich. — $(C_{15}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, rhombische Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{19}NO_2.HNO_3$. Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{19}NO_2.C_6H_5(NO_2)_3O$. Hochgelbe, spitze, rhombische Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Phenylacetropein $C_{16}H_{21}NO_2 = C_8H_{14}(C_6H_5O)NO$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von phenyllessigsaurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade (LADENBURG, *A.* 217, 98). — Oel. — $(C_{16}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Würfel (aus salzsäurehaltigem Wasser). — $C_{16}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Schwer löslich in Wasser und daraus in gelben, glanzlosen Blättchen krystallisirend. — $C_{16}H_{21}NO_2.HBr$. Krystalle; äußerst leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2.H_2SO_4$. Derbe Krystalle.

Cinnamyltropein $C_{17}H_{21}NO_2$. *B.* Aus zimmtsäurem Tropin und Salzsäure; entsteht auch in geringer Menge aus phenylmilchsäurem Tropin und HCl (LADENBURG). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Wasser. Starkes Gift; wirkt aber nicht mydriatisch. — $(C_{17}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Allmählich erstarrendes Oel. Glänzende mikroskopische Tafeln (aus heißem Wasser). — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Sofort erstarrender, öligler Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Atropyltropein $C_{17}H_{21}NO_2$. *B.* Aus Atropasäure, Tropin und HCl (LADENBURG). — Oel. — $C_{17}H_{21}HO_2.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der sich bald in kleine Nadeln umwandelt.

Salicyltropein $C_{15}H_{19}NO_3$. *B.* Durch wiederholtes Abdampfen von salicylsaurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure (LADENBURG, *A.* 217, 89). — Seideglänzende Blättchen.

Schmelzp.: 58–60°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Starke Base. Schwaches Gift. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättchen oder Prismen, die in Wasser nicht leicht löslich sind. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in heißem Wasser. — $C_{15}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3$. Blätter (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser.

m-Oxybenzoyltropein $C_{15}H_{19}NO_3$. *B.* Aus Tropin, m-Oxybenzoesäure und verd. Salzsäure (LADENBURG, A. 217, 91). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 226°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. — $C_{15}H_{19}NO_3.HCl$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — $(C_{15}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Krystalle.

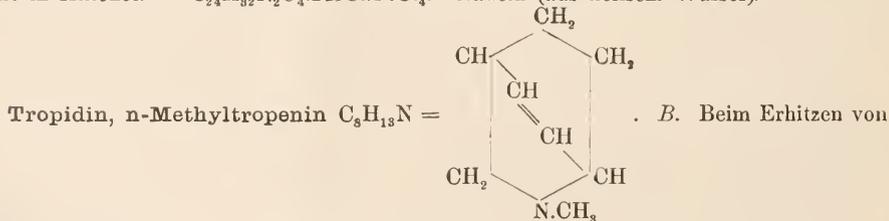
p-Oxybenzoyltropein $C_{15}H_{19}NO_3 + 2H_2O$. *B.* Aus p-Oxybenzoesäure, Tropin und HCl (LADENBURG). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 227°. Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in kalter Natronlauge, aber nicht in NH_3 . — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{19}NO_3.HNO_3$. Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{19}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Oxytoluylatropein, Homoatropin, Phenylglykolyltropein $C_{16}H_{21}NO_3$. *B.* Bei 2–3tägigem, wiederholtem Abdampfen von mandelsaurem Tropin mit verdünnter HCl (1 Thl. rauchende Salzsäure, 40 Thel. H_2O) (LADENBURG, A. 217, 82). Man zerlegt den erhaltenen Rückstand durch K_2CO_3 und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter HBr neutralisirt und die Lösung im Vakuum verdunstet. — Glashelle Prismen (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 95,5 bis 98,5°. Nicht leicht löslich in Wasser. Zerfließlich. Weniger giftig als Atropin; bewirkt aber ebenso leicht eine Erweiterung der Pupille wie Atropin, und ist die Wirkung eine rascher vorübergehende. — $C_{16}H_{21}NO_3.HCl.AuCl_3$. Schwer lösliche Prismen. — $C_{16}H_{21}NO_3.HBr$. Warzen, aus rhombischen Tafeln bestehend. Mäsig löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{16}H_{21}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, glänzende Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser.

Atrolaktyltropein, Pseudoatropin $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}(C_9H_9O_2)NO$. *B.* Bei acht-tägigem, wiederholtem Abdampfen von atrolaktinsäurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure (1:400) (LADENBURG, A. 217, 87). — *D.* Wie bei Homoatropin. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 119–120°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wirkt auf das Auge ganz wie Atropin. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 112–114°.

Benziltropein $C_{22}H_{25}NO_3 = (C_8H_5)_2C(OH).CO.C_6H_4NO$. *B.* Aus Benzilsäure und Tropin (PETIT, POLONOWSKY, *Bt.* [3] 9, 1016). — Prismen.

Phtalyltropein $C_{24}H_{32}N_2O_4$. *B.* Aus Tropin, Phtalsäure und HCl (LADENBURG, A. 217, 102). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 70°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{24}H_{32}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Nadeln (aus heißem Wasser).



Atropin oder Tropin mit rauch. Salzsäure und Essigsäure auf 180° oder von Tropin mit Schwefelsäure (LADENBURG, A. 217, 117). $C_8H_{15}NO = C_8H_{13}N + H_2O$. Beim Erhitzen einer eisessigsäuren Lösung von Pseudotropin mit Vitriolöl (LIEBERMANN, LIMBACH, B. 25, 929; WILLSTÄTTER, B. 29, 942). Bei 8stündigem Erhitzen von Anhydroecgonin mit konc. Salzsäure auf 280° (EINHORN, B. 23, 1339). — *D.* Man versetzt die Lösung von 25 g Tropin in 12 g Eisessig, unter Abkühlen, mit 46 g H_2SO_4 und erhitzt das Gemisch 6–8 Stunden lang auf 165°. Man löst das Produkt in der 4fachen Menge Wasser, setzt Natronlauge (50 g NaOH, 80 g H_2O) hinzu und schüttelt mit alkoholfreiem Aether aus. Die ätherische Lösung wird über KOH entwässert und dann destillirt. — Flüssig. — Siedep.: 162–163° (kor.) (W.). Spec. Gew. = 0,9665 bei 0°/4°. Spec. Gew. = 0,9467 bei 19°/4°; Molekularrefraktion = 61,73° (EYKMAN, B. 25, 3073). Riecht betäubend nach Coniin. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Reagirt

stark alkalisch. H_2O_2 erzeugt Oxytropidin $C_8H_{13}NO$. $KMnO_4$ erzeugt, in alkalischer Lösung, Dihydroxytropidin $C_8H_{13}NO_2$. Liefert, mit wässriger, unterchloriger Säure, eine Verbindung $C_8H_{15}NCl_2O_2$, die (aus Alkohol) in Prismen krystallisiert und bei 138° schmilzt (EINHORN, B. 23, 2889). Mit HBr entstehen 2 Verbindungen $C_8H_{13}BrN.HBr$. Das bromwasserstoffsäure Salz liefert, beim Erhitzen mit Brom auf $170-180^\circ$, Aethylenbromid und Methylidibrompyridin. $C_8H_{13}N + 8Br = C_2H_4.Br_2 + C_6H_6Br_2N + 4HBr$. Mit überschüssigem Brom entsteht hierbei Dibrompyridin. — $(C_8H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Große, gelbrothe, monokline oder trimetrische (ARZRUH, B. 23, 1341) Krystalle. Schmilzt, bei 225° , unter Zersetzung. — $C_8H_{13}N.HCl.AuCl_4$. Krystalle (aus heissem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_{13}N.HJ.J_2$. Braune Prismen. Schmelzpz.: $92-93^\circ$. — Pikrat $C_8H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisiert aus siedendem Wasser in gelben, glänzenden Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

α -Methyltropidin $C_9H_{15}N$. a. **α -Methyltropidin, Dimethyl- $\Delta^{3,5}$ -Dihydrobenzylamin** $(CH_2)_2N.CH_2.CH \begin{matrix} \langle CH_2:CH \\ CH:CH \rangle CH \end{matrix}$. Tropidin verbindet sich leicht mit CH_3J (LADENBURG, A. 217, 135). — Die Verbindung $C_8H_{13}N.CH_3J$ bildet würfelähnliche Krystalle. Bei der Destillation dieser Verbindung mit Kali werden Tropilen $C_7H_{10}O$, ein bei $202-207^\circ$ siedendes Oel (C_8H_8O ?), Dimethylamin, Methyltropin und Methyltropidin gebildet. Die aus dem Jodid $C_8H_{13}N.CH_3J$ durch Ag_2O abgeschiedene Base ist ein Syrup, der selbst im Vakuum nicht unzersetzt destilliert. Bei der Destillation derselben mit Wasserdämpfen entsteht α -Methyltropidin (MERLING, B. 24, 3118; vgl. ROTH, B. 17, 158). — Oel. Spec. Gew. = 0,9064 bei $19^\circ/4^\circ$; Molekularrefraktion = $73,23^\circ$ (EYKMAN, B. 25, 3072). Mit Aetherdämpfen flüchtig. Löslich in Aether und weit löslicher in $CHCl_3$. Geht bei 200° in β -Methyltropidin über. Nimmt direkt 1 Mol. HCl auf, unter Bildung von Hydrochlor- α -Methyltropidin $C_9H_{16}ClN$. H_2O_2 erzeugt Oxymethyltropidin $C_9H_{15}NO$. — $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus orangegelben, kleinen Prismen bestehend. Schmilzt, unter Zersetzung, bei $173-174^\circ$. — $C_9H_{15}N.HCl.AuCl_4$. Krystallinischer, goldgelber Niederschlag.

Jodmethylat $C_9H_{15}N.CH_3J$. Feine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 162° (MERLING, B. 24, 3118). Schwer löslich in kaltem Wasser und Holzgeist. Die freie Base zerfällt, beim Kochen, in Tropiliden, Trimethylamin und Wasser.

b. **β -Methyltropidin** $(CH_2)_2N.CH:C \begin{matrix} \langle CH_2:CH_2 \\ CH:CH \rangle CH_2 \end{matrix}$. B. Man erhitzt α -Methyltropidin auf $190-200^\circ$ (MERLING, B. 24, 3123). — Oel. Siedet, unter Zersetzung, bei $204-205^\circ$. Spec. Gew. = 0,922 bei 15° . Spec. Gew. = 0,9291 bei $15,2^\circ/4^\circ$; Molekularrefraktion = 75,79 (EYKMAN, B. 25, 3072). Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen Tropilen $C_7H_{10}O$ und Dimethylamin. — $(C_9H_{15}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, glasglänzende Krystalle.

Jodmethylat $C_9H_{15}N.CH_3J$. Krystallpulver (MERLING).

Hydrochlor- α -Methyltropidin $C_9H_{16}ClN = (CH_2)_2N.CH_2.CH \begin{matrix} \langle CH_2:CH_2 \\ CH:CH \rangle CHCl \end{matrix}$. B.

Bei mehrtägigem Stehen von α -Methyltropidinhydrochlorid mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure (MERLING, B. 24, 3119). — Oel. Geht, beim Stehen allmählich, rasch bei 100° , in Tropidinchloromethylat über. — $C_9H_{16}ClN.HCl.AuCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethyltropidin. Das Jodür $C_8H_{13}N.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Tropidin mit Aethyljodid auf 100° (LADENBURG, A. 217, 122). — $C_8H_{13}N.C_2H_5Cl.AuCl_4$. Gelber Niederschlag; krystallisiert (aus heissem Wasser) in feinen, gelben Nadeln.

Tropidinhydrobromid $C_8H_{14}BrN$. Bei eintägigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Tropidin mit 4 Thln. Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt ist, entstehen 2 Salze $C_8H_{14}BrN.HBr$, von verschiedener Löslichkeit in Alkohol (EINHORN, B. 23, 2890).

a. **α -Verbindung**. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von HBr auf Tropidin. Entsteht auch bei 70stündigem Erhitzen auf 100° von Tropin mit HBr (gelöst in Eisessig). — $C_8H_{14}BrN.HBr$. Schmelzpz.: $219-220^\circ$. In Alkohol schwerer löslich als das β -Salz.

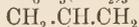
b. **β -Verbindung**. Stark riechendes Oel. — $C_8H_{14}BrN.HBr + H_2O$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: $113-114^\circ$.

Tropidindibromid $C_8H_{13}Br_2N$. B. Aus Tropidin, gelöst in Eisessig, und Brom (EINHORN, B. 23, 2893). — Glänzende Blättchen. Schmelzpz.: $66-67,5^\circ$.

Tropiniodid $C_8H_{15}NJ_2$. D. Durch Erhitzen von je 4 g Tropin mit 14 g rauchender Jodwasserstoffsäure und 1 g Phosphor auf 140° (LADENBURG, A. 217, 123). — Glänzende Prismen (aus heissem Wasser). Fängt bei 115° zu schmelzen an. Schwer löslich in

kaltm Wasser, ziemlich leicht in heißem. Tauscht mit AgCl nur ein Atom Jod gegen Chlor aus, beim Kochen mit AgNO₃ werden aber beide Jodatome eliminirt, und es entsteht ein Salz der Base C₈H₁₇NO (s. unten). Beim Schütteln mit Kali entsteht ein nicht unzerstet siedendes Oel; beim Behandeln mit Ag₂O Metatropin (S. 786). Wird von Zinkstaub und Salzsäure zu Hydrotropidin C₈H₁₅N reducirt. — (C₈H₁₅NJ.Cl)₂.PtCl₄. Kleine, granatrothe Krystalle (aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser); schwer löslich in Wasser.

Base C₈H₁₇NO. *D.* Durch Behandeln von Tropiniodid mit überschüssigem Silbernitrat, in der Wärme (LADENBURG). — (C₈H₁₇NCl)₂.PtCl₄. Ungemein löslich in Wasser; unlöslich in Aetheralkohol. — Pikrat C₈H₁₇NO.2C₆H₅(NO₂)₃O. Prismen.



Norhydrotropidin, Tropanin C₇H₁₃N = $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von

salzsaurem Hydrotropidin im Salzsäurestrome (LADENBURG, *B.* 20, 1649). C₈H₁₅N + HCl = C₇H₁₃N + CH₃Cl. Man destillirt das Produkt mit Kalilauge, säuert das Destillat mit HCl an, schüttelt mit Aether aus, konzentriert dann und erwärmt mit NaNO₂. Das gebildete Nitrosoderivat wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand im Salzsäurestrome erhitzt. Aus Tropin, wie das Granatonin (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 484, 489). — Krystallinisch. Siedet bei etwa 161°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird, durch Natrium und Alkohol oder durch Sn + HCl, nicht verändert. Beim Glühen des Hydrochlorids mit Zinkstaub wird α -Aethylpyridin C₇H₉N gebildet. — Das Hydrochlorid zersetzt sich bei 280–285°, ohne zu schmelzen (C., S.). — (C₇H₁₃N.HCl)₂.PtCl₄. Goldglänzende Prismen. Verkohlt oberhalb 225°, ohne zu schmelzen.

Nitrosoderivat C₇H₁₂N₂O = C₇H₁₃N.NO. *B.* Siehe Norhydrotropidin (LADENBURG, *B.* 20, 1649). — Große Würfel (aus Aether). Schmelzpt.: 116–117° (L.); 139° (CIAMICIAN, SILBER). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Benzol und in konc. HCl, weniger in Aether.

Hydrotropidin, n-Methyltropanin C₈H₁₅N = CH₃N.C₅H₈ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right.$. *B.* Beim Ein-

tragen von Tropidiniodid C₈H₁₅NJ₂ in ein Gemisch von Zinkstaub und Salzsäure (LADENBURG, *B.* 16, 1408). Man destillirt die erhaltene Lösung mit überschüssigem Natron, entwässert die ersten Theile des Destillates über trockenem Aetzkali und rektificirt. Man behandelt bromwasserstoffsaures α -Tropidinhydrobromid mit Zink und verd. H₂SO₄ (MERLING, *B.* 25, 3124). — Schwach nach Tropidin riechende Flüssigkeit. Siedep.: 167 bis 169°, spec. Gew. = 0,9366 bei 0°; = 0,9259 bei 15°. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser und noch viel weniger in warmem. H₂O₂ erzeugt Oxyhydrotropidin. Das Hydrochlorid zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, in HCl und Norhydrotropin C₇H₁₃N. Starke Base. — C₈H₁₅N.HCl. Zerfliessliche Krystalle. — (C₈H₁₅N.HCl)₂.PtCl₄. Orangegelbe, monokline (LAWER, *B.* 20, 1648) Tafeln. Mäßig löslich in Wasser.

Oxyhydrotropidin C₈H₁₅NO = C₇H₁₃N.CH₂.OH. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Thl.) Hydrotropidin mit (15 Thln.) käuflichem H₂O₂ (MERLING, *B.* 25, 3124). — (C₈H₁₅NO.HCl)₂.PtCl₄. Leicht lösliche, orangegelbe, glänzende Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 228°.

Nortropinon C₇H₁₁NO = CH $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 - \text{NH} \end{array} \right.$. *B.* Bei der Oxydation von 20 g

Normal- oder Pseudotropigeninsalz (C₇H₁₃NO)₂CO₃ durch 9 g CrO₃, bei 55–65° (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1581, 1638). Man übersättigt mit Alkali, schüttelt 10–12 mal mit je 11 Aether aus und fällt die über KOH entwässerte ätherische Lösung durch CO₂. — Lange, dünne, zerfliessliche Nadeln und Blättchen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpt.: 69–70°. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Aether, äußerst leicht in Wasser, Alkohol und Benzol. — Starke Base. — C₇H₁₁NO.HCl. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 201° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird, von Natrium und Alkohol, zu Pseudotropigenin C₇H₁₃NO reducirt. — (C₇H₁₁NO.HCl)₂.PtCl₄. Orangerothe, glänzende Prismen (aus heißem Wasser). Zersetzt sich oberhalb 200°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser. — C₇H₁₁NO.HCl.AuCl₃. Goldgelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — (C₇H₁₁NO)₂CO₃. Krystallpulver, erhalten durch Einleiten von CO₂ in die Lösung von Nortropinon in wasserfreiem Aether. Schmilzt, unter Abgabe von CO₂, bei 110–111°.

Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_7H_{11}NO \cdot C_6H_5N_3O_7$. Hellgelbe, feine Prismen. Schmelzp.: 159—160°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitrosotropinon $C_7H_{10}N_2O_2 = C_7H_{10}NO \cdot NO$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 121° (W., B. 29, 1583). Sehr leicht löslich in heissem Wasser und in heissem Alkohol.

Nortropinonoxim $C_7H_{13}N_2O = C_7H_{11}N:N.OH$. Mikroskopische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 181—182° (W., B. 29, 1584). Aeuferst leicht löslich in heissem Wasser, sehr schwer in Aether und Benzol.

Benzoylderivat $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_7H_{11}N:N.O \cdot C_7H_5O$. B. Aus Benzoylnortropinon (dargestellt aus Nortropinon, Benzoylchlorid und Natronlauge) und NH_3O , in alkalischer Lösung (WILLSTÄTTER, B. 29, 1584). — Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol.

Tropinon, n-Methyltropinon $C_8H_{13}NO = \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad \dot{N}(CH_3) \end{array}$. B. Beim Eintragen,

während 4 Stunden, von 12 g CrO_3 , gelöst in 12 g Wasser + 60 g Eisessig, in die auf 65° erwärmte Lösung von 25 g Tropin in 50 g Eisessig (WILLSTÄTTER, B. 29, 396; CIAMICIAN, SILBER, B. 29, 490). Man erwärmt einige Zeit auf 100°, übersättigt mit Natronlauge und schüttelt 6 mal mit (je $\frac{1}{2}$ l) Aether aus. Zur Reinigung wird das Pikrat dargestellt. Bei der Oxydation von Pseudotropin mit Chromsäure (WILLSTÄTTER, B. 29, 947). — Lange Spiefse (aus Ligroin). Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 219—220° bei 714 mm; 224—225° (kor). Flüchtig. Ungemein leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w., am schwersten in Ligroin. Reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung (Unterschied von Tropin). Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 , Tropinsäure. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Pseudotropin. Aus trockenem Tropinonhydrobromid und Brom entsteht Tetrabromtropinon. Starke Base. — $C_8H_{13}NO \cdot HCl$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 188—189° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_8H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangerothe Prismen. Schmilzt bei 191—192° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_8H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schwefelgelber, flockiger Niederschlag; mikroskopische Prismen (aus verd. HCl). Schmilzt bei 163° unter Zersetzung (C., S.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_8H_{13}NO \cdot C_6H_5N_3O_7$. Glänzende, gelbe Nadeln. Schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether.

Jodmethylat $C_8H_{13}NO \cdot CH_3J$. Pyramiden. Schmilzt bei 263—265° unter Zersetzung (WILLSTÄTTER, B. 29, 401). Schwer löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in warmem Wasser, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Soda, in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd. — $C_8H_{13}NO \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$. Eigelber, flockiger Niederschlag; Prismen (aus verd. HCl). Schmilzt, bei 205—206°, unter Zersetzung.

Oxim $C_8H_{14}N_2O = C_8H_{13}(N.OH)N$. Feine Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 111 bis 112° (WILLSTÄTTER, B. 29, 400, 947); 115—116° (CIAMICIAN, SILBER). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_8H_{14}N_2O \cdot HCl$. Spiefse und Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 242° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Jodmethylat $C_8H_{14}N_2O \cdot CH_3J$. Lange Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 236° unter Zersetzung (WILLSTÄTTER). Leicht löslich in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. — $C_8H_{14}N_2O \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; feine Prismen (aus verd. HCl). Schmilzt, bei 182°, unter Zersetzung.

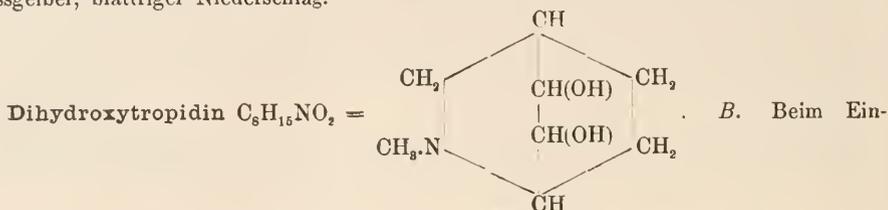
Tropinonhydrocyanid $C_9H_{14}N_2O = C_6H_{11}N \begin{array}{c} \diagup C(OH) \cdot CN \\ \diagdown CH_2 \end{array}$. B. Beim Eintropfeln,

unter Kühlung, von 1 Mol. KCN-Lösung in die konc. Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Tropinon (WILLSTÄTTER, B. 29, 1577). — Lange, glänzende Prismen (aus Essigäther). Schmilzt bei 145°, dabei in HCN und Tropinon zerfallend. Fast unlöslich in kaltem Benzol, Essigäther und Aether. Wird von HCl in NH_3 und α -Egonin $C_9H_{15}NO_3$ zerlegt.

Tetrabromtropinon $C_8H_9Br_4NO$. B. Beim Aussetzen von trockenem Propinonhydrobromid Bromdämpfen (WILLSTÄTTER, B. 29, 2228). — Hellgelbe, glänzende Prismen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und $CHCl_3$. Beim Erwärmen mit konc. HNO_3 entsteht Tribrompyridin.

Oxytropidin $C_8H_{13}NO = C_7H_{10}N \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Bei mehrtägigem Stehen von (1 Tbl.) Tropidin mit 15 Thln. käuflichem H_2O_2 (MERLINO, B. 25, 3124). — Wird von HJ leicht zu Tropidin reducirt. — $(C_8H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Niederschlag; glänzende, orangegelbe Blätter (aus Wasser). Schmilzt gegen 220°, unter Zersetzung.

Oxymethyltropidin $C_9H_{15}NO$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Thl.) α -Methyltropidin mit (15 Thln.) käuflichem H_2O_2 (MERLING, *B.* 25, 3124). — $(C_9H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$. Blassgelber, bl triger Niederschlag.



tröpfeln einer einprocentigen Lösung von 8,5 g $KMnO_4$ in eine eiskalte, mit etwas Soda versetzte wässrige Lösung von 5 g Tropidin (EINHORN, L. FISCHER, *B.* 26, 2008; WILLSTÄTTER, *B.* 28, 2279). — Groe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 105° . Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ H_2SO_4) entsteht Tropinsäure. — $C_8H_{15}NO_2.HCl.AuCl_4$. Schwefelgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 235° .

Tropigenin, Tropolin $C_7H_{13}NO = (OH)C_7H_{11}.NH$. a. Normal-Tropigenin. *B.* Bei der Oxydation von Tropin durch (nicht zu viel) $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (MERLING, *A.* 216, 343). Entsteht, neben Hydratropins ure, beim Kochen von Homohydroopoa-tropin mit Barytwasser (PESCI, *G.* 12, 329). — *D.* Man trägt allmählich, unter Umrühren, und unterhalb 0° die Lösung von 22,5 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser in die Lösung von 10 g Tropin und 5 g KOH in 1 l Wasser ein, säuert die filtrirte Lösung mit HCl an und verdunstet. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser und viel festem Aetzkali versetzt und das Gemisch (30–40 mal) mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird eingengt, auf 0° abgekühlt, das auskrystallisirte Tropigenin abgesogen, mit absol. Aether gewaschen, dann in Aetheralkohol gelöst und daraus durch CO_2 als Carbonat gefällt (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1579). — Die freie Base lässt sich nicht durch Behandeln der Salze mit Natron gewinnen, sondern nur durch Zerlegen des salzsauren Salzes mit Ag_2O . Sie sublimirt, durch Erhitzen auf 100° im Vakuum, in Nadeln, die bei 161° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Zieht begierig CO_2 an. Bei der Oxydation mit CrO_3 (und verd. H_2SO_4) entstehen Nortropinon $C_7H_{11}NO$ und Egoninsäure $C_8H_9NO_3$. Liefert, beim Kochen mit Methyljodid und Alkohol, Tropinmethyljodid $C_8H_{15}NO.CH_3J$. — Das salzsaure Salz giebt mit Sibernitrit ein in Nadeln krystallisirendes Nitrosoderivat, das sich leicht in Wasser und Alkohol löst und, aus der alkoholischen Lösung durch Aether, gefällt wird. — $(C_7H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100 – 110°). Dunkelorangefarbene Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Krystallisirt auch mit H_2O in orangefelben Krystallen (*M.*). Schmilzt wei 247° , unter Zersetzung (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1638). — $C_7H_{13}NO.HCl.AuCl_4$. Goldgelbe Blättchen und Körner. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Schmilzt bei 215 – 216° , unter Zersetzung (*W.*). — $C_7H_{13}NO.HJ$. Krystalle. — $(C_7H_{13}NO)_2.CO_2$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von CO_2 in eine  theralkoholische Lösung der Base. Schmilzt bei 166° , unter Abgabe von CO_2 (*W.*, *B.* 29, 1580, 1637).

Benzoyltropigenin $C_{14}H_{17}NO_2 = C_7H_{12}O.N.C_7H_5O$. *B.* Aus dem Normaltropigeninsalze $(C_7H_{13}NO)_2.CO_2$, Benzoylchlorid und Natronlauge (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1580). — Warzen (aus Benzol + Ligro n). Schmelzp.: 125° . Aeuferst löslich in Alkohol, warmem Benzol und Aceton. In kaltem und heisem Wasser viel löslicher, als in warmem. Unlöslich in Ligro n.

b. Pseudotropigenin. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g Natrium in die kochende Lösung des normalen Nortropinonsalzes (5 g) in 50 cem absol. Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1637). Man verjagt den Alkohol mit Wasserdampf und schüttelt den Rückstand wiederholt mit Aether aus. Beim Behandeln von Pseudotropin mit alkalischer Chamäleonlösung (von 2%) bei 0° (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2231). — Feine Nadeln. Aeuferst löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Zieht begierig CO_2 an. Wird on C 10_2 zu Nortropinon oxydirt. — $(C_7H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gl nzendrothe Blätter (aus heisem Wasser). Schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol. — $C_7H_{13}NO.HCl.AuCl_4$. Orangegelber Niederschlag; Blätter (aus heisem Wasser). Schmilzt bei 211 – 212° , unter Zersetzung. — $(C_7H_{13}NO)_2.CO_2$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von feuchter Kohlensäure in eine alkoholisch-ätherische Lösung von Pseudotropigenin. Schmilzt bei 138 – 140° , unter CO_2 -Entwickelung. Aeuferst löslich in Wasser.

Benzoylpseudotropigenin $C_{14}H_{17}NO_2 = C_7H_{12}O.N.C_7H_5O$. Glänzende Prismen (aus

Alkohol). Schmelzpt.: 165—166° (W., B. 29, 1639). In heißem Wasser viel löslicher, als in kaltem. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Aether und Benzol, sehr leicht in heißem Alkohol.



a. α -Säure. B. Entsteht, neben Ecgoninsäure, bei der Oxydation von Tropin (MERLING, A. 216, 348), Pseudotropin (LIEBERMANN, B. 24, 2587) von Rechts- oder Linksecgonin oder von Tropigenin mit CrO_3 (und Schwefelsäure) (LIEBERMANN, B. 23, 2519; 24, 607). Bei 20 Minuten langem Kochen von (1 g) Dihydroxytropidin mit einer Lösung von (1,4 g) CrO_3 und (21 g) H_2SO_4 in (50 ccm) Wasser (WILLSTÄTTER, B. 28, 2279). — D. Man kocht die Lösung von 20 g Tropin in 75 ccm Wasser mit der Lösung von 50 g CrO_3 und 75 g H_2SO_4 in 1 l Wasser 2 Stunden lang am Kühler, reducirt dann die freie Chromsäure durch SO_2 und fällt mit NH_3 . Das Filtrat verdunstet man zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und kocht den Rückstand mit Barytwasser. Der gelöste Baryt wird genau durch H_2SO_4 ausgefällt, die Lösung der freien Säure stark eingeengt und mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Nadeln. Entwickelt bei 220—240° 1 Mol. CO_2 (M.). Schmilzt, unter stürmischer Zersetzung, bei 253° (LIEBERMANN). Schmilzt gegen 248° unter Zersetzung (W.). Für eine Lösung von 1,8 g in 13,5 ccm Wasser ist $[\alpha]_D = +14,8^\circ$. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Liefert, beim Glühen mit Kalk, NH_3 und eine ölige Base. Beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor, auf 200°, entsteht eine Base $C_8H_{11}N$ (Piperidin?) (CIAMICIAN, SILBER, B. 29, 1217). Verbindet sich mit Säuren und Basen. Die Verbindungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich und meist amorph. — $Ca(C_8H_{13}NO_4)_2$ (bei 120°). — $Ba.A_2$ (bei 120°) Firnis. — $C_8H_{13}NO_4.Cu.OH$. Glänzende, tiefblaue Krystalle. Hinterlässt bei 170° das Salz $Cu.C_8H_{11}NO_4$ als hellblaues Pulver. — Das Silbersalz $Ag_2.C_8H_{11}NO_4 + 2H_2O(?)$ wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt, die bald körnig werden. Es scheidet sehr leicht einen Silberspiegel ab. — $C_8H_{13}NO_4.HCl + H_2O$. Schmilzt, unter Zersetzung, unterhalb 100° (L.). — $C_8H_{13}NO_4.HCl.AuCl_3$ (L.). Triklone (Fock, B. 24, 608) Prismen. — $(C_8H_{13}NO_4)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle, die sich bei 100—110° zersetzen. — $C_8H_{13}NO_4.HCl.AuCl_3$.

Methylester $C_9H_{15}NO_4 = C_8H_{12}NO_4.CH_3$. B. Analog dem i-Tropinsäuremethylester (WILLSTÄTTER, B. 28, 3281). — $C_9H_{15}NO_4.CH_3.Cl.AuCl_3$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt, bei 195°, unter Zersetzung.

Dimethylester $C_{10}H_{17}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(CH_3)_2$. — Oel (LIEBERMANN, B. 24, 610). Das Pikrat schmilzt bei 120—121° (WILLSTÄTTER, B. 28, 3279).

Jodmethylat $C_{10}H_{17}NO_4.CH_3J$. Blätter und Nadeln (aus Holzgeist). Schmilzt bei 176—177° unter Zersetzung (WILLSTÄTTER). Zerfällt, beim Erhitzen mit KOH auf 245°, in Adipinsäure, Dimethylamin, Ameisensäure und wenig Essigsäure. — $C_{10}H_{17}NO_4.CH_3.Cl.AuCl_3$. Mikroskopische Blättchen und Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 114°.

Diäthylester $C_{12}H_{21}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. Oel (LIEBERMANN, B. 24, 610).

b. i-Tropinsäure. B. Bei der Oxydation von Tropinsäure mit CrO_3 und H_2SO_4 (LIEBERMANN, B. 24, 613). — Gleich ganz der Tropinsäure, ist aber inaktiv.

Methylester $C_9H_{15}NO_4 = C_8H_{12}NO_4.CH_3$. Beim Digeriren von i-Tropinsäuredimethylesterjodmethylat mit Ag_2O entsteht eine neutral reagierende Lösung, aus welcher, durch $AuCl_3 + HCl$, das Salz $C_9H_{11}NO_4.CH_3.Cl.AuCl_3$ gefällt wird (WILLSTÄTTER, B. 28, 3281). Dieses Salz bildet orangegelbe, lange Nadeln und schmilzt gegen 182° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{17}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(CH_3)_2$. Oel. Siedet, nicht unzersetzt, bei 268—272° (WILLSTÄTTER, B. 28, 3278). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zerfällt, mit KOH bei 245°, in Adipinsäure, Dimethylamin, Ameisensäure und wenig Essigsäure. — Pikrat $C_{10}H_{17}NO_4.C_6H_5N_3O_7$. Kleine, orangegelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 121°. Leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol.

Jodmethylat $C_{10}H_{17}NO_4.CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$. B. Bei eintägigem Stehen von (1 Mol.) i-Tropinsäuredimethylester mit ($\frac{1}{2}$ Mol.) CH_3J (WILLSTÄTTER). — Lange Prismen (aus Holzgeist). Schmilzt bei 171—172°, unter Zersetzung. Krystallisirt, aus absol. Alkohol + absol. Aether, krystallwasserfrei in perlmutterglänzenden Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit K_2CO_3 -Lösung auf 75° entsteht i-Methyltropinsäuredimethylester. Silberoxyd erzeugt Tropinsäuremonomethylester-Jodmethylat. Zerfällt, beim Erhitzen mit KOH auf 245°, in Adipinsäure, Dimethylamin, Ameisensäure und wenig Essigsäure. — $C_{10}H_{17}NO_4.CH_3.Cl.AuCl_3$. Krystal-

linischer, schwefelgelber Niederschlag; goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 116—117°.

Dipropylester $C_{14}H_{25}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(C_3H_7)_2$. Oel. — Das Jodmethylat ist ölig (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3291). Mit K_2CO_3 -Lösung entsteht i-Methyltropinsäuredipropylester. — $C_{14}H_{25}NO_4 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$. Schwefelgelbe, feine Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzpunkt: 103°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

Methyltropinsäure $C_9H_{15}NO_4 = (CH_3)_2N \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a. i-Methyltropinsäure. *B.* Der Dimethylester entsteht bei kurzem Erwärmen auf 75° von i-Tropinsäuredimethylester-Jodmethylat mit einer Lösung von K_2CO_3 (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3282). Man schüttelt mit Aether aus. — Zerfällt, beim Erhitzen mit KOH auf 245°, in Adipinsäure, Dimethylamin, Ameisensäure und wenig Essigsäure.

Methylester. *B.* Das Jodmethylat entsteht aus i-Methyltropinsäuredimethylester-Jodmethylat und Ag_2O (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3286). — $C_{10}H_{17}NO_4 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$. Schwefelgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Erweicht gegen 100°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dimethylester $C_{11}H_{19}NO_4 = C_9H_{13}NO_4(CH_3)_2$. Oel. Siedet, nicht unzersetzt, bei 280° (kor.) (WILLSTÄTTER). Mischbar mit Alkohol und Aether. — $(C_{11}H_{19}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangerothe Prismen; Spicse (aus konc. HCl). Schmelzpt.: 147—148°. Unlöslich in absol. Alkohol.

Jodmethylat $C_{11}H_{19}NO_4 \cdot CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$. Blumenkohlähnliche Würzchen (aus Alkohol + absol. Aether). Schmelzpt.: 131—132° (WILLSTÄTTER). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, spielend leicht in Holzgeist und Alkohol, sehr schwer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Piperylendicarbonsäure $C_7H_9O_4$, neben Trimethylamin und Methyltropinsäure. — $C_{11}H_{19}NO_4 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$. Lange, goldgelbe Prismen (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzpt.: 118°.

Dipropylester $C_{15}H_{27}NO_4 = C_9H_{13}NO_4(C_3H_7)_2$. Jodmethylat $C_{15}H_{27}NO_4 \cdot CH_3J$. *B.* Aus i-Tropinsäuredipropylester-Jodmethylat, gelöst in heissem Wasser, und K_2CO_3 (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3291). — Sammtglänzende, feine Prismen und Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Aether). Schmelzpt.: 116—117°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. Beim Kochen mit konc. Natronlauge entstehen Piperylendicarbonsäure und Trimethylamin.

b. d-Methyltropinsäure. **Dimethylester** $C_{11}H_{19}NO_4 = C_9H_{13}NO_4(CH_3)_2$. Jodmethylat $C_{11}H_{19}NO_4 \cdot CH_3J$. Krystalle (aus Alkohol + absol. Aether). Schmelzpt.: 121 bis 122° (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3286). Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Trimethylamin, Piperylendicarbonsäure und Methyltropinsäure.

2. **Hyoscyamin** $C_{17}H_{23}NO_8$. *V.* Im Bilsenkrautsamen (von *Hyoscyamus niger* und *H. albus*) (HÖHN, REICHARDT, *A.* 157, 98; vgl. GEIGER, HESSE, *A.* 7, 270), neben Hyoscin (LADENBURG, *A.* 206, 282). In dem Samen von *Datura Stramonium* und in *Atropa Belladonna*, neben Atropin (LADENBURG; E. SCHMIDT, *A.* 208, 196). In *Duboisia myoporioides* (GERRARD, *J.* 1878, 894) kommt nur Hyoscyamin vor (LADENBURG). In der Wurzel von *Scopelia japonica* (SCHMIDT, HENSCHKE, *Priعاتmittel*) und von *Sc. Carniola* (DUNSTAN, CHASTON, *B.* 23 [2] 208). In *Lactuca sativa* während der Blüte (DYMOND, *Soc.* 61, 90). — *D.* Man erhält das Hyoscyamin aus den Mutterlauge von der Darstellung des Atropins, wenn man dieselben in verdünnter salzsaurer Lösung mit $PtCl_4$ fällt. Dabei wird zunächst Atropindoppelsalz niedergeschlagen. Darstellung des Hyoscyamins nach DUQUESNEL: *J.* 1882, 1094. — Hyoscyamin scheidet sich, aus wässrigem Alkohol, in seideglänzenden, kleineren, weniger gut ausgebildeten Nadeln aus, wie Atropin; tetragonale (FOCK, *B.* 21, 1720), glasglänzende Pyramiden oder Tafeln. Schmelzpt.: 108,5° (L.). In Wasser und verdünntem Alkohol löslicher als Atropin. Linksdrehend; für die Lösung in absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D^{20} = -21,106 - 0,0154 \cdot c$ (HAMMERSCHMIDT, *B.* 21, 2784). Geht, bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° oder bei mehrstündigem Stehen in alkoholischer, mit etwas NaOH versetzter Lösung, in Atropin über. Geht, beim Erwärmen mit P_2O_5 , Essigsäureanhydrid oder Benzoesäureanhydrid auf 85° oder bei kurzem Behandeln mit kaltem Vitriolöl in Apoatropin über. Beim Stehen mit Vitriolöl wird Belladonin gebildet. Mit Acetylchlorid entsteht kein Acetylderivat. Benzoylchlorid erzeugt Benzoylhyoscyamin und Benzoylatropin. Giebt, bei den Zersetzungen durch Baryt oder Salzsäure, dieselben Spaltungsprodukte wie Atropin: Tropin und Tropasäure (LADENBURG, *B.* 15, 254, 607). Bewirkt eine Erweiterung der Pupille, ganz wie Atropin. Unterscheidet sich vom Atropin durch das Golddoppelsalz. — In der Lösung des salzsauren Salzes bewirkt Pikrinsäure einen gelben, öligen Niederschlag, der sofort zu rechtwinkligen Plättchen erstarrt. Tannin giebt eine geringe Fällung; mit $PtCl_4$ entsteht gar keine. Die einfachen Salze des Hyoscyamins krystallisieren nicht. — Das Platindoppelsalz krystallisiert triklin (SCHMIDT, LÜDECKE; FOCK, *B.* 21, 1720). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung (L.). —

$C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der rasch erstarrt und aus heißem Wasser in goldglänzenden Blättchen krystallisirt. Er schmilzt nicht in kochendem Wasser (Unterschied von Atropingoldsalz). Schmelzp.: 159—160° (L.); 162° (WILL, B. 21, 1720). In Wasser von 60° weniger löslich als das Atropingoldsalz. 100 g wässriger Salzsäure (10 ccm Säure vom spec. Gew. = 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,065 g Salz (L.). — $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 206° (WILL). Für $p = 2$ ist $[\alpha]_D = -28,6^\circ$ (HESSE, A. 271, 104). — Oxalat $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.C_2H_2O_4$. Lange Prismen. Schmelzp.: 176° (HESSE).

Benzoylhyoseyamin $C_{24}H_{27}NO_4 = C_{17}H_{22}NO_3.C_7H_5O$. B. Entsteht, neben Benzoylatropin, beim Erwärmen von Hyoseyamin mit Benzoylchlorid (SCHMIDT, *Privatmitth.*). — $(C_{24}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 164—170°. — $C_{24}H_{27}NO_4.HCl.AuCl_3$. Amorpher, gelber Niederschlag.

3. **Hyoscin** $C_{17}H_{23}NO_3$. V. Neben Hyoseyamin, im Bilsenkrautsamen (LADENBURG, A. 206, 299; B. 25, 2388). — Zähler Syrup. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Tropasäure und Pseudotropin. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 198—199°.

Pseudotropin $C_8H_{15}NO$. Beim Erhitzen von Hyoscin mit Baryt (LADENBURG, A. 206, 301; LADENBURG, ROHR, B. 17, 151). Beim Erwärmen von Benzoylpseudotropin mit HCl (LIEBERMANN, B. 24, 2338; HESSE, A. 271, 210). Bei allmählichem Eintragen von 10 g Natrium in die siedende Lösung von 10 g Tropinon in 100 g absol. Alkohol (WILLSTÄTTER, B. 29, 941). Beim Eintragen von 5 g Tropin, gelöst in 5 g Fuselöl, in die siedende Lösung von 10 g Natrium in 100 g Fuselöl, und 2 1/2 stündigem Kochen (W., B. 29, 945). — Trimetrische Prismen oder Tafeln (aus Aether) (FOCK, B. 25, 928). — Schmelzp.: 106° (L.); 108° (W.). Siedep.: 241—243°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Beim Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht Tropidin. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Tropinon und mit verd. Chamäleonlösung Pseudotropigenin. — $C_8H_{15}NO.HCl$. Glänzende Prismen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 280—282° unter Zersetzung. Spielend leicht löslich in Wasser, leicht in heißem, absol. Alkohol. — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Trimetrische (MILCH, B. 25, 2391) Prismen. Glasglänzende, orangerothe Täfelchen. Schmilzt nach dem Entwässern, unter Zersetzung, bei 205—206°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Eigelber, flockiger Niederschlag. Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 225°, unter Zersetzung (L.). — $(C_8H_{15}NO)_2.H_2SO_4$ (bei 70°) (LIEBERMANN, LIMPACH, B. 25, 928). Leicht löslich in heißem Wasser. — Opiansaures Pseudotropin $C_8H_{15}NO.C_9H_7O_2$. Schmelzp.: 132° (L., L., B. 25, 938). — Opiansaures Pseudotropin $C_8H_{15}NO.C_{10}H_{10}O_5$. Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 153—154° (LIEBERMANN, B. 29, 2035). Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton.

Jodmethylat $C_8H_{15}NO.CH_3J$. Rhomboëder. Schmilzt etwas über 270° (HESSE, 271, 212). — $C_8H_{15}NO.CH_3Cl$. Rhomboëder. — $(C_8H_{15}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Schmelzpunkt: 216° (H.).

Benzoylpseudotropin, Tropacocain $C_{15}H_{19}NO_2 = C_8H_{14}NO.C_7H_5O$. V. In javanischen Cocoblättern (GIESEL, B. 24, 2336). Lässt sich, durch seine Löslichkeit in NH_3 , von den übrigen Alkaloiden in den Cocoblättern trennen (HESSE, A. 271, 208). — Krystallmasse. Schmelzp.: 49° (LIEBERMANN, B. 24, 2337; WILLSTÄTTER, B. 29, 943). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Optisch inaktiv. Außerst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol. — $C_{15}H_{19}NO_2.HCl$. Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 271° unter Zersetzung (W.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absol. Alkohol. Wird von HCl leicht in Benzoesäure und Pseudotropin $C_8H_{15}NO$ gespalten. — $(C_{15}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 120°). Niederschlag. — $C_{15}H_{19}NO_2.HCl.AuCl_3$. Niederschlag; gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 207—208° unter Zersetzung. — $C_{15}H_{19}NO_2.HBr$. Lange, seidenglänzende Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{15}H_{19}NO_2.CH_3J$. Krystalle (HESSE, A. 271, 209). Wenig löslich in kaltem Alkohol. — $C_{15}H_{19}NO_2.CH_3Cl$. Nadeln oder Prismen. — $(C_{15}H_{19}NO_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadelchen. — $C_{15}H_{19}NO_2.CH_3Cl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag.

Cinnamylpseudotropin $C_{17}H_{21}NO_2 = C_8H_{11}NO(CO.CH:CH.C_6H_5)$. Schmelzp.: 87 bis 88° (LIEBERMANN, B. 24, 2344). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl$. Nadelchen. — $(C_{17}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Unlösliche Nadelchen.

Mandelsäurepseudotropin, Pseudohomatropin $C_{16}H_{21}NO_3 = C_8H_{11}NO.CO.CH(OH).C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von Pseudotropin mit Mandelsäureanhydrid (LIEBERMANN, LIMPACH, B. 25, 931). Bei wiederholtem Abdampfen eines Gemisches aus Pseudotropin

und Mandelsäure mit verd. HCl (L., L.) — Ueberschüssige Mineralsäuren spalten in Pseudotropin und Mandelsäure. — $(C_{16}H_{21}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag. — $(C_{16}H_{21}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$. Niederschlag.

Tropylpseudotropin $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}NO \cdot C_9H_9O_2$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen eines Gemisches aus Pseudotropin und Tropasäure mit verd. HCl (LIEBERMANN, LIMPACH, *B.* 25, 934). — Krystallmasse. Schmelzp.: 86—88°. Die alkoholische Lösung ist schwach linksdrehend. — $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 183°. Aeußerst löslich in Wasser. — $(C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 90°). Hellgelber, flockiger Niederschlag. — $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 135°.

4. Scopolamin $C_{17}H_{21}NO_4$. a. 1-Scopolamin. *V.* Neben Hyoscyamin im Bilsenkrautsamen (LADENBURG, *A.* 206, 299). In *Atropa Belladonna* (DÜRKOPF, *B.* 22, 3183). In der Wurzel von *Scopolia japonica* (SCHMIDT, HENSCHKE, *Privatmitth.*). In der Wurzel von *Scopolia atropoides*; in kleiner Menge in den Blättern von *Duboisia myoporoides* (E. SCHMIDT, *Arch. d. Pharm.* 230, 689). — *D.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Hyoscyamins. Durch Darstellung des Golddoppelsalzes trennt man es von dem noch beigemengten Hyoscyamin. — Krystalle. Schmelzp.: 59° (SCHMIDT); wird meist amorph erhalten (HESSE, *A.* 271, 111). Für $p = 2,65$ ist bei 15° (und in absol. Alkohol) $[\alpha]_D = -13,7^\circ$. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Gleich in seinem Verhalten dem Hyoscyamin und wirkt ebenso stark mydriatisch. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Tropasäure und Oscin $C_8H_{13}NO_2$.

Salze: LADENBURG, *B.* 14, 1870; HESSE, *A.* 271, 112. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$. Prismen (SCHMIDT). — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Breite, gelbe Prismen (aus heissem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 198—199°. 1 Thl. löst sich bei 50° in 510 Thln. salzsäurehaltigem Wasser (11 Wasser, 10 ccm HCl vom spec. Gew. = 1,19) (H., *B.* 29, 1775). — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3H_2O$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 181° (H., *B.* 29, 1775). Löst sich bei 15° in 4 Thln. Wasser und 21,5 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,82). Das entwässerte Salz krystallisiert, aus Alkohol von 95%, in Prismen, die 2 H_2O enthalten; aus absolutem Alkohol scheidet es sich in wasserfreien Rhomboëdern aus. Für die Lösung von 2,5 g (wasserfreiem) Salz in 35,65 g H_2O ist bei 15,8° $[\alpha]_D = -25,43^\circ$ (SCHM.). — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HJ$. Kleine, monokline Prismen. Mäfsig löslich in Wasser. Rechtsdrehend. — $(C_{17}H_{21}NO_4)_2 \cdot H_2SO_4$. Feine Nädlehen; leicht löslich in Wasser (SCHM.). — Pikrat $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 187—188° (SCHMIDT).

Jodmethylat $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot CH_3J$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 215° (SCHMIDT). Schwer löslich in Alkohol. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$. Goldgelbe Blätter. Schmelzp.: 145—146°.

Jodäthylat $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186° (SCHMIDT). — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$. Amorph. Schmelzp.: 102—103°.

Acetylscopolamin $C_{19}H_{23}NO_5 = C_{17}H_{20}NO_4 \cdot C_2H_5O$. *B.* Aus Scopolamin und Acetylchlorid (SCHMIDT). — Syrup. — $C_{19}H_{23}NO_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Blassgelbe Warzen. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Benzoylscopolamin $C_{24}H_{25}NO_5 = C_{17}H_{20}NO_4 \cdot C_7H_5O$. — $(C_{24}H_{25}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 199—200° (SCHMIDT). — $C_{24}H_{25}NO_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Amorph. Schmelzp.: 161°.

b. i-Scopolamin. *B.* Beim Behandeln von 1-Scopolaminhydrobromid mit Ag_2O (SCHMIDT). — Nadeln oder Rhomboëder. Schmelzp.: 55—56°. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schmelzp.: 203—210°. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$ (bei 100°). Krystallisiert schwer; leicht löslich. Identisch mit Atroscin (s. u.) (?).

5. Atroscin $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$. *V.* Neben Hyoscin in der Wurzel von *Scopolia atropoides* (HESSE, *B.* 29, 1777). Zur Trennung von Scopolamin krystallisiert man das, im Exsiccator entwässerte, rohe Hydrobromid wiederholt aus wenig heissem Alkohol (von 97%) um. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 36—37°. Wird im Exsiccator wasserfrei und schmilzt dann bei 50°. Wasserfreies Atroscin scheidet sich, aus $CHCl_3$, amorph aus. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heissem Wasser. Inaktiv. Zerfällt, beim Kochen mit kalihaltigem Wasser, in Oscin und Atropasäure. Wirkt mydriatisch, wie Atropin, aber die accommodationslähmende Wirkung ist eine viel stärkere. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$. Lange Nadeln. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 201—202°. Löst sich bei 50° in 690 Thln. Wasser, das in 1 Liter 10 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) enthält. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen (aus Alkohol von 97%).

Identisch mit i-Scopolamin (?).

Als Duboisin kamen unreines Hyoscyamin und Hyoscin im Handel vor (LADENBURG, PETERSEN, *B.* 20, 1661).

6. **Oscin, Scopolin, Oxytropin (Pseudotropin)** $C_8H_{18}NO_2$. V. Im rohen Belladonin (MERLING, B. 17, 384; vgl. LADENBURG, ROTH, B. 17, 153). — B. Entsteht, neben Tropasäure, bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Thl. Scopolamin mit der Lösung von 2 Thln. krystallisirten Barythydrates in 12 Thln. Wasser auf 60° (LADENBURG, ROTH, B. 17, 151; SCHMIDT). Beim Kochen von Belladonin oder Atropinin mit Barytwasser (+ Alkohol) (HESSE, A. 261, 100; 271, 114). — Rhomboëder. Schmelzp.: 110°. Siedep.: 241–243°. Spec. Gew. = 1,0890 bei 133,9/4°; Molekularrefraktion = 66,30 (EYKMAN, B. 25, 3073). Spec. Gew. = 1,0158 bei 105°/4° (E., B. 26, 1401). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether. Zerfließlich. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Tropinsäure. Beim Erhitzen der essigsäuren Lösung mit Vitriolöl entsteht Tropidin. — $(C_8H_{18}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, orangerothe, monokline (MILCH, A. 276, 345) Prismen. Schmelzp.: 186° (H.); 228–230° (SCHM.). Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{18}NO_2.HCl.AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, glänzende, rhombische (?) Krystalle.

Jodmethylat $C_8H_{18}NO_2.CH_3J$. Aus Oscin (in wässriger Lösung) und CH_3J (LADENBURG, ROTH, B. 17, 151). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{18}NO_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, glänzende Blättchen.

Benzooyloscin $C_{15}H_{17}NO_3 = C_8H_{12}NO_2.C_7H_5O$. B. Aus Oscin und Benzoessäureanhydrid bei 100° (HESSE, A. 271, 119). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{15}H_{17}NO_3.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Gelbe, glänzende Nadelchen. Schmelzp.: 184°.

7. **Belladonin** $C_{17}H_{21}NO_2$ (bei 100°). V. Neben Atropin im käuflichen „Belladonin“ (KRAUT, B. 13, 165; vgl. A. 148, 236; MERLING, B. 17, 381). Kocht man das „Belladonin“ mit Barytwasser, so geht das beigemengte Atropin in Lösung. — B. Beim Stehen einer Lösung von Atropin oder Hyoscyamin in Vitriolöl; bei mehrstündigem Erhitzen von Hyoscyamin, Atropin oder Apoatropin auf 120–130°; bei wiederholtem Eindampfen von Apoatropin mit HCl (HESSE, A. 277, 295). — Firnis. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bei anhaltendem Kochen mit Baryt, Wasser und Alkohol erfolgt Spaltung in Pseudotropin $C_8H_{15}NO$ und eine Säure $C_{10}H_{19}O_8$ (?), welche, beim Kochen mit Barytwasser, theilweise in α -Isatropasäure $C_9H_8O_2$ übergeht (M.). Beim Erhitzen mit rauch. HCl auf 100° erfolgt hauptsächlich Spaltung in Pseudotropin und Atropasäure. — $(C_{17}H_{21}NO_2.HCl).PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Schmilzt, wasserfrei, bei 229°. Fast unlöslich in kaltem Wasser (M.). — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$ (?). Gelber, pulveriger Niederschlag. Schmilzt oberhalb 120° (H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (M.).

16. Alkaloide in der Wurzel von **Baptisia tinctoria**: GREENE, J. 1880, 999.

17. **Bebeerin, Bebirin, Buxin, Pelosin** $C_{18}H_{21}NO_3$. V. Findet sich neben Siperin, in der Rinde von *Nectandra Rodiaei* (Bebeeru Siperi) (Brittisch-Guiana) (MALCAGAN, A. 48, 109; MACLAGAN, TILLEY, A. 55, 105; PLANTA, A. 77, 333). In der Rinde und den Blättern von *Buxus sempervirens* (FAURÉ, *Berz. Jahresb.* 11, 245; WALZ, J. 1860, 548; BARBAOLIA, J. 1871, 771; ALESSANDRI, G. 12 97; FLÜCKINGER, J. 1869, 739). In der Wurzel von *Cissampelos Pareira*, Lam. (WIGGERS, A. 33, 81; BÖDEKER, A. 69, 53; FLÜCKIGER, J. 1869, 738). — D. Die Rinde von *Nectandra Rod.* wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung concentrirt und mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag trocknet man, löst ihn dann in verdünnter Schwefelsäure, fällt abermals mit NH_3 und behandelt den getrockneten Niederschlag mit Aether, der Bebirin löst und Siperin zurücklässt (MALCAGAN). Das rohe Bebirin wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Bleizucker und etwas Kali gefällt und dem getrockneten Niederschlage, durch Auskochen mit wasserfreiem Aether, das Bebirin entzogen (PLANTA). — D. Aus *Buxus BARBAOLIA*, J. 1871, 777; ALESSANDRI, G. 12, 97; — aus *Cissampelos*: FLÜCKIGER, J. 1869, 738. — Bebirin scheidet sich, aus der Lösung in $CHCl_3$ und Aceton, amorph aus und schmilzt dann bei 180°; es ist leicht löslich in Alkohol. Beim Umkrystallisiren, aus Holzgeist, scheidet es sich aber in kleinen, glasglänzenden Prismen aus, die bei 214° schmelzen und schwer löslich sind in Holzgeist (SCHOLTZ, B. 29, 2056). Beim Umkrystallisiren aus $CHCl_3$ oder Aceton geht die krystallisirte Modifikation wieder in die amorphe über. Für die 1,6 procentige Lösung in absol. Alkohol ist bei 28° $[\alpha]_D = -298^\circ$ (SCH.). Durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalze entsteht die Verbindung $C_{18}H_{19}NO_4$. Beim Destilliren (von „Pelosin“) mit Kali entstehen: Methylamin, Dimethylamin u. A. (WILLIAMS, J. 1858, 375). — $C_{18}H_{21}NO_3.HCl$. Amorph (BÖDEKER). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Hydrochlorid des krystallisirten Bebirins krystallisirt in Nadelchen, die bei 259 bis 260° schmelzen. Eine Lösung des Bebirins wird durch NaCl völlig ausgefällt als Bebirin-

hydrochlorid (PALM, *Fr.* 22, 227). — $(C_{18}H_{21}NO_8.HCl)_2.PtCl_4$. Schwach orangegelbes, amorphes Pulver (P.). — $(C_{18}H_{21}NO_8)_2.H_2SO_4$ (M.). — $(C_{18}H_{21}NO_8)_2.H_2CrO_4 + H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag (BÖDEKER). — $C_{18}H_{21}NO_8.H_2CrO_4 + H_2O$ (FLÜCKIGER).

Jodmethylat $C_{18}H_{21}NO_8.CH_3J$. Seideglänzende, feine Nadeln. Schmelzp.: 268—270° (SCHOLTZ, *B.* 29, 2057).

Acetylbebirin $C_{26}H_{28}NO_4 = C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5O$. *B.* Beim Erwärmen von krystallisiertem Bebirin mit Essigsäureanhydrid auf 45° (SCHOLTZ, *B.* 29, 2057). — Schmelzp.: 147—148°.

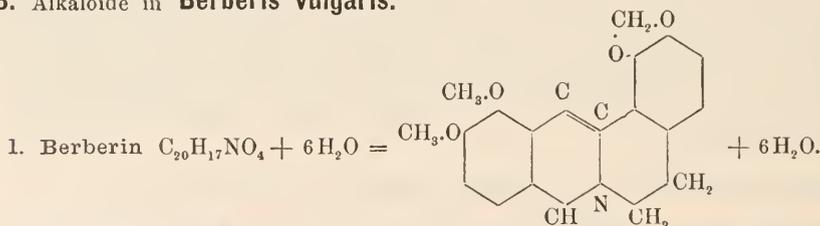
Benzoylbebirin $C_{25}H_{25}NO_4 = C_{18}H_{20}NO_3.C_7H_5O$. *B.* Aus Bebirin und Benzoesäureanhydrid (SCHOLTZ). — Schmelzp.: 139—140°.

Verbindung $C_{16}H_{19}NO_4$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Bebirin, gelöst in Natronlauge, mit rothem Blutlaugensalz (SCHOLTZ, *B.* 29, 2058). Man fällt durch NH_4Cl . — Krystalle (aus Alkohol). Verkohlt oberhalb 260°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol.

Siperin, Flavobuxin, Pellutein $C_{18}H_{19}NO_8$. *V.* In der Rinde von *Neetandra Rodiaei* (MACLAGAN, *A.* 48, 109); in der Rinde und den Blättern von *Buxus sempervirens* (WALZ, *J.* 1859, 565; FLÜCKIGER, *J.* 1869, 740); in der Wurzel von *Cissampelos Pareira* (BÖDEKER, *A.* 69, 59). — Rothbraunes Harz. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (MACLAGAN). Nach BÖDEKER ist Pellutein unlöslich in Aether, verhält sich sonst aber wie Bebirin (Pelosin). — $(C_{18}H_{19}NO_8.HCl)_2.PtCl_4$.

Nach BARBAOLIA (*G.* 13, 249; *B.* 17, 2655) finden sich in der Rinde und den Blättern von *Buxus sempervirens*: Parabuxin, Buxin, Buxinidin und Paxabuxinidin. Versetzt man eine konzentrierte, alkoholische Lösung dieser Alkaloide mit Oxalsäure, so werden nur Buxidin und Parabuxin ausgefällt. Werden diese beiden Alkaloide, aus saurer Lösung, durch Soda gefällt, so entzieht Aether dem Niederschlage nur Parabuxin. Das Parabuxinidin krystallisiert; die anderen Alkaloide sind amorph.

18. Alkaloide in *Berberis vulgaris*.



V. In der Rinde von *Xanthoxylon clava Herculis L.* (CHEVALLIER, PELLETAN, *Berz. Jahrbes.* 7, 266; PERRINS, *A. Spl.* 2, 171). In der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* (BÜCHNER, *A.* 24, 228) und *B. aquifolium* (RÜDEL, *Privatmitth.*). In der Colombowurzel (von *Cocculus palmatus De Cand.*) (BÖDEKER, *A.* 69, 40). Im Holze von *Menispermum fenestratum* (PERRINS, *A.* 83, 276). In der Rinde von *Caelocline polycarpa De C.* (Westafrika) (DANIEL, *A.* 105, 360; STENHOUSE, *A.* 95, 108). In *Xanthorriza apiifolia*, *Hydrastis canadensis* und anderen Pflanzen (PERRINS, *A. Spl.* 2, 172). In *Leontice thalictroides* (MAYER, *J.* 1864, 452). In der Rinde von *Geoffroya jamaicensis* (GASTELL, *J.* 1866, 480). Neben einem anderen Alkaloide (*Coptin*) in *Coptis trifolia* Salisbury (GROSS, *J.* 1874, 914). In der Wurzelrinde von *Toddalia aculeata* und der Rinde von *Evodia Meliaefolia* (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 67, 414). — *B.* Beim Erhitzen von Canadin (s. d.) mit Alkohol und Jod (SCHMIDT, *Privatmitth.*). — *D.* Man kocht die Wurzel von *Hydrastis canadensis* mit Wasser aus und behandelt das verdampfte Extrakt mit starkem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird mit $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser vermischt, $\frac{5}{6}$ des Alkohols abdestilliert und der heisse Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das auskrystallisierte Berberinsulfat zerlegt man durch frischgefälltes Bleioxyd (MERRILL, *J.* 1864, 452). — Man kocht 3 Stunden lang 20 Thle. des fein zertheilten Holzes von *Coscinium fenestratum* mit einer (durch Erhitzen von 1 Thl. Bleizucker, 1 Thl. Bleiglätte mit 3 Thln. H_2O und nachheriges Zufügen von 100 Thln. H_2O bereiteten) Lösung von Bleiessig und dampft die Lösung ein. Es krystallisiert Berberin aus, und die Mutterlauge giebt, auf Zusatz von HNO_3 , Berberinnitrat, das man durch KOH zerlegt. Das freie Berberin löst man in siedendem Wasser, fällt die Lösung mit Bleiessig, reinigt das aus dem Filtrate anschießende Berberin durch Behandeln mit H_2S und Umkrystallisieren aus heissem Wasser (STENHOUSE, *J.* 1867, 307). Reines Berberin erhält man durch 12stündiges Kochen von 2 g Acetonberberin mit 50 ccm absol. Alkohol und 5 ccm $CHCl_3$ (GAZE, *Privatmitth.*).

Man verdunstet das Lösungsmittel und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. Das so bereitete Berberin bildet gelbbraune Nadeln; hält $6\text{H}_2\text{O}$ und, nach dem Trocknen bei 100° , $2\text{H}_2\text{O}$ und schwärzt sich oberhalb 150° (GAZE). Das aus Berberinsulfat durch Baryt abgeschiedene, dann bei 100° getrocknete und aus Wasser umkrystallisirte Berberin bildet kleine, rothgelbe Nadeln, die auch $6\text{H}_2\text{O}$ enthalten, davon leicht $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ abgeben, bei 100° alles Wasser verlieren und bei 145° (GAZE) schmelzen. Es zieht an feuchter Luft CO_2 an (das aus der Acetonverbindung bereitete Berberin zieht keine Kohlensäure an). Hält $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und bei 100° getrocknet $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (PERKIN, *Soc.* 55, 68). Krystallisirt (aus CHCl_3) mit 1 Mol. CHCl_3 in triklinen (HÖFINGHOFF, *J.* 1889, 1970) Tafeln. Wird oberhalb 100° braun und zersetzt sich völlig oberhalb 160° . Inaktiv. Löslich bei 21° in 4,5 Thln. Wasser (LLOYD, *Soc.* 38, 169), leicht in heißem Wasser und Alkohol, wenig in CHCl_3 . Löslich in 100 Thln. kalten Alkohols (PROCTER, *J.* 1864, 453). Fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin und Essigäther. Liefert mit Aethyljodid nur Berberinhydrojodid. Zerfällt, beim Kochen mit HJ , in 2 Mol. CH_3J und Berberolin $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Bei der Oxydation durch KMnO_4 entstehen Berberilsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_9$, Anhydroberberilsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_8$, Berberal $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_7$, Oxyberberin, Dioxyberberin, Berilsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_8$, Hemipinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$, ω -Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid und Hydratsäure $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ (PERKIN, *Soc.* 57, 1014). Bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure entstehen Berberonsäure und etwas Cinchomeronsäure (MAYER, *M.* 13, 354). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Berberinsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ und die Säure $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$ (HLASWETZ, GILM, *J.* 1864, 407) und daneben NH_3 , Wasserstoff und Isochinolin (?) (BERNHEIMER, *G.* 13, 342). Wird von Zink und Schwefelsäure zu Hydroberberin reducirt. Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Berberin mit gelbem Schwefelammonium fällt ein Berberinpolysulfid (?) aus (FLEITMANN; BERNHEIMER, *G.* 13, 346). Die Berberinsalze sind meist goldgelb und in Wasser leichter löslich als in verdünnten Säuren; namentlich gilt dies für das Nitrat. Charakteristisch für Berberin ist sein Superjodid. Reaktionen des Berberins: HIRSCHHAUSEN, *Fr.* 24, 157; PERKIN, *Soc.* 55, 68.

Salze: FLEITMANN, *A.* 59, 168; PERRINS, *A. Spl.* 2, 176; HENRY, *A.* 115, 133. ($\text{B} = \text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4$). — $\text{B.HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Feine, gelbe Nadeln (F.); spec. Gew. = 1,397 bei $19,4/4^\circ$ (CLARKE, *B.* 12, 1399). Krystallisirt, aus verd. wässriger Lösung, mit $4\text{H}_2\text{O}$ (SCHILBACH, *Privatmitth.*). — $(\text{B.HCl})_2\text{HgCl}_2$. Seideglänzende, gelbe Nadeln. Liefert, beim Umkrystallisiren aus Wasser, das Salz B.HCl.HgCl_2 (HINTERBERGER, *A.* 82, 314). — $(\text{B.HCl})_2\text{Hg}(\text{CN})_2$ (KOHLE, SWOBODA, *J.* 1852, 550). Gelbe Nadeln; unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(\text{B.HCl})_2\text{PtCl}_4$. Kleine Nadeln; fast unlöslich in Wasser (FLEITMANN; PERRINS). Spec. Gew. = 1,758 bei $19/4^\circ$ (CLARKE, *B.* 12, 1399). Hält $1\text{H}_2\text{O}$ (RÜDEL). — B.HCl.AuCl_2 . Amorpher, brauner Niederschlag; krystallisirt, aus alkoholischer Salzsäure, in kleinen Nadeln (F.; H.). — B.HClO_3 (F.). — $\text{B.HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.), unlöslich in KBr (P.). — Perbromid $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{.HBr.Br}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Rothbrauner Niederschlag, erhalten aus Berberinsulfat und überschüssigem Bromwasser (GAZE; LINK, *Arch. d. Pharm.* 230, 736). Wird von kaltem Alkohol in $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{.HBr.Br}_2$ umgewandelt; beim Kochen mit Alkohol hinterbleibt $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{.HBr}$. — B.HJ . Kleine gelbe Nadeln (P.); löslich in 2130 Thln. kalten Wassers (H.), fast unlöslich in Alkohol. — B.HJ_2 . *D.* Durch Füllen von salzsaurem Berberin mit einer Lösung von Jod in KJ (JÖROENSEN, *J. pr.* [2] 3, 331). — Lange, dünne, braune, diamantglänzende Nadeln (aus kochendem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (P.), sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheiden sich grüne, metallglänzende Blätter einer anderen Verbindung aus (P.). — B.HNO_3 . Gelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in selbst sehr verdünnter Salpetersäure (P.). — $\text{B}_2\text{.H}_2\text{S}_6$. Braune, glänzende, geruchlose Nadeln, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Berberinsulfatlösung mit braungelbem Schwefelammonium (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wendet man ein blos gelbes Schwefelammonium an, so entsteht ein Pentasulfid $\text{B}_2\text{.H}_2\text{S}_5$, das rothbraune Nadeln bildet und sich in verd. Alkohol leichter lost als das Hexasulfid (GAZE, *Privatmitth.*). — $\text{B}_2\text{.H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Scheidet sich aus einer warmen Lösung von Berberinnitrat in verdünntem Alkohol, durch Zusatz einer Lösung von AgNO_3 in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, in citronengelben, kleinen Prismen ab (P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. — $\text{B.H}_2\text{SO}_4$. Hellgelber Niederschlag (PERKIN, *Soc.* 57, 1098). Krystallisirt unzersetzt aus verd. Potaschelösung. — $\text{B.H}_2\text{SO}_4$. Feine, gelbe Krystalle (F.); löslich in 100 Thln. Wasser bei 21° (LLOYD). — $\text{B.H}_2\text{CrO}_4$. Wird durch Füllen des salzsauren Salzes mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erhalten (F.). Scheidet sich, aus siedenden Lösungen, in orange-gelben Nadeln aus. Aufserst schwer löslich in Wasser (P.). — Dioxalat $\text{B.C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Krystallinischer Niederschlag (H.). — Disuccinat $\text{B.C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser) (H.). — Ditartrat $\text{B.C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Lange, seideglänzende, zeisiggelbe Nadeln. Löslich in 130 Thln. kalten Wassers oder starken Alkohols (H.). — Verbindung mit

Brechweinstein $B_2C_4H_6(SbO)_6$. Faserige Aggregate; löslich in Wasser und Alkohol (STENHOUSE, A. 129, 26). — $B.HCN$. Bräunlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser (H.). Existirt nicht (FLÜCKIGER, J. 1872, 748). — $B_2[4HCN.Fe.(CN)_2]$. Grünlichbraune, mikroskopische Nadeln; sehr schwer löslich in warmem Alkohol oder Wasser. Löslich in 1250 Thln. kalten Wassers (H.). — $B_2[3HCN.Fe.(CN)_3]$. Ist nach dem Trocknen apfelgrün (H.). — $B.HCNS$. Zeisiggelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in 4500 Thln. kalten Wassers und in 470 Thln. kalten, starken Alkohols (H.). — Pikrat $C_{20}H_{17}NO_4.C_6H_5(NO_2)_3O$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem (H.).

Verbindung mit Chloroform $C_{20}H_{17}NO_4.CHCl_3$. Glänzende, trikline (HÖFFINGHOFF) Tafeln. Schmilzt, unter Aufschäumen, gegen 179° (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). Kaum löslich in Wasser oder Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Bleibt bei 100° unverändert. Wird von verd. Säuren nicht zerlegt. — Verbindung $C_{20}H_{17}NO_4.2CHCl_3$. Prismen (GAZE, *Privatmitth.*). Verliert bei 100° 1 Mol. $CHCl_3$.

Alkoholat $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_5O$. Gelb, krystallinisch (GAZE, *Privatmitth.*). Wird durch Wasser zerlegt.

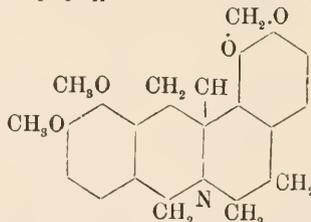
Verbindung mit Aceton $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_5O$. D. Man versetzt eine heisse, filtrirte Lösung von 50 g krystall. Berberinsulfat in 1 l Wasser und 500 g Aceton mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion (GAZE, *Privatmitth.*). — Citronengelbes Krystallpulver. Rothgelbe Tafeln (aus Aceton). Verliert, schon beim Kochen mit $CHCl_3$, alles Aceton.

Methylberberinjodid $C_{20}H_{17}NO_4.CH_3J$. Sehr feine Nadeln (aus Holzgeist) (BERNHEIMER, G. 13, 345).

Aethylberberinjodid $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_5J$. B. Aus Berberin, C_2H_5J und Alkohol bei 100° (HENRY). — Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_5Cl + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (GAZE, *Privatmitth.*).

Berberin-Jodisoamylat $C_{20}H_{17}NO_4.C_5H_{11}J$. Gelbe Nadeln (GAZE, *Privatmitth.*).

Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4 =$



D. Man bringt in

einen Kolben 6 Thle. Berberin, 100 Thle. H_2O , 10 Thle. H_2SO_4 , 20 Thle. Eisessig, genügend Zink, einige Streifen Platinblech und erhitzt zum Kochen. Sobald die Lösung (nach 1—2 Stunden) nicht mehr heller wird, wird dieselbe filtrirt, etwaige krystallinische Ausscheidungen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und alle Lösungen durch $NaCl$ gefällt. Der abgepresste Niederschlag wird in siedendem Alkohol gelöst und durch alkoholisches Ammoniak zerlegt (HEASIWETZ, GILM, A. Spl. 2, 192). Man krystallisirt das Hydroberberin aus Benzol um (LINK, *Arch. d. Pharm.* 230, 734). — Kleine, diamantglänzende Krystallkörner oder längere, flache, monokline (HÖFFINGHOFF, J. 1889, 1970) Nadeln (aus Alkohol). Oktaeder (aus Essigäther). Schmelzp: 167° (E., SCHMIDT, *Privatmitth.*). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und viel leichter in CS_2 und $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe. Wird von Oxydationsmitteln (HNO_3) leicht in Berberin zurückverwandelt; aus einer Lösung von Hydroberberin in CS_2 wird, durch Brom, Bromwasserstoffberberin gefällt; ebenso wirkt Jod. — $C_{20}H_{21}NO_4.HCl$. Scheidet sich aus der Lösung von Hydroberberin in verdünnter, warmer Salzsäure gallertartig aus und wandelt sich allmählich in Krystalle um. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Aus der Lösung in wässrigem Alkohol krystallisiren monokline Tafeln. — $(C_{20}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orange gelbe Krystallkörner (aus heisser, alkoholischer Salzsäure). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{21}NO_4.HBr.Br_4$. Dunkelbraunes Pulver, erhalten durch Fällen von Hydroberberinsulfat mit Bromwasser (LINK). Verliert bei 106° 2 Atome Brom. Beim Kochen mit Alkohol entsteht das Dibromid $C_{20}H_{21}NO_4.Br_2 + 3H_2O$. Dasselbe krystallisirt (aus Wasser) in gelbbraunen Nadeln, die, nach dem Entwässern bei 100° , bei $175-178^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Das Dibromid wird von $Zn + HCl$ in Hydroberberin zurückverwandelt. Mit alkoholischem Kali entsteht die Verbindung $C_{19}H_{18}NO_4.Br$. — $(C_{20}H_{21}NO_4.Br_2.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag. — $C_{20}H_{21}NO_4.HI$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{20}H_{21}NO_4.HNO_3$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich. — $(C_{20}H_{21}NO_4)_2.H_2SO_4 + xH_2O$. Haarförmige Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{21}NO_4.H_2SO_4$. Kleine Warzen. — $4C_{20}H_{21}NO_4$.

$3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Große Rhomboëder. Liefert, beim Umkrystallisiren aus Wasser, das Salz $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{Br} = \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrNO}_3 \cdot \text{OCH}_3$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Hydroberberindibromid mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (LINK, *Arch. d. Pharm.* 230, 744). — Prismen (aus absol. Alkohol + Essigäther). Schmelztp.: 153—155°. Unlöslich in Wasser. — $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BrNO}_4 \cdot \text{AgNO}_3$. Atlasglänzende Täfelchen.

Methylhydroberberinjodid $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{J}$. *D.* Aus Hydroberberin und Methyljodid bei 100° (BERNHEIMER, *G.* 13, 343). — Warzen und kleine, trimetrische Tafeln (aus Holzgeist). Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Krystallisirt auch mit $1\text{H}_2\text{O}$ (GAZE, *Privatmitth.*). Schmelztp.: 228—235°. Wird durch Kalilauge nicht verändert. — $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ (G.). — $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelbes, amorphes Pulver (G.). — $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$. Gelbrother Niederschlag. Schmelztp.: 198—199° (G.). — $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Schmilzt bei 251—252° unter Zersetzung (G.).

Die aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene freie Base $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich, aus Aceton, als Krystallpulver aus, das bei 162—164° schmilzt, sich in Aceton leicht löst und an der Luft CO_2 anzieht (GAZE). Durch Trocknen bei 100° im Wasserstoffstrome entsteht daraus Methylhydroberberin $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dieses krystallisirt (aus CHCl_3 + Alkohol) in Nadeln, die bei 224—226° schmelzen, keine Kohlensäure anziehen und sich leicht in warmem CHCl_3 , aber schwer in Aether lösen. — $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Krystalle.

Aethylhydroberberinjodid $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Aus Hydroberberin und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bei 100° (HLASIWETZ, GILM; GAZE, *Privatmitth.*; LINK, *Arch. d. Pharm.* 230, 751). — Feine, lichtgelbe, rhombische Prismen. Schmilzt (wasserfrei) bei 225—226°. Salze: GAZE, *Privatmitth.*; LINK. — $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Schmilzt, wasserfrei, bei 225°. — $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Röthlichgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmelztp.: 229—230°. — $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$. Niederschlag. Schmelztp.: 180°. — $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Nadeln. Schmelztp.: 250—251° (L.). — $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 243—244°.

Die aus dem Jodid, durch Ag_2O , abgeschiedene freie Base $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + 4\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich, aus Aceton, als Krystallpulver, aus, das bei 163—165° (LINK) schmilzt und an der Luft CO_2 anzieht. Sie geht, durch Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100°, in Aethylhydroberberin $\text{C}_{30}\text{H}_{30}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ über, das (aus CHCl_3 + Alkohol) in Nadeln krystallisirt, bei 233—235° unter Zersetzung schmilzt, sich leicht in CHCl_3 löst und keine Kohlensäure anzieht (GAZE). Aethylhydroberberin krystallisirt auch mit $3\text{H}_2\text{O}$ (LINK); bei 100° hinterbleibt $1\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf 100°, im Rohr, entsteht Aethylhydroberberinjodid. — $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Tafeln; schmilzt, nach dem Entwässern, bei 261—263° (L.). — $(\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Rothgelber, amorpher Niederschlag. Schmelztp.: 220—221°. — $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Schmelztp.: 184—185°. — $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot \text{HBr}$. Nadelchen (L.). — $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot \text{HJ}$. Nadeln. Schmelztp.: 241—242°. Wird, durch Erwärmen mit Kalilauge, nicht zerlegt. — $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot \text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine Prismen. Schmelztp.: 131—132° (L.).

Berberilsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_8 = (\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H}) \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{CH}_2$. *B.* Beim Erwärmen des Anhydrids $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_8$ (s. u.) mit verd. Kalilauge auf 30° (PERKIN, *Soc.* 57, 1048). — Körnig. Schmilzt bei 177—182°, dabei in das Anhydrid übergehend. Sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 , in Hemipipinsäure und den Körper $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Daneben entsteht Berberilsäureanhydrid. Beim Erhitzen von Berberilsäure auf 250° werden ω -Aminoäthylpiperonyl-carbonsäureanhydrid $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$ und Isovanillinsäure gebildet. — $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_8$. Niederschlag.

Dimethylester $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_8 = \text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_8(\text{CH}_3)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 173—174° (PERKIN). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Anhydrid $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_8 = (\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{O}_2 \cdot \text{CH}_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eingießen der heißen Lösung von 9 g KMnO_4 in 500 ccm Wasser in eine auf 70° erwärmte und mit 1 g K_2CO_3 versetzte Lösung von 7 g salzsaurem Berberin in 500 ccm Wasser (PERKIN, *Soc.* 55, 78; 57, 1037). Man löst den gefällten Braunstein durch SO_2 und filtrirt. Das Filtrat enthält Oxy- und Dioxyberberin. Den gewaschenen Niederschlag schüttelt man mit verd. Sodalösung bei 40°. Hierbei löst sich Berberilsäure. Das ungelöst bleibende Berberilsäureanhydrid wird mit Wasser gewaschen und, nach dem Trocknen, in 4 Thle. kochender Essigsäure (von 90%) gelöst.

Nach dem Erkalten und mehrtägigen Stehen krystallisirt zunächst Berberilsäureanhydrid aus; gelöst bleibt Berberal $C_{20}H_{17}NO_7$. Entsteht auch beim Erhitzen der Berberilsäure für sich, oder beim Kochen derselben mit verd. H_2SO_4 . Beim Erhitzen der Verbindung von Hemipinsäure mit ω -Aminoäthylpiperonylcarbonsäure $CH_2O_2.C_6H_2(CO_2H).CH_2.CH_2.NH_2$ auf $180-200^\circ$ (PERKIN). — Fläche, glänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 236 bis 237° . Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und Aceton, leicht in heissem Eisessig. Löst sich unzersetzt bei $30-40^\circ$ in Soda. Löst sich in NH_3 oder Natron, dabei in Berberilsäure übergehend. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{16}ClNO_7$, den Körper $C_{20}H_{19}NO_7$ und Berberilsäurechlorid. — $Cu.A_2 + 2H_2O$. Hellbrauner Niederschlag. — Ag.A. Fällt, in der Kälte, als gelatinöser Niederschlag aus.

Methylester $C_{21}H_{19}NO_8 = C_{20}H_{16}NO_8.CH_3$. B. Aus dem Silbersalz und CH_3J (PERKIN). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: $178-179^\circ$. Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w.



Aus dem Anhydrid $C_{20}H_{17}NO_8$ und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 57, 1041). — Glänzende Prismen (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: $139-140^\circ$. Sehr leicht löslich in Eisessig. Wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 leicht verseift.

Chlorid $C_{20}H_{16}ClNO_7 = (CH_3O)_2.C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N.C_2H_4.C_6H_2(COCl).O_2.CH_2$. B. Beim Kochen von 3 g des Anhydrids $C_{20}H_{17}NO_8$ mit 50 g $CHCl_3$ und 8 g PCl_5 (PERKIN, *Soc.* 57, 1042). — Dicke Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 167° . Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Verbindung $C_{20}H_{19}NO_7$. B. Man kocht $\frac{1}{2}$ Stunde lang 3 g Berberilsäureanhydrid mit 40 g $CHCl_3$ und 6 g PCl_5 , verjagt das Chloroform, schüttelt den Rückstand mit Wasser und löst ihn dann in viel kochendem Alkohol. Das Auskrystallisirte kocht man mit Benzol, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt den Rückstand dreimal aus Alkohol um (PERKIN, *Soc.* 57, 1044). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: $139-140^\circ$. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroin, äusserst leicht in $CHCl_3$ und Benzol; die Lösungen fluoresciren wie jene des Chiuins. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Berberilsäure.

Amid $C_{20}H_{18}N_2O_7 = (CH_3O)_2.C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N.C_2H_4.C_6H_2(CO.NH_2).O_2.CH_2$. B. Aus dem Chlorid und alkoholischem NH_3 bei 100° (PERKIN, *Soc.* 57, 1046). — Federartige Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 203° . Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Anilid $C_{26}H_{22}N_2O_2 = C_{10}H_{14}O_4.N.C_2H_4.C_6H_2(CO.NH.C_6H_5).O_2.CH_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199° (PERKIN). Schwer löslich in kaltem Alkohol und CS_2 .

Verbindungen $C_{20}H_{17}NO_7$. a. Berberal $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO.N \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2.CH_2.C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \right\rangle CH_2$. B. Bei der Oxydation von Berberin durch $KMnO_4$ (PERKIN, *Soc.* 55, 81; 57, 1062). Man verdunstet die essigsauren Filtrate vor der Darstellung des Berberilsäureanhydrids und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um. Entsteht auch beim Erhitzen von Pseudo-Opiansäure mit ω -Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid auf 210° (PERKIN). — Perlmutterglänzende Tafeln aus Alkohol; krystallisirt aus Eisessig zuweilen in essigsäurehaltigen Prismen. Schmelzp.: $148-150^\circ$. Fast unlöslich in kaltem Benzol, schwer löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 , in Pseudoopiansäure und α -Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht zunächst pseudoopiansaures ω -Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. Beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin (+ Natriumacetat) auf 130° entsteht ein Körper $C_{22}H_{22}N_4O_8$ (?), der (aus Fuselöl) in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 250° noch nicht schmilzt.

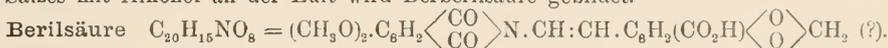
b. Isoberberal $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO.N \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2 \left\langle \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \right\rangle CH_2(CO:CHO:CH_3O:CH_3O = 1:6:2:3)$. B. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf $210-215^\circ$ von 1,8 g Opiansäure mit 1,6 g ω -Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 57, 1081). — Glänzende Tafeln (aus Toluol). Schmelzp.: 185° . Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Ligroin; die Lösungen fluoresciren wie jene des Berberals.

Oxyberberin $C_{20}H_{17}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} CH.C \\ CO.N \end{array} \right\rangle CH_2.CH_2.C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \right\rangle CH_2$ (?). B. Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Berberin durch $KMnO_4$ (PERKIN, *Soc.* 57, 1085). — D. Siehe Berberilsäureanhydrid. Das (durch SO_2) saure Filtrat des Berberilsäureanhydrids verdunstet man auf die Hälfte und behandelt den hierbei aus-

geschiedenen Niederschlag wiederholt mit HCl (von 5 %), um unorganische Beimengungen auszuziehen. Dann kocht man mit Eisessig, bis $\frac{2}{3}$ derselben gelöst sind, und filtrirt heiß. Ungelöst bleibt Dioxyberberin; das Filtrat, auf die Hälfte eingedampft, liefert essigsäures Oxyberberin. Oder man löst das Gemenge von Oxy- und Dioxyberberin in verd. alkoholischem Kali, filtrirt heiß und kühlt das Filtrat rasch ab. Hierbei krystallisiert zunächst Oxyberberin aus. — Glänzende, gelbe Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 198 bis 200°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Benzol, mäfsig in kochendem Xylol, sehr leicht in heißem Eisessig. Die Lösung in Schwefelsäure (von 50 %) wird, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure, tiefbraun und dann intensiv violett. — Acetat $C_{20}H_{17}NO_6 \cdot C_2H_4O_2$. Glänzende, gelbe Krystalle. Verliert, schon an der Luft, Säure.



Siehe Oxyberberin (PERKIN, *Soc.* 57, 1087). Man krystallisiert das Rohprodukt aus Anilin um. — Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in kochendem Anilin und Nitrobenzol. Löst sich in Vitriolöl; die violettrothe Lösung wird beim Erwärmen intensiv olivengrün. Löst sich leicht in einer heißen, alkoholischen Lösung von Kali; beim Erkalten scheidet sich das Salz $C_{20}H_{15}NO_7 \cdot K + 3H_2O$ (?) in orangefarbenen Nadeln aus. Säuren scheiden daraus Dioxyberberin aus. Beim Stehen des Salzes mit Alkohol an der Luft wird Berberisäure gebildet.



B. Bei der Oxydation von Berberin durch $KMnO_4$ (PERKIN, *Soc.* 57, 1091). Das Filtrat von der Darstellung des Oxy- und Dioxyberberins wird eingedunstet und der Rückstand 20 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den ätherischen Auszug und erwärmt den Rückstand mit sodahaltigem Wasser, wobei Hemipinsäureanhydrid ungelöst bleibt. Aus der filtrirten Lösung krystallisiert, beim Erkalten, ω -Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. Aus dem Filtrat hiervon wird durch HCl Berlisäure gefällt. Man krystallisiert dieselbe aus Eisessig um. — Glänzende Tafeln. Schmilzt bei 198—200° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in kochendem Eisessig. — Ag.Ä. Niederschlag.

Berberolin $C_{18}H_{13}NO_4$. B. Beim Kochen von Berberin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (PERKIN, *Soc.* 55, 87). $C_{20}H_{17}NO_4 + 2HJ = C_{18}H_{13}NO_4 + 2CH_3J$. — $(C_{18}H_{13}NO_4)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Flocken (aus Wasser).

2. Oxyacanthin $C_{19}H_{21}NO_3$. a. α -Derivat. V. Findet sich, neben Berberin, in der Wurzelrinde von Berberis vulgaris (WACKER, *J.* 1861, 545; HESSE, *B.* 19, 3190; vgl. POLEX, *Berz. Jahresb.* 17, 267) und B. aquifolium (RÜDEL, *Privatnith.*). Wird aus der Mutterlauge von der Darstellung des Berberins durch Soda gefällt. Man löst den Niederschlag in Aether, bindet die in den Aether übergegangene Basen an Essigsäure und versetzt die Acetate mit Glaubersalz, wodurch Oxyacanthinsulfat gefällt wird (H.). — Wird aus der Lösung der Salze, durch NH_3 , in wasserhaltigen Flocken gefällt, die bei 138 bis 150° schmelzen (H.). Krystallisiert aus Alkohol oder Aether in wasserfreien Nadeln, die bei 208—214° (H.), bei 202—204° (RÜDEL) schmelzen. Kaum löslich in Ligroin, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei $p = 4$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +131,6^\circ$. Scheidet aus HJO_3 Jod ab. Die heiße, wässrige Lösung des Hydrochlorids wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Reaktionen des Oxyacanthins: HIRSCHHAUSEN, *Fv.* 24, 162.

Salze: HESSE; RÜDEL. — $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Für $p = 2$ und $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = 163,6^\circ$. — $(C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 5H_2O$ und $6H_2O$. Gelber Niederschlag. Verkohlt, ohne zu schmelzen. — $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 4H_2O$. Goldgelber, amorpher Niederschlag. — $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HNO_3$. Nadeln. — $(C_{19}H_{21}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen und $+6H_2O$ — kleine Prismen. Hält $4H_2O$ (R.).

b. β -Derivat. Das α -Oxyacanthin löst sich sehr wenig in Natroulauge und kann dieser Lösung, durch Aether, entzogen werden. Wird es aber mit wässriger Kallilauge erhitzt, oder versetzt man es mit Alkohol und Kalilauge, so geht es in β -Oxyacanthin über, und kann nun, der alkalischen Lösung, nicht mehr durch Aether entzogen werden. Es wird aus der alkalischen Lösung, durch NH_4Cl , gefällt, geht aber, beim Trocknen an der Luft, in α -Oxyacanthin über (HESSE, *B.* 19, 3192). Auch durch HCl wird zunächst β -Oxyacanthin ausgefällt, allein dieses geht bald in salzsaures Oxyacanthin über.

3. Berbamin $C_{18}H_{19}NO_3 + 2H_2O$. V. Findet sich, neben Berberin und Oxyacanthin, in der Berberiswurzel (HESSE, *B.* 19, 3193; RÜDEL, *Privatnith.*). — D. Die Mutterlauge von der Darstellung des Oxyacanthinsulfates wird durch $NaNO_3$ gefällt und der Niederschlag durch NH_3 zerlegt. — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 156° (H.); Schmelzp.: 197—210° (R.). Löst sich ziemlich leicht in

Aether und krystallisirt daraus wasserfrei in Warzen. — $(C_{18}H_{19}NO_3.HCl).PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3 + 5H_2O$. Goldgelber, amorpher Niederschlag. — $(C_{18}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Blättchen oder Nadeln.

4. **Canadin** $C_{20}H_{21}NO_4 = C_{18}H_{15}NO_2(OCH_3)_2$. *V.* In sehr kleiner Menge in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* (SCHMIDT, *Privatmitth.*; vgl. HALE, *J.* 1873, 819; BURT, *J.* 1875, 784). — *D.* Man zieht die Wurzel mit essigsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Lösung mit NH_3 löst die gefällten Basen in verd. H_2SO_4 und versetzt mit etwas HNO_3 . Das ausgeschiedene Nitrat wird durch NH_3 zerlegt und die freien Basen wiederholt, in gleicher Weise, mit verd. H_2SO_4 und etwas HNO_3 behandelt. Man stellt endlich das Sulfat dar und krystallisirt dasselbe wiederholt aus kaltem Wasser um. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: $132,5^{\circ}$. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Stark linksdrehend. Reagirt neutral. Geht, durch Erhitzen mit Jod (+ Alkohol), in Berberin über. — $Cu = C_{20}H_{21}NO_4$. — $Cu.HCl$. Krystallinischer Niederschlag. — $(Cu.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelber, amorpher Niederschlag. — $Cu.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Rothbrauner, flockiger Niederschlag. — $Cu.HNO_3$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.H_2SO_4$. Große, monokline Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch, mit $1H_2O$, in Nadeln.

Jodmethylat $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3J$. Kleine Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: $228-232^{\circ}$ (SCHMIDT). — $(C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

19. **Boldin**. *V.* In den Blättern von *Pennis boldus* (Chile) (BOURGOIN, VERNE, *J.* 1872, 764).

20. **Capsicin**. *V.* In den Früchten von *Capsicum fastigiatum* und daraus durch Alkohol extrahirbar (THRESH, *J.* 1876, 883). — Blätterige Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Kali. Sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Das salzsaure Salz krystallisirt in Würfeln und Tetraëdern, das Sulfat in Prismen.

21. **Carpain** $C_{14}H_{25}NO_2$. *V.* In den Blättern von *Carica Papaya L.* (VAN RYN, *Privatmitth.*). — *D.* Die getrockneten und gepulverten Blätter werden mit ammoniakalischem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung abdestillirt und der Rückstand mit säurehaltigem Wasser übersättigt. Man schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus, übersättigt dann mit Natron und schüttelt abermals mit Aether aus. — Glänzende, monokline Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzpt.: 121° (kor.). Schmeckt sehr bitter. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in CS_2 . 1 Thl. löst sich in 9 Thln. absol. Alkohol und in 574 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,95), in 33 Thln. Aether, in 5,5 Thln. Benzol, in 103 Thln. Ligroin. Für die Lösung in absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = 21^{\circ} 55'$. — $C_{14}H_{25}NO_2.HCl$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen 11,6 Thle. Salz. — $(C_{14}H_{25}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ockergelber, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Alkohol. — $C_{14}H_{25}NO_2.HCl.AuCl_3 + 5H_2O$. Gelber Niederschlag; Nadeln (aus Alkohol). — $C_{14}H_{25}NO_2.HBr$. Nadeln. — $C_{14}H_{25}NO_2.HJ$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{25}NO_2.NHO_3 + H_2O$. Blätter. Löslich in 50 Thln. Wasser. — $C_{14}H_{25}NO_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Nitrosocarpain $C_{14}H_{24}N_2O_3 = C_{14}H_{24}(NO)NO_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: $144-145^{\circ}$ (VAN RYN).

Aethylcarpain $C_{16}H_{29}NO_2 = C_{14}H_{24}NO_2(C_2H_5)$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Carpain und C_2H_5J bei 100° , im Rohr (VAN RYN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 91° . Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{16}H_{29}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Ockergelber, amorpher Niederschlag. — $C_{16}H_{29}NO_2.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe, mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei $175-176^{\circ}$ unter Zersetzung. — $C_{16}H_{29}NO_2.HJ$. Schmilzt bei 235° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser.

Jodäthylat $C_{16}H_{29}NO_2.C_2H_5J$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Alkohol (VAN RYN). — $(C_{16}H_{29}NO_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_{16}H_{29}NO_2.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Citronengelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzpt.: $170-171^{\circ}$. Leicht löslich in Alkohol.

22. **Alkaloïde in Chelidonium majus**. 1. Chelerythrin $C_{21}H_{17}NO_4 = C_{19}H_{11}NO_2(OCH_3)_2$. *V.* Neben anderen Basen im Kraute und der Wurzel von *Chelidonium majus* (PROBST, *A.* 29, 120; KÖNIG, *Privatmitth.*). In der Wurzel von *Glaucium luteum* (PROBST, *A.* 31, 250). In der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* (PROBST; SCHL, *A.* 43, 233 und

J. 1855, 566; KÖNIG, TIETZ, *Privatmitth.*) In der Rinde und dem Holze von *Bocconia frutescens*; in *Escholtzia californica* (BATTANDIER, *Bl.* [3] 15, 541). — *D.* Die zerkleinerte Wurzel von *Sanguinaria canadensis* wird mit essigsäurehaltigem Alkohol erschöpft, von der Lösung der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Man übersättigt die filtrirte Lösung mit NH_3 ; hierbei fallen Chelerythrin, Sanguinarin und α -Protopin an, während β - und γ -Homochelidonin gelöst bleiben. Den Niederschlag erschöpft man mit Aether, welcher Sanguinarin und Protopin ungelöst lässt. Man verdunstet die ätherische Lösung und erwärmt den Rückstand mit Alkohol, welcher Sanguinarin und Protopin aufnimmt. Das vom Alkohol nicht gelöste Gemenge von Chelerythrin und Sanguinarin trennt man durch fraktionirte Krystallisation aus Essigäther; hierbei krystallisirt zunächst Chelerythrin. — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, in rhomboëdrischen Krystallen, die bei 150° den Alkohol nicht abgeben und bei 203° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther; die Lösungen fluoresciren blau. — $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$. Feine, eigelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt, aus Alkohol, mit $4\text{H}_2\text{O}$. Der Staub reizt heftig die Schleimhäute. — $(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Feine, goldgelbe Nadeln. — $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Lange, glänzende, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 233° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. — $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_4 \cdot \text{HJ}$. Gelbe Nadeln.

2. Sanguinarin $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{NO}_3 \cdot \text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *V.* In der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* (DANA, *Berz. Jahresb.* 9, 221; SCHIEL, *A.* 43, 233; *J.* 1855, 566; NASCHOLD, *Z.* 1870, 119; HENSCHKE, *Soc.* 56, 62; KÖNIG, TIETZ, *Privatmitth.*). — *D.* Siehe Chelerythrin. — Nadeln (aus Essigäther). Krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ und $1\text{H}_2\text{O}$. Schmelzpt.: 213° . Ist in Aceton und Holzgeist löslicher als Chelerythrin. Die Salze sind blutroth. — $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Lange, rothe Nadeln. — $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ (bei 100°). Amorphes, gelbes Pulver. — $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Braunrother, flockiger, Niederschlag. — $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Rothe Nadeln.

3. Chelidonin $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5 + \text{H}_2\text{O}$. *V.* Findet sich, neben Chelerythrin, in (der Wurzel von) *Chelidonium majus* (PROBST, *A.* 29, 123; WILL, *A.* 35, 113; vgl. REULING, *A.* 29, 131). In der Wurzel von *Stylophoron diphyllum* (SELLE, *Privatmitth.*). — *D.* Das aus *Chelidonium majus* dargestellte rohe Chelerythrin wird mit Aether behandelt, wobei Chelidonin zurückbleibt. Dieses wird in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure gefällt und das ausgeschiedene Salz durch NH_3 zerlegt. Man wiederholt die Behandlung mit HCl und NH_3 und krystallisirt das freie Alkaloid aus Essigsäure um (PROBST). — Glasglänzende, monokline Tafeln (P.) oder Krystallpulver (W.). Schmelzpt.: 135° (EYKMAN, *R.* 3, 190). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation durch KMnO_4 entstehen Oxalsäure und Methylamin (HENSCHKE, *Privatmitth.*) Reaktionen des Chelidonins: KÜGELOEN, *Fr.* 24, 165. Nicht giftig. Beim Uebergießen mit einem Gemisch aus 1 Tropfen Guajakol und 0,5 cem Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) entsteht eine karminrothe Färbung (BATTANDIER, *Bl.* [3] 13, 446). — Salze: HENSCHKE. — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl}$. Feine Krystalle, die sich in 325 Thln. Wasser von 18° lösen (P.). — $(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich körnig wird. — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Dunkelpurpurrothe Nadelchen (aus Alkohol). — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5 \cdot \text{HNO}_3$. Säulen. Schwer löslich in Wasser. — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystalle (aus absolutem Alkohol).

Jodäthylat $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Nadeln (aus Aetheralkohol) (HENSCHKE). — $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Kleine Krystalle. — $(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelbrothes, amorphes Pulver.

4. Homochelidonin $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5 = \text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_3(\text{OCH}_3)_2$. a. α -Derivat. *V.* In der Wurzel von *Chelidonium majus*. Findet sich in den Mutterlauge von der Darstellung des β -Homochelidonins (SELLE). In der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* (KÖNIG, TIETZ, *Privatmitth.*). — Trimetrische (LÜDECKE) Prismen (aus Essigäther). Schmelzpt.: 182° . Sehr leicht löslich in CHCl_3 , schwerer in Alkohol und Essigäther, sehr schwer in Aether. Entwickelt mit HJ 2 Mol. CH_3J . — $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Gelber Niederschlag. — $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Gelber Niederschlag; gelbrothe Nadeln (aus Alkohol).

b. β -Derivat. *V.* In der Wurzel von *Chelidonium majus* (SELLE, *Privatmitth.*). — *D.* Die durch Natron (und Aether) aus dem Extrakt der Wurzel gewonnenen Alkalöide werden in Alkohol gelöst und durch HCl salzsaures Chelidonin gefällt. Das Filtrat wird durch Alkali gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, wobei zunächst β -Homochelidonin sich ausscheidet. Man löst es in HCl , fällt die Lösung durch NH_3 , filtrirt und schüttelt das Filtrat mit CHCl_3 . Das ins Chloroform übergegangene β -Homochelidonin krystallisirt man aus Essigäther um. — Krystalle. Schmelzpt.: 159° . Ent-

wickelt mit H_2 2 Mol. CH_3J . — $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. — $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Hellgelber Niederschlag. — $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Rothgelbes Pulver.
 c. γ -Derivat. γ . In der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* (KÖNIG, TIETZ, *Privatmitth.*). — Das ammoniakalische Filtrat von der Darstellung des Chelerythrins (s. d.) wird mit CHCl_3 ausgeschüttelt, die Chloroformlösung verdunstet und der Rückstand fraktionirt, aus Essigäther krystallisirt. — Krystallisirt, aus alkoholhaltigem Essigäther, mit $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, in Tafeln, die bei $159\text{--}160^\circ$ und, nach dem Trocknen bei 100° , bei 169° schmelzen. Gleicht sehr dem β -Homochelidonin. — $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ (bei 100°). Hellgelber, amorpher Niederschlag. — $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Gelbrother, amorpher Niederschlag.

Jodmethylat $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Blassgelbe Prismen (KÖNIG, TIETZ). — $(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{CH}_3\text{J})_2\cdot\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Hellgelbes, amorphes Pulver.

5. Protopin, Macleyin $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_5$. γ . In kleiner Menge im Opium (HESSE, *A. Spl.* 8, 318). In der Wurzel von *Macleya cordata* (EYKMAN, *R.* 3, 182). In der Wurzel von *Chelidonium majus* (SELLE, *B.* 23 [2] 698). In der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* (KÖNIG, TIETZ, *Privatmitth.*). Man verwandelt das Rohprodukt in das Sulfat. — Warzen. Schmelz-p.: 207° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Essigäther, sehr schwer in Aether. Frisch gefälltes Protopin löst sich in Aether, scheidet sich aber, aus dieser Lösung, bald in charakteristischen Warzen ab. 1 Thl. löst sich in 15 Thln. CHCl_3 (E.). Etwas löslich in NH_3 , unlöslich in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe auf. — $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_5\cdot\text{HCl}$. Prismen. Löslich in 140 Thln. Wasser (E.). — $(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_5\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt auch mit $2\text{H}_2\text{O}$ (?). — $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_5\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Rothbraunes Pulver (K., T.). Schmelz-p.: 198° . — $(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_5)_2\cdot\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Dungenelgelbe Prismen (E.).

23. Alkaloïde der Chinarinden. Man unterscheidet echte und falsche Chinarinden. Die echten Chinarinden stammen nur von Cinchona-Arten und enthalten Chinin, Cinchonin u. s. w. Zur Erkennung einer echten Chinarinde genügt es, etwa $\frac{1}{2}$ g derselben im Proberohre zu erhitzen, wobei ein rother Dampf entweicht, der sich zu einem carminrothen Oele verdichtet (GRAHE, *J.* 1858, 631).

Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkaloïden in den Chinarinden.
 Die Alkaloïde finden sich in unlöslicher Form, an Gerbsäure und Chinasäure gebunden, in den Rinden und können daher kaum durch Wasser ausgezogen werden. Man behandelt die Rinden deshalb mit säurehaltigem Wasser oder setzt die Alkaloïde durch Basen in Freiheit. — Die früher vorgeschlagenen Methoden zur Werthbestimmung der Chinarinden sind von VAN DER BURG (*Fr.* 4, 273) einer eingehenden, experimentellen Prüfung unterzogen worden. Das völlige Extrahiren der Rinde mit Kalk und Alkohol (DE VRIJ, *Fr.* 4, 202) gelingt nach VAN DER BURG sehr schwer. Vgl. dagegen: FLÜCKIGER, *Fr.* 21, 467; SCHACHT, *Fr.* 21, 468; H. MEYER, *Fr.* 22, 293. — Nach HAGER (*Fr.* 8, 477) werden 10 g der gepulverten Rinde mit 130 g Wasser übergossen, 20 Tropfen Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) zugegeben und $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. Dann setzt man 15 g Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,115) allmählich hinzu, kocht 15–20 Minuten lang, lässt erkalten und füllt mit Wasser bis zu 110 cm Gesamtvolumen auf. Man filtrirt die Lösung durch ein Filter von $10\frac{1}{2}$ –11 cm Durchmesser, wägt das Filtrat und versetzt es mit 50 cm einer kaltgesättigten Pikrinsäurelösung. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wird der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 8,24 Thle. des Niederschlages entsprechen 3,5 Thln. Alkaloïden, da 10 Thle. einer guten (Calisaya) Rinde etwa 0,25 Thle. Chinin, 0,05 Thle. Chinonin und 0,05 Thle. „Chinidin“ enthalten. Trotz der Bemerkungen von DER BURG's (*Fr.* 9, 305) ist nach MEDIN (*Fr.* 11, 447) das HAGER'sche Verfahren das schnellste und bequemste. GÜNNING (*Fr.* 9, 498) behandelt die Rinden mit Kali, giebt dann Gyps hinzu, trocknet und zieht mit Fuselöl aus. Nach dem Verdunsten des Fuselöls werden die Alkaloïde gewogen. Verfahren von PROLIUS: *Fr.* 22, 132; Bemerkungen dazu von KIESEL; DE VRIJ; BIEL: *Fr.* 22, 133. — H. MEYER (*Fr.* 22, 293) kocht 10 g des feinen Chinapulvers mit 12 g frisch bereitetem Kalkhydrat und 180 cm Alkohol (von 90 %) 1 Stunde lang, lässt erkalten und fügt Alkohol (von 90 %) hinzu, bis das Totalgewicht 190 g beträgt. Man filtrirt, verdunstet 100 cm des Filtrates (= 5 g Chinarinde), nach dem Zusatz von 20 cm Schwefelsäure (von 1 %) auf dem Wasserbade, bis der Alkohol verjagt ist, kühlt ab, gießt 10 cm Wasser hinzu und filtrirt. Der Filterinhalt wird wiederholt mit Wasser gewaschen, das Filtrat und Waschwasser mit Natron übersättigt und wiederholt mit (50 cm) Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung fängt man in einem tarirten Kölbchen auf, verdunstet das Chloroform, trocknet den Rückstand bei 110° und wägt. — Verfahren von DE VRIJ: *Fr.* 25, 598; *J.* 1873, 787; *R.* 1, 68. Verfahren von EYKMAN, *Fr.* 22, 292;

SWAVING, *R.* 4, 186; SHIMOYAMA, *Fr.* 24, 630; KÜRSTEINER, *Fr.* 32, 261. Bestimmung und quantitative Trennung der Alkaloïde: DE VRIJ, *Fr.* 12, 320; vgl. *J.* 1869, 940; HIEBIG, *Fr.* 20, 144; HAUBENSACK, *Fr.* 31, 228; KELLER, *Fr.* 33, 490. Alkaloïdgehalt in verschiedenen Chinarinden von Ootacamund: DE VRIJ, *J.* 1874, 910.

Die Chinaalkaloïde besitzen ein verschiedenes Drehungsvermögen und lassen sich daher nicht nur für sich, sondern auch in einfachen Gemischen, durch den Polarisationsapparat leicht quantitativ bestimmen. Doch auch für die bloße Prüfung der Reinheit von Alkaloïden ist die optische Probe besonders geeignet (HESSE, *A.* 182, 128).

1. Chinin $C_{20}H_{21}N_2O_2 + 3H_2O = CH_3O.C_9H_8N.C_9H_7N(OH).CH_3 + 3H_2O$ (?). *V.* In *Cinchona Calisaya*, *C. lancifolia*, *C. Pitayensis*, *C. officinalis*, *Cinchona tucujensis* u. a., neben anderen Alkaloïden, namentlich viel amorph. Es findet sich nicht im Holze dieser Bäume; in größerer Menge in der äußeren Rinde als im Bast (CARLES, *J.* 1873, 786). — *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 100° von trockenem Cupreïn mit (1 $\frac{1}{2}$ At.) Natrium, gelöst in Methylalkohol und (1 $\frac{1}{2}$ Mol.) Methylnitrat (GRIMAU, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 306). — *D.* Die zerkleinerten Rinden werden mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ausgezogen und die Lösung mit Natron oder Kalk gefällt. Den Niederschlag löst man in Alkohol, stellt aus dem freien Alkaloïd, durch genaues Neutralisiren mit Schwefelsäure, das Sulfat dar und krystallisirt dieses wiederholt aus Wasser um. Hierbei krystallisirt zunächst Chininsulfat, während die anderen Alkaloïde in Lösung bleiben. Das Sulfat wird durch NH_3 zerlegt. Ein sehr reines Chinin wird durch Zerlegen des Superjodids mit H_2S erhalten (DE VRIJ, ALLUARD, *J.* 1864, 445). — Das Chinin wird aus der Lösung seiner Salze, durch Alkalien, wasserfrei und amorph niedergeschlagen, wandelt sich aber bald, unter Aufnahme von 3 H_2O , in kleine Krystalle um (HESSE, *A.* 135, 326). Aus einer erwärmten Lösung eines Chininsalzes wird, durch Soda oder $NaHCO_3$, die wasserfreie Base in kleinen Nadeln gefällt (HESSE, *B.* 10, 2153). Digerirt man eine Lösung des Hydrates in verdünntem Alkohol 8 Tage lang bei 30°, so krystallisirt wasserfreies Chinin in langen, seidenglänzenden Nadeln aus (HESSE, *A.* 176, 207). Das Hydrat schmilzt bei 57° und löst sich in 1670 Thln. Wasser von 15°; das entwässerte Chinin schmilzt bei 172,8° (kor.) (LENZ, *Fr.* 27, 559) und löst sich in 1960 Thln. Wasser von 15° (H.). Schmelzpt.: 174,4—175° (H., *A.* 258, 135). Nach SESTINI (*Fr.* 6, 360) löst sich 1 Thl. wasserfreies Chinin bei 20° in 1667 Thln. Wasser und bei 100° in 902,5 Thln. In Aether lösen sich wasserfreies Chinin, und das Hydrat gleich leicht (bei 10° in 1 Thl. Aether vom spec. Gew. = 0,7305) (HESSE, *A.* 135, 327); aus der Lösung scheidet sich zuweilen gallertartiges Chinin aus, von dem 1 Thl. (wasserfrei) sich bei 15° in 16—25,5 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) löst (H., *B.* 10, 2153; vgl. DEMEYER, *J.* 1863, 442). 100 Thle. Chloroform lösen 57,47 Thle. Chinin (PETENKOPFER, *J.* 1858, 363). Löslich in 30 Thln. siedendem Benzol und in 200 Thln. Benzol bei 15° (OUDEMANS, *J.* 1874, 867). 1 Thl. löst sich bei 15° in 909 Thln. und bei 138° in 155 Thln. Xylol (SWAVING, *R.* 4, 186). Sehr leicht löslich in Alkohol, besonders in absolutem; leicht in CS_2 , sehr wenig in Ligroïn. Nach REGNAULD (*J.* 1875, 769) löst sich 1 Thl. Chinin (Hydrat?) bei 15° in 2024 Thln. Wasser; in 1,133 Thln. absolutem Alkohol; in 1,926 Thln. $CHCl_3$; in 22,632 Thln. Aether und bei 100° in 760 Thln. Wasser. Linksdrehend; für eine Lösung von p-Grannm Chininhydrat in 100 ccm einer Lösung in Alkohol (von 97%) bei 15° ist $[\alpha]_D = 0,657$. p—145,2° (HESSE, *A.* 176, 206; 182, 131). Für die Lösung in einem Gemisch aus 1 Vol Alkohol (von 97%) und 2 Vol. $CHCl_3$ ist für p = 0,7—2,3° und bei 16,8—17,4° $[\alpha]_D = -164,4°$ (LENZ, *Fr.* 27, 561). Drehungsvermögen des Chinins in verschiedenen Lösungsmitteln: OUDEMANS, *A.* 182, 44. — Die Lösungen des Chinins in verdünnter Schwefelsäure, HNO_3 , H_3PO_4 , Essigsäure, Weinsäure u. s. w. fluoresciren blau; durch Salzsäure, HBr, HJ, 4HCN.Fe(CN) $_2$ und Hyposulfite wird die Fluorescenz aufgehoben (STOKES, *J.* 1869, 171).

Beim Behandeln von Chininsulfat mit $KMnO_4$ entstehen NH_3 , Oxalsäure und Pyridinricarbonsäure (HOOGWERFF, DORP, *B.* 12, 158); erfolgt die Einwirkung bei 0°, so bilden sich zunächst Ameisensäure und Chitenin $C_{10}H_{22}N_2O_4$ (SKRAUP, *B.* 12, 1104). Freies Chinin liefert mit $KMnO_4$ Pyridindicarbonsäure und einen rothen Körper Chinetin, der von $KMnO_4$ zu Pyridindicarbonsäure oxydirt wird (RAMSAY, DOBBIE, *B.* 11, 327). Geht die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich, so werden 41,6—44,2% des Stickstoffes als NH_3 ; 23,6—26,1% des Kohlenstoffes als Oxalsäure und 34—35,7% des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGWERFF, VAN DORP, *A.* 204, 90). Von Chromsäure wird Chinin zu Chininsäure $C_{11}H_9NO_8$ oxydirt. Daneben entstehen CO_2 , etwas Ameisensäure (SKRAUP, *M.* 2, 591), ν -Pyridinricarbonsäure, Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4$ und Cincholoipon $C_8H_{17}NO_2$. Beim Kochen von Chinin mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 erhielten COMSTOCK und KÖNIGS (*B.* 17, 1994), außer Chininsäure, eine Mutterlauge, aus welcher, durch Bromwasser, der Körper $C_9H_{13}Br_2NO$ (s. Cinchonin) abgeschieden wurde. Beim Kochen von Chinin mit Salpetersäure entsteht eine Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure). Beim Behandeln mit

Zink und Schwefelsäure wird Chinin zu Dihydrochinin und, durch Natrium und Alkohol, zu Tetrahydrochinin reducirt. Liefert, bei der Destillation mit Kali, dieselben Chinolinbasen wie Cinchonin. Beim Erhitzen von Chinin mit Kali auf 180—190° entstehen Ameisensäure (WERTHEIM, *J.* 1849, 370) und p-Methoxychinolin $C_{10}H_9NO$ (WYSCHNEGRADSKY, BUTLEROW, *B.* 11, 1254; 12, 2094; vgl. REYNOSO, *J.* 1852, 321). Salzsaures Chinin liefert, bei langem Stehen, mit konc. HCl Hydrochlorchinin $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$; ebenso, und noch schneller entsteht aus Chininhydrobromid und HBr Hydrobromchinin $C_{20}H_{15}BrN_2O_2$ und ebenso mit HJ: Hydrojodchinin und Dihydrojodapochinin. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140—150° tritt Spaltung in Methylchlorid, Apochinin $C_{16}H_{22}N_2O_2$, Hydrochlorapochinin u. a. ein; unter Anwendung höchst gesättigter Säure wird Hydrochlorapochinin gebildet. Salzsaures Chinin liefert mit PCl_5 Chininchlorid $CH_3O.C_9H_5N.C_{10}H_{15}ClN$, das, bei der Reduktion mit Eisenfeile (+ verd. H_2SO_4), Desoxychinin $C_{20}H_{24}N_2O$ liefert. Beim Erhitzen mit verd. HJ auf 145° entsteht jodwasserstoffsaures Apochinin. Erhitzt man Chinin mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 120—130° oder mit Glycerin auf 180°, oder schmilzt man das Disulfat, so wandelt sich das Chinin in das isomere Chinicin um. Chinin löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Isocinchonin. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure. Verhalten gegen Brom: COLSON, *B.* 22 [2] 297. Säurechloride erzeugen Monoderivate (Acetylchinin u. s. w.). Die Salze des Chinins färben sich am Lichte gelb und zersetzen sich; wahrscheinlich wird hierbei auch etwas Chinicin gebildet. Das Chinin wirkt stark antiseptisch und hemmt die Fäulniß; Chininsalze sind viel weniger wirksam (ROBIN, *J.* 1851, 721). Chinin wirkt auf niedere Organismen wie ein starkes Gift.

Reaktionen auf Chinin. 1. Versetzt man eine Lösung von Chinin mit Chlorwasser und dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (BRANDES, *Arch. d. Pharm.* 13, 65; ANDRÉ, *A. ch.* [2] 71, 195). BRANDES und LEBER (*A.* 32, 270) nennen den grünen Körper Thalleiochin. Hat man es mit sehr kleinen Mengen Chinin zu thun, so wendet man besser Bromwasser an (FLÜCKIGER, *Fr.* 11, 318). Es lässt sich dann noch $\frac{1}{20000}$ Chinin nachweisen.

2. Versetzt man eine Lösung von Chininsulfat mit wenig concentrirtem, salzsäurefreiem Chlorwasser und dann mit überschüssigem Blutlaugensalz, so entsteht eine tief dunkelrothe Färbung. Ist verhältnissmäßig zu viel Chlor angewendet worden, so giebt man noch einen Tropfen Ammoniak hinzu (VOGEL, *A.* 73, 221; 86, 122). Diese Reaktion ist viel weniger empfindlich, als jene mit Chlor und Ammoniak (FLÜCKIGER).

3. Hat man eine ungefärbte Lösung, so kann das Chinin leicht durch die blaue Fluorescenz seiner Lösungen nachgewiesen werden. Lässt man auf die Lösung seitlich oder von oben durch eine Linse einen Lichtkegel in die Lösung fallen, so lässt sich noch $\frac{1}{1000}$ mg Chinin erkennen (FLÜCKIGER, *Fr.* 1, 373).

4. Chinin liefert, beim Schmelzen mit Kali, eine grasgrüne Schmelze (LENZ, *Fr.* 25, 31).

Prüfung des Chinins. Die Reinheit des Chinins erkennt man am besten durch Prüfen der Lösung des Sulfates im polarisirten Lichte. Schwefelsaures Chinin ist linksdrehend; eine 5procentige Lösung von 200 mm Länge dreht = -22° (ROZSNYAY, *Fr.* 23, 589), während schwefelsaures Cinchonidin weniger linksdrehend, die Sulfate des Cinchonins und Chinidins aber stark rechtsdrehend sind (vgl. BYASSON, *Fr.* 23, 590).

Qualitative Analyse von salzsaurem oder schwefelsaurem Chinin: HIELBIG, *Fr.* 28, 120. Mikrochemische Untersuchung des rohen Chininsulfates: BEHRENS, *R.* 13, 6.

Quantitative Bestimmung des Chinins (s. auch Prüfung des Chininsulfates S. 809). In der Rinde. 20 g Rindenpulver werden mit einer Kalkmilch (aus 8 g gelöschtem Kalk und 35 g Wasser) innig gemischt, eingedampft, wieder zerrieben und dann durch (150 g) Chloroform ausgezogen. Das Chloroform wird verdunstet, der Rückstand mit 10—12 cm verdünnter Schwefelsäure (1:10) kalt behandelt, die filtrirte Lösung zum Kochen erhitzt und mit so viel NH_3 versetzt, dass sie eben noch sauer reagirt. Alles Chinin fällt dann als Sulfat nieder und wird gewogen (CARLES, *Fr.* 9, 497). — Man erhitzt 10 g Rinde mit 50 g Alkohol (von 90%) und 5 g einer stark alkalischen Wasser-glaslösung (von 40° Baumé), filtrirt nach 10 Minuten und behandelt den Rückstand noch einmal mit 30 g Alkohol und $2\frac{1}{2}$ g Wasserglas und dann noch mit 20 g Alkohol. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand mit 30 g, dann mit 20 g und zuletzt mit 10 g Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether, bindet den Rückstand an Schwefelsäure und wägt das Sulfat, oder man führt dasselbe in Oxalat über und wägt dieses (PERRET, *Fr.* 13, 328). — Bestimmung des Chinins als Jodosulfat (Herapathit): DE VRIJ, *J.* 1875, 979; *Fr.* 21, 295. Verfahren von SHIMOMYAMA: *Fr.* 24, 631; SCHMIDT, *Fr.* 32, 260. Bestimmung des Chinins als Chromat: VRIJ, *R.* 5, 264. Bestimmung (und Trennung vom Cinchonidin) durch Fällern mit Nitroprussidnatrium: KRAMERS, *R.* 15, 138.

Chininhydrate. Ausser dem oben angeführten Hydrate mit $3H_2O$ beobachtete HANAMANN (*J.* 1863, 442) die Bildung eines Hydrates mit $2H_2O$, als er eine heisse Chinin-

salzlösung mit NH_3 füllte. Der Niederschlag wurde beim Trocknen hornartig. — Durch Eintropfen einer Chininsulfatlösung in überschüssiges, verdünntes Ammoniak bei 15° erhielt OUDEMANS ein Hydrat mit $9\text{H}_2\text{O}$, das amorph war und an der Luft rasch Wasser verlor. Auf dieselbe Weise erhielt HANAMANN ein Hydrat mit $8\text{H}_2\text{O}$, das schon in gelinder Wärme zu einem Oele zusammenschmolz.

Chininhydrate: FLÜCKIGER, *J.* 1886, 1731; HESSE, *J.* 1886, 1732.

Chininsalze: HESSE, *A.* 135, 328. $\text{Ch} = \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. — Drehungsvermögen der Salze: HESSE, *A.* 176, 89, 189; 182, 128; OUDEMANS, *A.* 182, 33 und 52.

$\text{Ag}\cdot\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Chininlösung mit NH_3 und überschüssigem Silbernitrat (SKRAUP, *M.* 2, 613).

$\text{Ch}\cdot\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Lange, asbestartige Prismen. Schmelzp.: $158\text{--}160^\circ$. 1 Thl. löst sich bei 10° in 39,4 Thln. Wasser (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und CHCl_3 (HESSE, *A.* 176, 210). Linksdrehend; in wässriger Lösung (p g Salz in 100 ccm Lösung enthaltend) ist bei 15° $[\alpha]_D = -(144,98\text{--}3,15\cdot p)$ (HESSE, *A.* 176, 209; 182, 133). Für $p = 1,98$ fand OUDEMANS bei 17° in wässriger Lösung $[\alpha]_D = -133,7^\circ$ und in absolutem Alkohol $= -138,0^\circ$. Krystallisirt zuweilen bei 0° mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (HESSE, *A.* 267, 143). — $\text{Ch}\cdot 2\text{HCl}$. Nadeln (HESSE, *A.* 267, 144). — $(\text{Ch}\cdot 2\text{HCl})_2\cdot\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Feine quadratische Prismen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). Liefert, beim Lösen in verdünnter Salzsäure: $(\text{Ch}\cdot 3\text{HCl})_2\cdot\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ — feine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{Ch}\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{HgCl}_2$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (HINTERBERGER, *A.* 77, 201). — $\text{Ch}\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Mattgelbe, undeutliche Krystalle (GERHARDT, *Berz. Jahresb.* 23, 354). Löslich in 120 Thln. kochenden und in 1500 Thln. kalten Wassers (DUFLOS, *Berz. Jahresb.*, 12, 218). Verliert bei 100° das Krystallwasser, zersetzt sich aber wenig oberhalb dieser Temperatur (SKRAUP, *A.* 199, 346). — $(\text{Ch}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Wird durch Fällen von einbasisch-salzsäurem Chinin mit Na_2PtCl_6 als ein orangefarbener, amorpher, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten (HESSE, *A.* 207, 309). — $\text{Ch}\cdot\text{HClO}_3 + 1\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$. Krystalle; leicht löslich in Alkohol (TICHBORNE, *Z.* 1866, 665). — $\text{Ch}\cdot 2\text{HClO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Oktaëder; fängt bei 45° zu schmelzen an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt auch mit $2\text{H}_2\text{O}$ in rhombischen Tafeln, die bei 210° schmelzen (BOEDECKER, *A.* 71, 61 und 65).

$\text{Ch}\cdot 2\text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O}$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LATOURE, *J.* 1870, 833). — Neutrales Salz: BOILLE, *J.* 1874, 868. — $\text{Ch}\cdot\text{HJ}$. Harzartig (WINKLER, *J.* 1850, 420). — $\text{Ch}\cdot 2\text{HJ} + 5\text{H}_2\text{O}$. Prismen und Blättchen (HESSE). — BAUER (*J.* 1874, 860) stellte folgende Superjodide dar: $\text{Ch}\cdot\text{HJ}\cdot\text{J}$; — $\text{Ch}\cdot\text{HJ}\cdot\text{J}_4$; — $4\text{Ch}\cdot 5\text{J}$; — $4\text{Ch}\cdot 6\text{J}$. — JÖRGENSEN (*J. pr.* [2] 15, 79) stellte folgende Salze dar: $3\text{Ch}\cdot 5\text{HCl}\cdot 4\text{HJ}\cdot\text{J}_{10}$. Schwarzgrüne, flache Nadeln. Polarisirt stark das Licht; — $4\text{Ch}\cdot 3\text{HCl}\cdot 5\text{HJ}\cdot\text{J}_4$. Hellbraune Krystalle, die schwach polarisiren. — $2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\cdot 3\text{HJ}\cdot 3\text{HgJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Niederschlag (PRESCOTT, *Am.* 14, 609). — $\text{Ch}\cdot\text{HJ}\cdot\text{O}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln; wenig löslich in Wasser. Hält bei 100° $6\text{H}_2\text{O}$ zurück (LANGLOIS, *A.* 83, 171). — $\text{Ch}\cdot\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Große Prismen (STRECKER, *A.* 91, 159). — $\text{Ch}\cdot\text{AgNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,35 Thle. Salz (STRECKER).

$2\text{Ch}\cdot\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Undurchsichtige Krystalle. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, leicht in heißem (HOW, *J.* 1855, 571; vgl. WETHERILL, *A.* 66, 150). — $\text{Ch}_2\cdot\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (DEREGIBUS, *J.* 1886, 1705).

$2\text{Ch}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. *D.* Das käufliche Salz wird in 30 Thln. siedenden Wassers und Zusatz von so viel Schwefelsäure gelöst, dass die Lösung auf Lackmus neutral reagirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (HESSE, *A.* 205, 218). — Seideglänzende Nadeln oder monokline Prismen. Verwittert äußerst leicht an der Luft (HESSE, *A.* 176, 213; *B.* 13, 1519). Verliert, beim Trocknen über Schwefelsäure, $6\text{H}_2\text{O}$; es hinterbleibt das beständige Hydrat $2\text{Ch}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, das man auch erhält, wenn man 1 Thl. des gewöhnlichen Salzes aus 40 Thln. heißem Alkohol (spec. Gew. = 0,852) umkrystallisirt (JOBST, HESSE, *A.* 119, 363). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 6° in 793 Thln und bei $9,5^\circ$ in 788 Thln. Wasser; in 100 bis 115 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,852) (JOBST, HESSE). Drehungsvermögen des Sulfates in absolut-alkoholischer Lösung: OUDEMANS.

Prüfung des Chininsulfates. Man lässt das Chininsulfat bei $40\text{--}50^\circ$ völlig verwittern, übergießt 2 g davon in einem Probegläse mit 20 g Wasser und stellt das Glas $\frac{1}{2}$ Stunde lang in ein $60\text{--}65^\circ$ warmes Wasserbad. Dann stellt man das Glas 2 Stunden lang in ein auf 15° gehaltenes Wasserbad, filtrirt und übergießt 5 ccm des Filtrates so lange mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,96), bis das gefällte Chinin sich gerade wieder gelöst hat. Bei reinem Chininsulfat sind dazu $3,4\text{--}3,5$ ccm erforderlich; in Gegenwart von Hydrochinonin ist mehr NH_3 erforderlich (KERNER, WELLER, *Fr.* 27, 115; vgl. KERNER, *Fr.* 1, 159; 20, 150; HESSE, *B.* 10, 2154; 13, 1518). — Man übergießt $\frac{1}{2}$ g Chininsulfat mit 10 ccm Wasser von $50\text{--}60^\circ$, schüttelt um, filtrirt nach 10 Minuten und mischt 5 ccm

des Filtrates mit 1 cem Aether und 5 Tropfen Ammoniak (spec. Gew. = 0,92). Man schüttelt und lässt 2 Stunden stehen. Ist das Sulfat rein, oder enthält es weniger als $\frac{1}{4}$ % Cinchoninsulfat, $\frac{1}{2}$ % Conchininsulfat, 1 % Cinchonidin- oder Homocinchonidinsulfat, so scheidet sich in der Aetherschicht keine Krystalle ab (HESSE, *Fr.* 19, 248). In Chloroform ist das Chininsulfat sehr schwer löslich, Cinchonin- und Conchininsulfat sehr leicht. — 1 g Chininsulfat (oder auch Cinchonidinsulfat) löst sich in 7 cem eines Gemisches aus 2 Vol. CHCl_3 und 1 Vol. Alkohol (von 97 %). Dadurch lässt sich dem Chininsulfat beigemengtes Glaubersalz u. s. w. nachweisen (HESSE, *A.* 176, 324). — Bestimmung von Cinchonidinsulfat im Chininsulfat auf optischem Wege: HESSE, *A.* 205, 217; KOPPESCHAAR, *Fr.* 24, 362. — Prüfung von Chininsulfat durch Darstellen von saurem Sulfat: DE VRIJ, *Fr.* 26, 654. Nach HESSE (*Fr.* 26, 654) löst man 5 g Chininsulfat in 12 cem Normal-Schwefelsäure, in der Wärme, kühlt ab und saugt nach 2 Stunden das auskrystallisirte saure Sulfat ab. Dasselbe wird tropfenweise mit 3 cem kaltem Wasser, unter Absaugen, gewaschen. Die Lösung versetzt man mit 16 cem reinem Aether (spec. Gew. = 0,721 bis 0,728) und 3 cem Ammoniak (spec. Gew. = 0,96). Nach eintägigem Stehen pipettirt man den Aether ab, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle, wäscht sie mit ätherhaltigem Wasser, trocknet auf Fließpapier, wäscht nochmals mit etwas Aether, trocknet bei 100° und wägt. Die Krystalle bestehen aus einer Verbindung von Chinin und Chinchonidin. Durch Multiplikation des Gewichtes um 0,62 erhält man die Menge des Cinchonidins. — „Krystallisationsprobe“ des Chininsulfates: HESSE, *Fr.* 26, 658; „Chromatprobe“ von DE VRIJ: *Fr.* 26, 659 (Bestimmung des Cinchonidins), modificirt von SCHLICKUM (*Fr.* 26, 661); „Oxalatprobe“ von SCHÄFER: *Fr.* 26, 661 (Bestimmung von Cinchonidin). Verfahren von DE VRIJ: *Fr.* 27, 111—112. Im käuflichen Chininsulfat können Cinchonidinsulfat und Hydrochininsulfat vorhanden sein, sowie geringe Mengen Hydrocinchonidin und Hydrocinchonin. Nachweis des Hydrochinins: KERNER, WELLER, *Fr.* 27, 115. Die optische Prüfung führt nur dann zu brauchbaren Resultaten, wenn bloß Gemische von zwei bekannten Alkaloiden vorliegen. Kritik der Chromatprobe, Oxalatprobe und Bisulfatmethode: KERNER, WELLER, *Fr.* 27, 117. Die verschiedenen Prüfungsmethoden des Chininsulfates sind von LENZ (*Fr.* 27, 573) eingehend untersucht worden. LENZ empfiehlt die Tetrasulfatprobe, doch soll dabei das Tetrasulfat bei 0° abgeschieden werden; Korrektion für das gelöst bleibende Cinchonidin: *Fr.* 27, 575. Auch die Oxalatprobe ist empfehlenswerth, doch fällt dabei die Bestimmung der Nebenalkaloide zu niedrig aus.

$\text{Ch}_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ (HESSE, *A.* 166, 221; 176, 214). Rhombische Krystalle (HAHN, *J.* 1859, 392; HJORTDAHL, *J.* 1879, 794). Löslich bei 13° in 11 Thln. Wasser (HESSE; BAUF, *Berz. Jahresb.* 5, 242); viel schwerer löslich in absolutem Alkohol. Verliert im Exsiccator 6 H_2O (H.). Die Lösungen fluoresciren stark blau. Drehungsvermögen: OUDEMANS; HESSE, *A.* 176, 215; 182, 134. — $\text{Ch}_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Prismen; äusserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (HESSE, *A.* 166, 222). Scheidet sich, aus der alkoholischen Lösung, gallertartig ab. Beim Abpressen wird die Gallerte krystallinisch und enthält dann 5 H_2O (H., *A.* 176, 217). — $2\text{Ch}_2\text{HCl}_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadelchen (GRIMAUX, *Bt.* [3] 7, 820). Schmilzt bei 120° und, wasserfrei bei 165—170°, unter Bräunung. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 1,16 Thln. Wasser. — $2\text{Ch}_2\text{HBr}_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3-4\text{H}_2\text{O}$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 21° in 3,9 Thln. Wasser (GRIMAUX). — $2\text{Ch}_2\text{HJ}_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2$ oder 4 H_2O . 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 22° in 19,6 Thln. Wasser (GR.). — Herapathit 4 $\text{Ch}_3\text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{HJ}_2\text{J}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Versetzen einer essigsäuren Lösung von Chininsulfat mit Alkohol und alkoholischer Jodlösung (HERAPATH, *A.* 84, 149; 88, 207). — *D.* Man löst Chininsulfat 2 $\text{Ch}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ in der theoretischen Menge Schwefelsäure, erhitzt mit genügend Alkohol zum Kochen und giebt die theoretische Menge Jodwasserstoffsäure (in wässriger) und Jod (in alkoholischer Lösung) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Alkohol (von 70 %) gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 230). — Smaragdgrüne, goldglänzende, rhombische Tafeln oder Blätter; im durchfallenden Lichte schwach olivengrün, fast farblos, durchsichtig. Polarisirt das Licht wie Turmalin. Verliert das Krystallwasser langsam über Schwefelsäure und wird dunkel, olivenbraun (JÖRGENSEN; vgl. HAUERS, *Z.* 1865, 481). 100 Thle. Alkohol von 90,2 % lösen bei 16° 0,125 Thle. (J.). Wird durch kaltes Wasser zersetzt unter Abscheidung einer jodreicheren Verbindung (J.). — $8\text{Ch}_2\text{H}_2\text{SO}_4, 4\text{HJ}_2\text{J}_{10}$. Metallglänzende, dünne, rhombische Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in heissem schwerer als Herapathit (JÖRGENSEN). — $4\text{Ch}_3\text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{HJ}_2\text{J}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. *D.* Durch Zusatz von 1 Thl. Jod zu einer heissen, alkoholischen Lösung von Herapathit oder durch Auflösen von Herapathit in einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Weingeist und Fällen der Lösung mit Wasser (JÖRGENSEN). — Lange, flache Nadeln und Tafeln. Gleich dem Herapathit, ist nur in heissem Weingeist schwerer löslich und zerfällt, beim Umkrystallisiren daraus, in Jod und Herapathit. — $8\text{Ch}_2\text{H}_2\text{SO}_4, 4\text{HJ}_2\text{J}_{14} + 4\text{H}_2\text{O}$. Bronze-gelbe, bräunliche, platte Nadeln. Isomorph mit der vorigen Verbindung (JÖRGENSEN). —

2 Ch. \cdot H $_2$ SO $_4$ ·2 HJ. \cdot J $_2$. Lange, rothe, diamantglänzende Nadeln (J.). — 2 Ch. \cdot H $_2$ SO $_4$ ·2 HJ. \cdot J $_4$. Dunkelolivengrüne, rektanguläre Tafeln; im durchfallenden Lichte braun. Schwer löslich in kaltem Weingeist (J.). — 2 Ch. \cdot H $_2$ SO $_4$ ·2 HJ. \cdot J $_8$. Diamantglänzende, schwarze Nadeln und Blätter mit grünlichem Reflex (J.). — Außerdem glaubt JÜRGENSEN folgende Salze isolirt zu haben: 3 Ch. \cdot 2 H $_2$ SO $_4$ ·2 HJ. \cdot J $_8$; — 3 Ch. \cdot 2 H $_2$ SO $_4$ ·2 HJ. \cdot J $_5$ + H $_2$ O; — 3 Ch. \cdot 2 H $_2$ SO $_4$ ·2 HJ. \cdot J $_8$. — Ch. \cdot H $_2$ SeO $_4$ + 7 H $_2$ O. Rhombische Tafeln, unlöslich in Alkohol (HJORTDAHL, *J.* 1879, 794). — 4 Ch. \cdot 3 H $_2$ SeO $_4$ ·2 HJ. \cdot J $_4$. Isomorph mit Herapathit und diesem ganz ähnlich. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem (JÜRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 65).

Ch. \cdot H $_3$ CrO $_4$. *D.* Durch Fälln von Chininsulfat mit K $_2$ CrO $_4$ (ANDRÉ, *J.* 1862, 375). — Hellgelbe Krystallbüschel. Löslich in Alkohol, in 160 Thln. Wasser bei 100° und in 2400 Thln. Wasser bei 15°. Hält 2 H $_2$ O (HESSE, *J.* 1887, 2194). — Ch. \cdot H $_2$ CrO $_4$ + 8 H $_2$ O. *D.* Man versetzt eine Lösung von 8 Thln. Chininsulfat in 600 Thln. schwefelsäurehaltigem Wasser bei 60° mit einer Lösung von 1,4 Thln. K $_2$ Cr $_2$ O $_7$ (ANDRÉ). — Orangegelbe, feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz. Bräunt sich bei 60–65°.

— Kieselfluorwasserstoffchinin: CAVAZZI, *G.* 17, 563.
Ch. \cdot H $_3$ PO $_4$. Löslich in 60 Thln. Wasser bei 15,5° (SMITH, *J.* 1862, 369). — 2 Ch. \cdot H $_3$ PO $_4$ + 8 H $_2$ O. Lange Nadelbüschel. Löslich in 784 Thln. Wasser bei 10°. Wird durch Versetzen von salzsauerm Chinin mit Natriumphosphat erhalten (HESSE). — 3 Ch. \cdot 2 H $_3$ PO $_4$ + 5 H $_2$ O und 12 H $_2$ O. Wird durch Auflösen von Chinin in Phosphorsäure erhalten (ANDERSON, *A.* 66, 59). — 2 Ch. \cdot 2 HCl. \cdot H $_3$ PO $_4$ + 9 H $_2$ O. Nadelchen (GRIMAU, *Bl.* [3] 7, 822). — 2 Ch. \cdot 2 HBr. \cdot H $_3$ PO $_4$ + 7 H $_2$ O; — 2 Ch. \cdot 2 HJ + H $_3$ PO $_4$ + 6 H $_2$ O (GRIMAU). — Ch. \cdot HVdO $_3$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 236). — Ch \cdot H $_3$ AsO $_4$ + 8 H $_2$ O. Lange Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem (HESSE). Krystallisirt auch mit 6 H $_2$ O (SESTINI, *Fr.* 6, 364). — Ch. \cdot H $_3$ AsO $_4$ + 2 H $_2$ O (SESTINI).

Acetat C $_{20}$ H $_{24}$ N $_2$ O $_2$ ·C $_2$ H $_4$ O $_2$. Lange, seidenartige Nadeln. Schmilzt bei 140° (REGNAULT, *A.* 26, 38). — Diacetat C $_{20}$ H $_{24}$ N $_2$ O $_2$ ·2 C $_2$ H $_4$ O $_2$ + H $_2$ O (?) (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). — C $_{20}$ H $_{24}$ N $_2$ O $_2$ ·Cu(C $_2$ H $_3$ O $_2$) $_2$ (bei 100°). Wird durch Verdunsten einer, mit ammoniakalischem Kupferacetat versetzten, alkoholischen Chininlösung in grünen Kryställchen erhalten (SKRAUP, *M.* 2, 611). — Chloracetat C $_{20}$ H $_{24}$ N $_2$ O $_2$ ·C $_2$ H $_3$ ClO $_2$ + 2½ H $_2$ O. Krystalle. 1 Thl. Salz löst sich bei 20,9° in 64,43 Thln. Wasser (MAZZARA, *G.* 13, 525). Fast unlöslich in Aether; wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem. — Dichloracetat C $_{20}$ H $_{24}$ N $_2$ O $_2$ ·C $_2$ H $_2$ Cl $_2$ O $_2$ + 2 H $_2$ O. Seideglänzende Nadeln; 1 Thl. löst sich bei 22° in 41,4 Thln. Wasser (MAZZARA). — Isovalerianat C $_{20}$ H $_{24}$ N $_2$ O $_2$ ·C $_5$ H $_{10}$ O $_3$. *D.* Durch Vermischen von Chininsulfat mit isovaleriansauerm Natrium (STALMANN, *A.* 147, 132; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 100). — Seideglänzende Nadeln oder oktaëdrische Krystalle (BONAPARTE, *Berz. Jahresh.* 24, 401). Nicht sehr löslich in Wasser, leicht in Alkohol (BONAPARTE, *Berz. Jahresh.* 23, 356). — Chlorcrotonsäures Chinin C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$ ·C $_4$ H $_6$ ClO $_2$. Schmelzp.: 201°. Wenig löslich in Aether (DACCAMO, *J.* 1884, 1355). — Trichlorcrotonat C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$ ·C $_4$ H $_3$ Cl $_3$ O $_2$. Schmelzp.: 139–140° (D.). — Carbonat C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$ ·H $_2$ CO $_3$ + H $_2$ O. Nadeln, löslich in Alkohol (LANGLOIS, *A.* 88, 326). — Trichlorlaktat C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$ ·C $_3$ H $_5$ Cl $_3$ O $_2$. Wenig löslich in Aether (D.). — Dibrombrenztraubensäures Chinin C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$ ·C $_6$ H $_2$ Br $_2$ O $_3$. Schmelzp.: 93° (D.). — Oxalat (C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$) $_2$ ·C $_2$ H $_2$ O $_4$ + 6 H $_2$ O. Lange, dem Chininsulfat ähnliche Prismen. Ist bei 125° wasserfrei (REGNAULT, *A.* 26, 37). Löst sich bei 10° in 1030 Thln. Wasser (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 176, 218. Kalter Methylalkohol (von 95%) löst 8,2% (LINDET, *Bl.* [3] 15, 1160). — Dioxalat (C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$) $_2$ ·C $_2$ H $_2$ O $_4$ + H $_2$ O. Kleine Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (HESSE). Kalter Methylalkohol (von 95%) löst 9,2% (LINDET). — Succinat C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$ ·C $_4$ H $_6$ O $_4$ + 8 H $_2$ O. Lange Prismen, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Löst sich bei 10° in 910 Thln. Wasser (HESSE). Kalter Methylalkohol (von 95%) löst 1,2% (LINDET). — Tartrat (C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$) $_2$ ·C $_4$ H $_6$ O $_6$ + 2 H $_2$ O (HESSE, *A.* 243, 134; vgl. ARPPE, *J.* 1851, 466; OUDEMANS, *J.* 1877, 886). Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. Verliert bei 120° 1 H $_2$ O, den Rest bei 140°. — Ditartrat C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$ ·C $_4$ H $_6$ O $_6$ + H $_2$ O. Das Salz der Rechts- und Linksweinsäure haben die gleiche Zusammensetzung aber verschiedene Krystallform. Das Salz der Linksweinsäure ist in heissem Wasser löslicher als jenes der Rechtsweinsäure und verliert das Krystallwasser bei 100°, das Salz der Rechtsweinsäure erst bei 160° (PASTEUR, *J.* 1853, 421). Kalter Methylalkohol (von 95%) löst 2,4% (LINDET). — Chininbromweinstein C $_4$ H $_6$ O $_6$ (Sb.OH)·C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$ + 2 H $_2$ O. Gummiartig; sehr löslich in Wasser (CLARKE, *B.* 15, 1540). — Citrat (C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$) $_2$ ·C $_6$ H $_8$ O $_7$ + 7 H $_2$ O. Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich bei 12° in 930 Thln. Wasser (HESSE). 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1993 Thle. und bei Siedehitze 2,25 Thle. Salz (MANDELIN, *J.* 1879, 796). — Neutrales Citrat (C $_{20}$ H $_2$ N $_2$ O $_2$) $_2$ ·2 C $_6$ H $_8$ O $_7$. Mikroskopische, flache Säulen. 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1133 Thle. und bei Siedehitze 2,39 Thle. Salz (MANDELIN). Kalter Methylalkohol

löst 3,3% (LINDET). — Saures Citrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_8O_7$. Kleine Prismen (HESSE). 100 Thl. Wasser lösen in der Kälte 0,1566 Thle. und bei Siedehitze 2,60 Thl. Salz (MANDELIN). Lässt sich leicht darstellen durch Auflösen von 100 g Chininsulfat in 3 l siedendem Wasser und Zufügen von 3,669 g H_2SO_4 und 32,685 g neutralem Calciumcitrat (DOTTO, *J.* 187ä, 796). Kalter Methylalkohol (von 95%) löst 0,3% (LINDET). — Schleimsaures Chinin $2C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_{10}O_5$. Nadeln (RUEHMANN, DUFFON, *Soc.* 59, 754).

Cyanurat $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_3H_8N_3O_3 + 9H_2O$. Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237°. Schwer löslich in heissem Wasser (CLAUS, PUTTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 227). — Dicyanurat $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_3H_8N_3O_3)_2 + 7H_2O$. Krystallpulver. Schmilzt bei 243° unter Zersetzung (CL., P.). — Ferrocyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 4HCN \cdot Fe(CN)_2 + 3H_2O$. *D.* Durch Vermischen von salzsaurem Chinin mit gelbem Blutlaugensalz (DOLLFUS, *A.* 65, 227). — Goldglänzende Blättchen. — Ferricyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HCN \cdot Fe(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Goldglänzende Blättchen; leicht löslich in Wasser (*D.*). — Nitroprussidsalz $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot Fe(CN)_5H_2(NO) + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Granatrothe Prismen (aus heissem Alkohol). Schmilzt bei 177–185°, unter Zersetzung (KRAMERS, *R.* 15, 140). Zersetzt sich an der Sonne. — Chininplatinacyanür $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCN)_2 \cdot Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Harziger oder öligler Niederschlag, erhalten durch Fällen von salzsaurem Chinin mit Kaliumplatinacyanür. Löslich in 1852 Thln. Wasser bei 18° und in 56,5 Thln. kochendem Wasser; in 5 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,8) bei 16° und in jedem Verhältniss in kochendem; unlöslich in Aether (VAN DER BURG, *Fr.* 4, 312). — Saures Chininplatinacyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCN \cdot Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Wird durch Fällen von Chininsulfat mit Kaliumplatinacyanür erhalten (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). Tafeln. Löst sich bei 18,5° in 1351,3 Thln. kaltem Wasser und in 20 Thln. siedendem; bei 19° in 1270 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,8) und in 834 Thln. siedendem (VAN DER BERG). Krystallisirt auch zuweilen in Nadeln oder Prismen mit $1H_2O$ (SCH.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot Pt(CN)_4$ (?) (WERTHEIM, *J.* 1849, 370).

Rhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCNS + H_2O$. *D.* Aus salzsaurem Chinin und Rhodankalium (HESSE, *A.* 181, 48). — Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol; löslich bei 20° in 562 Thln. Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung, schon durch wenig Rhodankalium, völlig niedergeschlagen. — Versetzt man das Salz mit KCNS und etwas verdünnter Schwefelsäure, so erhält man das Dirhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCNS + \frac{1}{2}H_2O$ in gelben Nadeln oder Prismen (HESSE). — WERTHEIM (*J.* 1849, 370) stellte folgende Salze dar: $3(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCNS) \cdot 4HgCl_2$ und $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCNS) \cdot Hg(CN)_2$.

Harnsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_5H_4N_2O_3$. *D.* Durch Kochen von Chininhydrat mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Harnsäure und 150 Thln. Wasser (ANDRAE, *J.* 1861, 534; vgl. ELDERHORST, *A.* 74, 82). — Mikroskopische Prismen. Löslich in 855 Thln. kalten und in 36,2 Thln. kochendem Wassers; in 1580 Thln. kalten und in 45,3 Thln. kochendem Alkohols (spec. Gew. = 0,823).

Benzoësaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_2$. Kleine Prismen; löslich in 373 Thln. Wasser bei 10° (HESSE). — Salicylsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_3$. Prismen (aus Alkohol). Löst sich bei 16° in 225 Thln. Wasser und 120 Thln. Aether; bei 13° in 20 Thln. Alkohol (von 90%). — Dibromgallussaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_4Br_2O_5$. Niederschlag. Schmilzt, bei 182–183°, unter Zersetzung (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 7, 416). — Mekonsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_8H_4O_7$. Krystalle, löslich in heissem Wasser (AUSTEN, *J.* 1873, 807). — Mellithsaures Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot C_{12}H_6O_{12}$. Rhombische Tafeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser (KARMRODT, *A.* 81, 170). — Gerbsaures Chinin. Die Zusammensetzung der durch Fällen bereiteten Salze ist schwankend. JOBST (*J.* 1878, 877) erhielt die Verbindungen: $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_{14}H_{10}O_9 + 4H_2O$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3C_{14}H_{10}O_9 + 8H_2O$.

Chinin und Kohlenwasserstoffe (OUDEMANS, *J.* 1874, 867). Benzolchinin $C_6H_6 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2$. *D.* Durch Auflösen von Chinin in kochendem Benzol. — Triklone(?) Nadeln. Verliert das Benzol an der Luft.

Toluolchinin $C_7H_8 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2$. Gleich der Benzolverbindung.

Chinin und Phenole. Phenolchinin $C_6H_6O \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2$ (bei 130°). Nadeln. Löslich bei 16° in 400 Thln. Wasser; bei 13° in 80 Thln. Alkohol (von 90%); wenig in Aether (JOBST, *J.* 1875, 769). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot C_6H_6O + 2H_2O$ Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol; löslich bei 15° in 101 Thln. Wasser und in 4 Thln. Alkohol (von 80%) (JOBST, HESSE, *A.* 180, 250). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot SO_3 \cdot C_6H_6O + 2H_2O$. Glänzende Prismen. Löst sich bei 15° in 680 Thln. Wasser und in 74 Thln. Alkohol (von 80%); leicht löslich in kochendem Wasser und in einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol (von 97%) (JOBST, HESSE). Hält $7H_2O$ (COTTON, *Bl.* 24, 535). Wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt, unter Abscheidung von Phenol, giebt aber mit Eisenchlorid keine Phenolreaktion.

Tribromphenolchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_3Br_3O$. Niederschlag. Krystallisirt aus Alkohol in seidglänzenden Nadeln (PURGOTTI, *G.* 16, 528).

Anetholchinin $C_{10}H_{12}O(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen und Tafeln (aus Aether). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, äußerst leicht in Aether (HESSE, A. 123, 382).

Brenzkatechinchininsulfat $C_6H_6O_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Schmilzt, wasserfrei, bei 167° (BÉHAL, CHOAY, Bl. [3] 9, 147). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Resorcinchininsulfat $C_6H_6O_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln (MALIN, A. 138, 77).

Homobrenzkatechinchininsulfat $C_7H_8O_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Schmilzt, wasserfrei, bei 157° (BÉHAL, CHOAY).

Orcinchininsulfat $C_7H_8O_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot SO_3 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (HLASIWETZ, BARTH, A. 134, 290; 138, 77).

Eugenolchinin $C_{10}H_{12}O_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2$. Lange, seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Etwas löslich in kochendem Wasser; löslich bei 10° in 12 Thln. Aether (HESSE, A. 135, 329).

Phloroglucinchininsulfat $C_6H_6O_3 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot SO_3 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus heißem Wasser) (HLASIWETZ, J. 1865, 594).

Chinin und Aldehyde. Chloralchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2HCl_3O$. D. Die Lösung von 324 Thln. entwässertem Chinin in $CHCl_3$ wird mit absolutem Aether versetzt und dann 147,5 Thle. wasserfreies Chloral hinzu gegeben. Man erwärmt und wäscht die ausgeschiedene Verbindung mit Aether (MAZZARA, G. 13, 270). — Amorph. Schmilzt, unter Bräunung, bei 149° . Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird, durch Wasser, ein Gemenge von Chinin und Chloralchinin gefällt. Wird von verdünnten Säuren in Chinin und Chloral zerlegt.

m-Nitrobenzaldehydchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_5(NO_2)O$. D. Man kocht eine Lösung von Chinin in $CHCl_3$ mit m-Nitrobenzaldehyd und füllt dann mit Aether (MAZZARA, G. 13, 368). — Gelber, gelatinöser Niederschlag, der zu einem gelben Pulver eintrocknet. Schmelzp.: $113-118^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Nitrocampherchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2C_{10}H_{15}(NO_2)O + H_2O$. B. Aus salzsaurem Chinin und Nitrocamphernatrium (CAZENEUVE, Bl. 49, 97). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 131° . Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Für eine alkoholische Lösung, enthaltend 2,72% Salz, ist $[\alpha]_D = +45,9^\circ$.

Salzsaurer Chininharnstoff $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + CH_3N_2O \cdot HCl + 5H_2O$. Wird durch Auflösen äquivalenter Mengen Harnstoff und salzsauren Chinins in Salzsäure (spec. Gew. = 1,07) in rhombischen Prismen erhalten (DRYGIN, Z. 13, 32). Löst sich bei $17-18^\circ$ in 1 Thl. Wasser.

Methylchinin $C_{31}H_{26}N_2O_2 = C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$. B. Das Jodür $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J = CH_3O \cdot C_{10}H_7 \cdot N \cdot C_9H_{14}NO(CH_3)J + 1$ oder $2H_2O$ entsteht bei 16stündigem Stehen von Chininhydrat, gelöst in Alkohol, mit (1 Mol.) CH_3J (HESSE, B. 28, 1248; vgl. STRECKER, A. 91, 164). Zerlegt man das Jodür mit Alkalien, so erhält man ein Methylchinin, das aber, bei einer Vereinigung mit HJ , ein neues, isomeres Jodür bildet (CLAUS, MALLMANN, B. 14, 76). Beim Erhitzen des Sulfats von $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3(OH)$ (dargestellt aus Chininjodmethylat) mit Natronlauge auf 140° (LIPPMANN, M. 12, 513). — Nadeln (aus heißem Wasser). Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Methylchinin. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3Cl + H_2O$. Aus dem Jodür mit $AgCl$ (C., M.). Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 181 bis 182° . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$. Gelbrother Niederschlag; krystallisirt aus säurehaltigem Wasser in kleinen Prismen (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3Br + H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: $124-126^\circ$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J + H_2O$. Glasglänzende Nadeln. Fängt bei $210-215^\circ$ an sich zu zersetzen und schmilzt, unter starker Bräunung, bei $233-236^\circ$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Liefert, beim Auflösen in verdünnter Salzsäure, gelbe Krystalle $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J \cdot HCl(?)$ (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J \cdot J_2$. Schwarze, diamantglänzende Nadeln (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 3, 145). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3)_2 \cdot SO_2 + 6H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot J_4$. Lange, rothbraune Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 14, 261). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot J_6$. Braune, diamantglänzende Blätter; ziemlich schwer löslich in kochendem Weingeist (JÖRGENSEN). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J)_3 \cdot 2H_2SO_4 \cdot J_{14}$. Glänzende, fast schwarze, rhombische (?) Tafeln (J.). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot N_2O_2 \cdot CH_3J)_4 \cdot 2H_2SO_4 \cdot J_{18}$. Fast schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (J.). JÖRGENSEN hat außerdem eine Verbindung gleicher Moleküle Herapathit und des Superjodids $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot J_4$ dargestellt, die mit $2H_2O$ in dunkelbraunen Warzen krystallisirt. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3)_2 CO_3$

+ 4H₂O. *B.* Beim Stehen der wässrigen Lösung des Hydroxyds [dargestellt aus dem Sulfat und 1 Mol. Ba(OH)₂] an der Luft (H.). — Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat (C₂₀H₂₄N₂O₂.CH₃J)₂.2C₂H₂O₄.J₆ (?). Schwarze Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 76). — (C₂₀H₂₄N₂O₂.CH₃J)₂.2C₂H₂O₄.J₆ (?). Diamantglänzende, schwarze Prismen (JÖRGENSEN).

Methylchinin C₂₀H₂₃(CH₃)N₂O₂. *D.* Durch Kochen des Jodürs C₂₀H₂₄N₂O₂.CH₃J mit Kalilauge oder Barytwasser (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 79). — Hellgelbes, dickflüssiges Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmeckt äusserst bitter. Bildet nur amorphe, colophoniumähnliche Salze. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. — C₂₀H₂₃(CH₃)N₂O₂.2HCl.PtCl₄ + H₂O. Gelber, kaum krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Auflösen in verdünnter Salzsäure.

Chinindijodmethylat C₂₀H₂₄N₂O₂(CH₃J)₂ + 3H₂O. *B.* Wird am leichtesten durch Kochen des Jodürs C₂₀H₂₄N₂O₂.CH₃J mit Methyljodid und Alkohol erhalten (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 77; HESSE, *A.* 266, 241). Aus Cuprein, CH₃J und Natrium (gelöst in Holzgeist) (GRIMAU, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 306). — Gelbe Tafeln, die über H₂SO₄ das Krystallwasser verlieren. Schmilzt, bei 167—168°, unter Zersetzung; [α_D = -151°]. Wird durch KOH (gelöst in Holzgeist), schon in der Kälte, zerlegt. — C₂₀H₂₄N₂O₂.2CH₃Cl. PtCl₄ + 2H₂O. Dunkelgelber, körniger Niederschlag (H.). — C₂₀H₂₄N₂O₂.2CH₃Cl.2AuCl₃. Gelber, flockiger Niederschlag.

Methylchininmethyljodid C₂₀H₂₃(CH₃)N₂O₂.CH₃J + H₂O. *B.* Methylchinin (durch Kochen von C₂₀H₂₄N₂O₂.CH₃J mit Kali bereitet) verbindet sich leicht, schon in der Kälte, mit CH₃J (CLAUS, MALLMANN). — Feine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 215 bis 218°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Aethylchinin. Das α-Jodid C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₅J entsteht aus Chinin und C₃H₅J (STRECKER, *A.* 91, 163). Es krystallisirt in seidigglänzenden Nadeln; trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 1109). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210—211° (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 78). Wenig löslich in kaltem Wasser. Aeusserst bitter. Hält 1H₂O (HOWARD, *Soc.* 26, 1180). Linksdrehend (H.).

Salze: STRECKER; HOWARD. — C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₅Cl. Feine Nadeln. Hält 3H₂O; linksdrehend (H.). — C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₅Cl.HCl.PtCl₄. Gelber Niederschlag; scheidet sich, aus der Lösung in kochendem Wasser, in undeutlichen Krystallen ab. — C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₅Br + 2H₂O. Linksdrehend (H.). — C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₅J.J₂. Schwarze, diamantglänzende Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 146). Rhombische Krystalle, isomorph mit dem entsprechenden Methylderivat (HJORTDAHL). — (C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₅)₂.SO₄ + 8H₂O. — (C₂₀H₂₄N₂O₂.C₃H₅).HSO₄ + 2H₂O. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₅.CN. Zerfließliche Nadeln. Schmelzp.: 90° (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2747). Leicht löslich in warmem Alkohol. Entwickelt mit Säuren sofort HCN; wird ebenso durch Kalilauge zersetzt.

Chininhydrojodidjodäthylat C₂₀H₂₄N₂O₂.HJ.C₂H₅J + 3H₂O. *B.* Beim Erhitzen von Chininhydrojodid mit Alkohol und C₂H₅J, im Rohr, auf 100° (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 47). — Bräunlichgelbe Blätter (aus Wasser), die, im Exsiccator, 2H₂O verlieren. Krystallisirt, aus Alkohol, in tiefgelben Krystallen, die, nach dem Trocknen bei 100°, bei 234° schmelzen. Liefert, mit NH₃, β-Chininäthyljodid C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₅J + 3H₂O, das, aus verd. Alkohol, in langen Nadeln krystallisirt, bei 93° schmilzt, alkalisch reagirt und sich schwer in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol löst.

Jodäthylchininmethyljodid C₂₀H₂₄N₂O₂.CH₃J.C₂H₅J + H₂O. *D.* Durch Kochen von C₂₀H₂₄N₂O₂.CH₃J mit Aethyljodid und Alkohol (CLAUS, MALLMANN). — Goldglänzende, dünne Blättchen (aus Wasser). Monokline Krystalle (Fock, *J.* 1882, 1109). Schmilzt, unter totaler Zersetzung, bei 206—208°.

Jodmethylchininäthyljodid C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₅J.CH₃J + H₂O. *D.* Aus Chininäthyljodid und CH₃J (CLAUS, MALLMANN). — Hellgelbe, dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 157—160°.

Diäthylchinin. Das Jodid C₂₀H₂₄N₂O₂(C₂H₅J)₂ + 3H₂O entsteht beim Erhitzen von Chinin mit Aethyljodid und Kali (SKRAUP, *M.* 2, 610). — Gelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 140° (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 49). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Chininbenzylchlorid. Beim Kochen von 22 Thln. Chinin mit 60 g Alkohol und 8 Thln. Benzylchlorid entsteht ein amorphes Additionsprodukt. Aus der wässrigen Lösung desselben wird, durch PtCl₄, das Salz C₂₀H₂₄N₂O₂.(C₆H₅.CH₂Cl).HCl.PtCl₄ + 2H₂O gefällt, das aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidet und im Vakuum, über H₂SO₄, das Krystallwasser verliert (MAZZARA, POSSETTO, *G.* 13, 530).

Beim Kochen des Additionsproductes C₂₀H₂₄N₂O₂.C₇H₇Cl mit Benzylchlorid und Alko-

hol entsteht ein ebenfalls amorphes Dibenzylderivat, welches mit PtCl_4 einen Niederschlag $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl})_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$ erzeugt, der sich aus verdünntem Alkohol als gelbes Pulver abscheidet (MAZZARA, POSSETTO).

Tolychinin $\text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}_2$ (CLAUS, BOTTLEK, *B.* 14, 80). *B.* Beim Kochen von salzsaurem Chinin mit *o*- oder *p*-Toluidin entstehen Tolychinine, zunächst die α -Modifikation und bei längerem Kochen die β -Modifikation. Die α -Modifikationen sind ölig, in Aether löslich; die β -Modifikationen bilden gelbe bis braune Pulver, die sich nicht in Aether, aber in CHCl_3 und Alkohol lösen. Die Platinsalze aller vier Basen sind gelbe, krystallinische Pulver von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Acetylchinin $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8 = \text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{O}_2$. *B.* Aus Chinin und Essigsäureanhydrid bei $60\text{--}80^\circ$ (HESSE, *A.* 205, 317; vgl. BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 613). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 108° . Leicht löslich in Alkohol und CHCl_3 , schwerer in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren; die Lösungen in Essig- oder Schwefelsäure fluoresciren blau. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Chinin und Essigsäure. Schmeckt sehr bitter. Linksdrehend. Verbindet sich mit Säuren. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3 , Chininreaktion. — $\text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag (H.). — $\text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Gelber Niederschlag; wird allmählich krystallinisch (H.).

Propionylchinin $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8 = \text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})\text{N}_2\text{O}_2$. *D.* Aus salzsaurem Chinin und Propionsäureanhydrid bei $60\text{--}80^\circ$ (HESSE, *A.* 205, 358). — Große, sechsseitige, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 129° . Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in CHCl_3 , sehr schwer in Wasser. Linksdrehend. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. — $\text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})\text{N}_2\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in dunkelorange farbene Prismen unwandelt. — $\text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelber, amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Fast unlöslich in Wasser.

Benzoylchinin $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8 = \text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{N}_2\text{O}_2$. *D.* Aus 3 Thln. Chinin und 5 Thln. Benzoylchlorid bei 100° (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 352; WUNSCH, *A. ch.* [7] 127). — Monokline (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 7, 129) Prismen (aus feuchtem Aether). Schmelzp.: 139° (W.). Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, CHCl_3 , Benzol, CS_2 und Ligroin. Unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. — $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Monokline (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 7, 135) Prismen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 226° . 100 The. kaltes Wasser lösen 0,8 The. — $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\cdot 2\text{HCl}$. Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ in monoklinen (WYRUBOW) Prismen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol. Verliert oberhalb 120° 1 Mol. HCl . — $\text{C}_{20}\text{H}_{28}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{N}_2\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$. — $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HBr} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Monokline (WYRUBOW) Prismen. 100 The. kaltes Wasser lösen 0,8 The. — Succinat $2\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$. Prismen. — Tartrat $2\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8 + 18\text{H}_2\text{O}$. Glänzende Nadeln und Prismen. 1 Thl. löst sich in 1600 Thln. kalten Wassers. — Bitartrat $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$. Prismen. Wird durch Wasser in das einfache Tartrat und Weinsäure zerlegt. — Salicylat $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8 + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$. Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich im Wasser.

Jodmethylat $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Prismen (WUNSCH, *A. ch.* [7] 7, 142).

Dijodmethylat $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\cdot 2\text{CH}_3\text{J}$. Krystallisirt, aus Holzgeist, mit 1 Mol. CH_3OH , in gelbrothen Prismen. Krystallisirt, aus Weingeist, mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und, aus Wasser, mit $5\text{H}_2\text{O}$ (W.).

Jodäthylat $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Krystalle (WUNSCH).

Dinitrochinin $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{20}\text{H}_{22}(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. *D.* Man trägt Chinin, in kleinen Antheilen, in ein kaltgehaltenes Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und concentrirter Salpetersäure ein, lässt einige Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und hierauf mit NH_3 . Der Niederschlag wird mit Wasser und Aether gewaschen (PURDIE, *Soc.* 39, 470). — Amorph. Wird bei 130° wasserfrei. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3 , nicht die Chininreaktion. Die Salze sind amorph und sehr unbeständig; sie werden schon durch Wasser zerlegt.

Hydrochinin $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Behandeln von Chinin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 347). — Grünliches Harz. Erweicht bei 35° und ist bei 100° geschmolzen. Löslich in Alkohol und Aether. Hält bei 100° $1\text{H}_2\text{O}$, bei 140° $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und ist bei 150° wasserfrei ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8$). Giebt, mit Chlorwasser und Ammoniak, die Chininreaktion. Das Disulfat wandelt sich, beim Schmelzen, in Hydrochinindisulfat um. Hydrochinin löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Hydrochininsulfonsäure (HESSE). Die Salze sind löslicher als die des Chinins. Das Sulfat krystallisirt schwierig. — $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$ (bei 100°).

Chininsulfonsäure $C_{20}H_{24}N_2SO_5 + H_2O$. *B.* Beim Uebergießen von Chinintetra-sulfat mit Essigsäureanhydrid (HESSE, A. 267, 141). — Kleine Prismen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. Die bei 120° entwässerte Säure schmilzt bei 209° unter Zer-setzung. Bei $p = 2$, in Wasser und 3 Mol. HCl ist $[\alpha]_D = -182,2^\circ$. — $(C_{20}H_{24}N_2SO_5)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 8H_2O$. Nadeln.

Isochininsulfonsäure $C_{20}H_{24}N_2SO_5$. *B.* Aus Chinin und rauchender Schwefel-säure (HESSE, A. 267, 140). — Leicht löslich in Wasser; die Lösung fluorescirt blau. Stark linksdrehend. — $C_{20}H_{24}N_2SO_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (bei 100°). Gelber, flockiger Niederschlag.

Chininsulfonsäure $C_{40}H_{48}N_4O_4 \cdot H_2SO_3$ (?). *D.* Durch Auflösen von Chinin in rauchender Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER). — $C_{40}H_{48}N_4O_4 \cdot SO_3Ba$ (bei 100°). Glasige Masse; in jedem Verhältniss in Wasser löslich.

Hydrochlorchinin $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$. *B.* Bei mehrwöchentlichen Stehen von 1 Thl. salzsaurem Chinin mit 10 Thln. HCl (bei -17°) gesättigt (COMSTOCK, KÖNIGS, B. 20, 2517). Man übersättigt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: $186-187^\circ$. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Aether schwerer als Chinin. Färbt sich, mit Chlorwasser und NH_3 , grün. Alkoholisches Kali regenerirt Chinin. — Das Nitrat ist in überschüssiger, verdünnter HNO_3 sehr schwer löslich (Trennung von Chininitrat); die Lösung in Wasser fluorescirt intensiv blau.

Hydrobromchinin $C_{20}H_{25}BrN_2O_2$. *B.* Bei dreitägigem Stehen von 1 Thl. Chinin-hydrobromid mit 10 Thln. HBr (bei -17° gesättigt) (COMSTOCK, KÖNIGS, B. 20, 2518). — Krystalle (aus Benzol). — $C_{20}H_{25}BrN_2O_2 \cdot 2HBr$. Krystalle.

Chinindibromid $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von (13 g) Brom in (100 ccm) $CHCl_3$, bei 0° , in ein, mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetztes, Gemisch aus (30 g) Chininhydrochlorid und (240 g) $CHCl_3$ (COMSTOCK, KÖNIGS, B. 25, 1550). Zur Reinigung stellt man das Nitrat dar. — Amorpher Niederschlag. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 . — $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2 \cdot 2HBr + 2H_2O$. Krystalle.

Hydrojodchinin $C_{20}H_{25}JN_2O_2$. *B.* Das Salz $C_{20}H_{25}JN_2O_2 \cdot 2HJ$ entsteht bei 2 stün-digem Erwärmen auf dem Wasserbade von (schwefelsäurefreiem) Chinin mit HJ (spec. Gew. = 1,75) (LIPPMANN, FLEISSNER, M. 12, 328; SCHUBERT, SKRAUP, M. 12, 679). Man zerreibt das ausgefällte Salz mit verd. NH_3 . — Nadelchen (aus Benzol + Ligroïn). Krystallisirt (aus Aether, in der Kälte) mit 1 Mol. $(C_2H_5)_2O$, in triklinen (TSCHERNE, M. 13, 437) Krystallen (L., FL., M. 13, 437). Schmilzt, unter Bräunung, bei $155-160^\circ$ (SCH., S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Isochinin. Beim Erhitzen mit HJ auf 100° wird Hydrojodapochinin gebildet. Bei längerem Kochen mit Wasser oder mit Kali entstehen Chinin, Pseudochinin und Nchin. — $C_{20}H_{25}JN_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Hellbraune Kryställchen. — $C_{20}H_{25}JN_2O_2 \cdot 2HJ$. Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei $228-230^\circ$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Tetrahydrochinin $C_{20}H_{28}N_2O_2$. *B.* Bei wiederholtem Behandeln von Chinin mit Natrium und absol. Alkohol (LIPPMANN, FLEISSNER, M. 16, 631). — *D.* Wie Tetrahydro-cinchonidin (KONEK, B. 29, 803). — Gelbes Oel, das amorph erstarrt. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Ligroïn; zerfließt in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Die konc. Lösung (in Aether) ist gelb, die verdünnte fluorescirt blau. Gibt, mit Chlorwasser und NH_3 , die Chinin-reaktion. $FeCl_3$ oder HNO_2 bewirken eine intensive Grünfärbung. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 150° entstehen CH_3Cl und Hydrochlorapatetrahydrochinin. — $C_{20}H_{28}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$ (im Vakuum). Amorph. — $C_{20}H_{28}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (bei 100°). Niederschlag, aus gelben Nadelchen bestehend.

Nitrosoderivat $C_{20}H_{27}N_3O_3 = C_{20}H_{27}(NO)N_2O_2$. *B.* Das Nitrosit entsteht beim Be-handeln einer ätherischen Lösung von Tetrahydrochinin mit 2 Mol. $NaNO_2$ und verd. H_2SO_4 (KONEK). — Röthliches Oel. Leicht löslich in Aether. — $C_{20}H_{27}N_3O_3 \cdot HNO_2$. Glitzernde Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt bei 188° unter Zersetzung.

Acetylderivat $C_{22}H_{30}N_2O_3 = C_{20}H_{27}N_2O_2 \cdot C_2H_3O$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 100° von Tetrahydrochinin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (LIPPMANN, FLEISSNER). — Dickflüssig.

Hydrochlorapatetrahydrochinin $C_{19}H_{27}ClN_2O_2$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 150° von Tetrahydrochinon mit Salzsäure (bei 0° gesättigt) (LIPPMANN, FLEISSNER, M. 16, 635). — Nadelchen und Körner. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Aether, zerfließlich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch.

Desoxychinin $C_{20}H_{30}N_2O + 2\frac{1}{2}H_2O = CH_3O \cdot C_9H_5N \cdot C_{10}H_{16}N + 2\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei der Reduktion des aus Chinin und $PtCl_5$ dargestellten Chlorids $C_{20}H_{33}ClN_2O$ (s. u.) mit Eisen-feile und verd. H_2SO_4 (KÖNIGS, B. 29, 372). — Nadelchen (aus Aether). Schmilzt gegen

52°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w., etwas schwerer in Ligroin. Wird, durch Chlorwasser und NH_3 , grün gefärbt. Verdünnte Lösungen fluoresciren. Linksdrehend. — $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ (bei 100°). Krystalle (aus verd. HCl). Schmilzt nicht bei 260°.

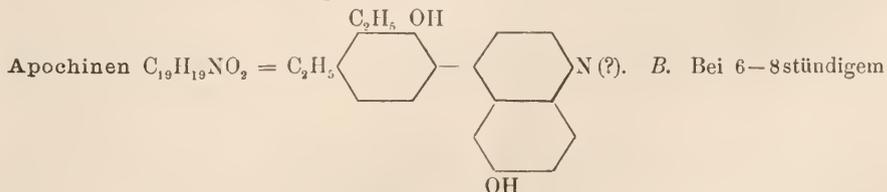
Chininchlorid $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 3 Thln. trockenem Chininhydrochlorid in CHCl_3 , in 4 Thle., mit CHCl_3 übergossenes, PCl_5 (Comstock, Könius, *B.* 17, 1988). Man erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, gießt dann in Eiswasser und fällt die Lösung mit NH_3 . Der Niederschlag wird in Benzol gelöst, die durch festes Kali entwässerte Lösung konzentriert und dann mit Aether gefällt. — Krystalle. Schmelztp.: 151°. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt nicht. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3 , eine gelbgrüne Färbung. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Chinen.

Chinen $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2$. *B.* Man kocht 24 Stunden lang 1 Thl. Chininchlorid $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{O}$ mit 1 Thl. KHO und 4–5 Thln. absolutem Alkohol, verjagt dann den Alkohol und fällt den Rückstand mit Wasser. Der Niederschlag wird in verd. HCl gelöst und die Lösung mit ZnCl_2 gefällt. Das erhaltene Doppelsalz krystallisirt man aus heifser, verdünnter Salzsäure, unter Zusatz von ZnCl_2 , um, zerlegt es dann mit Natron und schüttelt mit Aether aus (Comstock, Könius, *B.* 17, 1989). Entsteht ebenso aus Conchinchlorid $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OCl}$ und alkoholischem Kali (Comstock, Könius, *B.* 18, 1223). — Trimetrische Krystalle (aus Aether oder Ligroin). Schmelztp.: 81–82°. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt schwach. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3 , eine grüne Färbung. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Liefert, beim Erhitzen mit konc. Bromwasserstoffsäure auf 190°, Apochinen $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. In der Kälte entsteht mit konc. HBr Hydrobromcinchen $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrN}_2$. Höchst konc. Bromwasserstoffsäure erzeugt Hydrobromoxycinchen $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}$. Beim Erhitzen mit essigsäurehaltigem Wasser auf 200° entsteht p-Methoxyllipidin $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}$. Beim Erhitzen mit wässriger H_3PO_4 auf 175° entstehen Merocinen $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$ und p-Methoxyllipidin. — $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl} + \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Trimetrische Tafeln. — Das Tartrat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Chinendibromid $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$. *B.* Man versetzt die Lösung von 50 g Chinen in 50 g CHCl_3 mit einer Lösung von 24 g Brom in CHCl_3 , fügt 500–600 ccm absol. Alkohol und 60 g Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) hinzu und verjagt das Chloroform. Das auskrystallisirte Hydrobromid wird aus CHCl_3 + Alkohol umkrystallisirt (Comstock, Könius, *B.* 20, 2516). — Das Salz $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet citronengelbe Krystalle. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, HBr und Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Dehydrochinen $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ gebildet.

Dehydrochinen $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$. *B.* Bei 7–8stündigem Kochen von bromwasserstoffsaurem Chinendibromid mit alkoholischem Kali (Comstock, Könius, *B.* 20, 2517). Man verjagt den Alkohol, bindet die ausgefallene Base an Weinsäure und zerlegt das Tartrat durch Kali. — Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung, auf Wasserzusatze, ölig aus und erstarrt beim Stehen zu Nadeln. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in stark verdünnter H_2SO_4 fluorescirt intensiv grünblau.

Hydrobromcinchen $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrN}_2$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von 5 g Chinen mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure (bei –17° gesättigt) (Comstock, Könius, *B.* 20, 2522). Man übersättigt mit kohlensaurem Ammoniak und schüttelt mit Aether aus. — Monokline (MUTHMANN, *B.* 20, 2522) Krystalle (aus Aether). Schmelztp.: 105–116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CHCl_3 , Essigäther und in überschüssiger, verdünnter Bromwasserstoffsäure, schwer in Ligroin.



Erhitzen von 3 g Chinen oder Oxycinchen $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (Könius, *B.* 23, 2671) mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) auf 180° (Comstock, Könius, *B.* 18, 1226; 20, 2686). $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} + \text{HBr} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{Br} + \text{NH}_3$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch Soda zerlegt. — Schmelztp.: 246°. Schwer löslich in Wasser, Benzol, CHCl_3 und Aether, leicht löslich in Alkohol,

verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak + NH_4Cl auf 250° entsteht Aminoapocinehen. — $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2 \cdot \text{HBr}$. Lange, schwefelgelbe Nadeln.

Merochinen $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{NH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}:\text{CH}_2) \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. *B.* Beim Erhitzen von Chinen, oder besser Cinchen, mit wässriger H_3PO_4 auf $170\text{--}180^\circ$ (KÖNIGS, *B.* 27, 904; 27, 1501). Man entfernt die H_3PO_4 und das gebildete Methoxyllipidin durch Kochen mit Barytwasser und fällt den Rückstand mit CO_2 . Das Filtrat vom BaCO_3 schüttelt man mit CHCl_3 , darauf mit Aether und verdampft es zur Trockne. Dem Rückstande entzieht man das Merochinen durch kalten absoluten Alkohol. Entsteht auch, neben Cinchoninsäure, bei der Oxydation von Cinchonin mit schwefelsaurer Chromsäurelösung (KÖNIGS, *B.* 27, 1501). Bei der Oxydation von Chinin mit CrO_3 (KÖNIGS, *B.* 28, 1989). — Nadelchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 222° . Beim Erhitzen mit HgCl_2 + verd. HCl auf 250° entsteht 3-Methyl-2-Aethylpyridin. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Cincholoiponsäure. Mit Bromwasser entsteht bromwasserstoffsäures Brommerochinen.

Brommerochinen $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Merochinen und kaltem Bromwasser (KÖNIGS, *B.* 28, 1988). — $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BrNO}_2 \cdot \text{HBr}$. Trimetrische Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei $248\text{--}250^\circ$ unter Zersetzung. Geht, bei längerem Kochen mit Wasser, in bromwasserstoffsäures Oxymerochinen über.

Nitrosomerochinen $\text{C}_9\text{H}_{14}(\text{NO})\text{NO}_2$. Schmilzt gegen 67° (KÖNIGS). — $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Oxymerochinen $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 24 stündigem Kochen von (1 Tbl.) bromwasserstoffsäurem Brommerochinen mit (70 Tbln.) Wasser (KÖNIGS, *B.* 28, 1989). Man zerlegt das Hydrobromid durch Ag_2CO_3 . — Krystalle (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt gegen 254° , unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether. Wird von CrO_3 (+ Schwefelsäure) schwer, von NaBrO kaum angegriffen. — $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$. Nadelchen (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt gegen $208\text{--}210^\circ$. — $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Orangegelbe, glänzende Kryställchen. Schmilzt, gegen 240° , unter Zersetzung. — Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt gegen 181° unter Zersetzung.

Das Goldchlorid des Acetylderivats schmilzt bei 214° unter Gasentwicklung (KÖNIGS).

Apochinin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. *B.* Entsteht, neben Methylehlorid, Hydrochlorapochinin u. A., bei 6—10 stündigem Erhitzen von je 2 g salzsaurem Chinin mit 10 cem Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf $140\text{--}150^\circ$ (HESSE, *A.* 205, 323; LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 16, 35). Aus Cuprein $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ und Salzsäure bei 140° (HESSE, *A.* 230, 65). Das Hydrojodid entsteht bei 24 stündigem Erhitzen von (20 g) reinem Chinin mit (110 cem) HJ (spec. Gew. = 1,3) auf 145° (LIPPMANN, FLEISSNER). — Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 210° unter Braunfärbung (L., FL.). Leicht löslich in Aether, CHCl_3 , CS_2 und Benzol, zerfließt in Alkohol, etwas löslich in kaltem Wasser, reichlich in heissem. Ausnehmend leicht löslich in Kalilauge; fällbar aus der Lösung durch NH_4Cl . Die schwefelsäure Lösung fluorescirt nicht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenehlorid dunkel braunroth gefärbt. Giebt nicht die Chininreaktion mit Chlorkalk und NH_3 . Wird durch CHCl_3 und Kalilauge roth gefärbt. Schmeckt bitter. Für die Lösung des wasserfreien Alkaloids ($p = 2$) in Alkohol von 97% ist $[\alpha]_D = -178,1^\circ$. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) ist, bei $e = 0,7877$, $[\alpha]_D = -217,1$ (MAUTHNER, *B.* 28, 1972). Reagirt alkalisch; die Salze sind meist amorph. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ (bei 115°). Hellgelbes Krystallpulver. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser. — Oxalat $(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)_3$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in Alkohol (L., FL.).

Aethyläther $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. *B.* Bei 6—8 stündigem Erhitzen auf 100° von (5 g) Apochinin mit (1 Mol.) Chloräthyl und (1 Mol.) Natriumäthylat (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 16, 43). — Krystallkörner (aus Aether). Schmelzp.: 182° . — $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Das Sulfat ist sehr leicht löslich in Wasser.

Diacetylapochinin $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_{19}\text{H}_{20}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{N}_2\text{O}_2$. *D.* Aus Apochinin und Essigsäureanhydrid bei $60\text{--}80^\circ$ (HESSE). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 ; sehr wenig in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau. Giebt, mit Chlorwasser und Ammoniak, die Chininreaktion. Linksdrehend; bei 15° und $p = 2$ ist für die Lösung in Alkohol (von 97%) $[\alpha]_D = -61,8^\circ$. — $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrochlorapochinin $C_{19}H_{23}ClN_2O_2$. *B.* Bei 6–10 stündigem Erhitzen von Chinin (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 284) oder Apochinin (HESSE, *A.* 205, 341) mit bei -17° gesättigter Salzsäure auf $140-150^\circ$. Der Röhreninhalt wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und das auskristallisirte salzsaure Hydrochlorapochinin durch NH_3 zerlegt. — Flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 160° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, sehr wenig in Alkalien. Gibt, in alkoholischer Lösung, mit Chlorwasser und Ammoniak eine gelbe Färbung. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Reagirt alkalisch. Linksdrehend; für eine Lösung der (wasserfreien) Base ($p = 2$) in Alkohol (von 97%) ist bei 15° $[\alpha]_D = -149,1^\circ$ (H.). — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot 2HCl + 3H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in verdünnter Salzsäure. Verliert, beim Trocknen im Vakuum, $2H_2O$. Silberlösung schlägt aus dem Salze nur 2 Atome Chlor nieder. — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird.

Diäcetylhydrochlorapochinin $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 = C_{19}H_{21}(C_2H_5O)_2ClN_2O_2$. *D.* Aus Hydrochlorapochinin und Essigsäureanhydrid bei $60-80^\circ$ (HESSE). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 184° . Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren, schwer in Aether. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich gut in Alkalien. Linksdrehend. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Essigsäure und Hydrochlorapochinin. — $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrobromapochinin $C_{19}H_{23}BrN_2O_2$. *B.* Man sättigt ein Gemisch aus 1 Thl. Chininhydrat und 3 Thln. H_2O bei 0° mit HBr und erhitzt dann 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100° (JUST, *M.* 6, 751). Das ausgeschiedene Salz wird aus kaltem Wasser umkristallisirt und dann durch Soda zerlegt. — Pulver. Schmelzp.: $209-210^\circ$. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. — $(C_{19}H_{23}BrN_2O_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ (bei 110°). Blassröthlichgelbes Pulver. — $C_{19}H_{23}BrN_2O_2 \cdot HBr + H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hydrojodapochinin $C_{19}H_{23}JN_2O_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Hydrojodapochininhydrojodid mit HJ (bei 0° gesättigt) (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 12, 330). Man zerlegt das gefällte Salz durch NH_3 . — Krystalle. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Isoapochinin (Schmelzp.: 176°). — $C_{19}H_{23}JN_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$. Brauner, krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{23}JN_2O_2 \cdot 2HJ$. Schmilzt, bei 237° , unter Zersetzung.

Dihydrojodapochinin $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 3 stündigem Erhitzen von Chinin mit (12 Thln.) HJ (spec. Gew. = 1,96) (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* 12, 684). — Undeutliches Krystallpulver. Löslich in Kalilauge. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2 \cdot HJ$. Schmelzpunkt: $236-238^\circ$.

Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$. *B.* Entsteht, neben Ameisensäure, bei der Oxydation von Chinin mit $KMnO_4$ (KERNER, *Z.* 1869, 593; SKRAUP, *A.* 199, 348). $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 4O = CH_2O_2 + C_{19}H_{22}N_2O_4$. — *D.* Je 5 g bei 100° getrockneten Chininsulfates werden in 13 ccm einer 10 procentigen Schwefelsäure bei $60-70^\circ$ gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung tropfenweise mit 138 ccm einer 4 procentigen Chamäleonlösung versetzt (SKRAUP). Man fügt das gleiche Volumen Alkohol hinzu und kocht 5 Minuten lang. Man filtrirt heiß und dampft das Filtrat auf die Hälfte seines Volumens ein. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chitenin krystallisirt man zweimal aus Alkohol von 50% um (BUCNER, *M.* 14, 598). — Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung, bei 286° (SK., *M.* 10, 40). Unlöslich in Aether, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in verdünnten Säuren und Kalilauge, schwerer in NH_3 . Die alkoholische und schwefelsaure Lösung fluoresciren blau. Geschmacklos. Linksdrehend; in Alkohol (spec. Gew. = 0,958) und für $p = 0,1093$ ist $[\alpha]_D = -142,7^\circ$. Gibt, mit Chlorwasser und NH_3 , die Chininreaktion. Liefert ein Monoacetylderivat. Essigsäureanhydrid erzeugt ein Triacetylderivat. Beim Kochen mit HJ entsteht Chitenol $C_{18}H_{20}N_2O_4$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Schwache Base; verbindet sich auch mit Metalloxyden.

Isomer mit Chitenidin S. 826).

$C_{19}H_{22}N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe, rhombische Blättchen; sehr schwer löslich in Wasser (S.). — $C_{19}H_{22}N_2O_4 \cdot 2HBr + 1 \cdot 1/2 H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O_4)_2 \cdot 2H_2SO_4 + 15H_2O$. Prismen (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol (S.). — $Ag \cdot C_{19}H_{21}N_2O_4$. Wird durch Fällen einer schwach alkoholischen Chiteninlösung mit (4 Mol.) Silbernitrat und (4 Mol.) NH_3 in feinen Fäden erhalten (S.).

Aethyläther $C_{21}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{21}N_2O_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl -Gas in ein gekühltes Gemisch aus Chitenin und absolutem Alkohol

(BUCHER, *M.* 14, 601). — Nadeln (aus wasserhaltigem Aether). Schmelzp.: 198°. Unlöslich in Wasser.

Jodäthyl des Aethyläthers $C_{21}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2H_5J$. Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (BUCHER).

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_6 = C_{19}H_{21}N_2O_4(C_2H_5O)$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Chitenin und Acetylchlorid (SKAUP, *M.* 10, 41). — Das freie Acetylderivat ist amorph, unlöslich in Kalilauge. — $(C_{21}H_{24}N_2O_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbrothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser.

Triacetylchitenin $C_{26}H_{28}N_2O_7 = C_{19}H_{19}N_2O_4(C_2H_5O)_3$. *B.* Bei 1½stündigem Erhitzen auf 100° von Chitenin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BUCHER, *M.* 14, 600). — Gummiartig. — $C_{26}H_{28}N_2O_7 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Krystallinischer, gelber Niederschlag.

Benzoylchitenin $C_{26}H_{26}N_2O_6 = C_{19}H_{21}N_2O_4 \cdot C_7H_5O$. Amorph. Schmelzp.: 85° (BUCHER, *M.* 14, 598). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin. — $C_{26}H_{26}N_2O_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

Chitenol $C_{18}H_{20}N_2O_4 + H_2O$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von 5 g Chitenin mit 50 g HJ (spec. Gew. = 1,7) (BUCHER, *M.* 14, 603). Man verjagt die Säure, verrührt den Rückstand mit heissem Wasser und fügt $NaHSO_3$ hinzu. Beim Erkalten scheidet sich Chitenolsulfat aus, das man, in wässriger Lösung, durch Soda zersetzt. — Feine Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 270°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — $C_{18}H_{20}N_2O_4 \cdot 2HCl + H_2O$. Tafeln. — $(C_{18}H_{20}N_2O_4 \cdot 2HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Prismen. — $C_{18}H_{20}N_2O_4 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Blättchen. Löst sich in etwa 330 Thln. siedenden Wassers.

Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$. *B.* Bei der Oxydation von Chinin mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 (SKAUP, *B.* 12, 1106). Ebenso aus Chitenidin (WÜRSTL, *M.* 10, 68). — Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 280°. — $Ag \cdot C_{11}H_9NO_3$. Sehr schwer löslich.

Base $C_{10}H_9NO$. *B.* Bei der Einwirkung von Kali auf Chinin (BUTLEROW, WYSCHNEGRADSKY, *Z.* 11, 322). — Dickflüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 280°. Wenig löslich in Wasser. Die Lösung der Base und ihrer Salze fluoresciren blau. — $(C_{10}H_9NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus heissem Wasser). — Das in seidglänzenden Nadeln krystallisirende Dioxalat ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich; — das Pikrat ist sehr schwer löslich.

Nichin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. Entsteht, neben Chinin und Pseudochinin, bei einstündigem Kochen von (1 Thl.) Hydrojodchinindihydrojodid mit (1,5 Thln.) KOH, (7 Thln.) Alkohol und (7 Thln.) Wasser (SKAUP, *M.* 14, 431). Man dampft die Lösung auf die Hälfte ihres Vol. ein, kocht das ausgeschiedene Harz wiederholt mit Wasser aus, löst es dann (1 Thl.) in (7 Thln.) heissem Alkohol (von 95%) und fügt zur Lösung (¾ Thle.) Oxalsäure. Es scheidet sich zunächst wesentlich Nichinbioxalat aus. Die Mutterlauge wird auf die Hälfte eingedampft; beim Stehen krystallisirt Pseudochininbioxalat heraus. In der Mutterlauge findet sich das Chininsalz. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 102°. Die wasserfreie Base schmilzt bei 146° (SK.); 130–132° (LIPPIMANN, FLEISSNER, *M.* 14, 556). Für eine Lösung von 1 g in 100 cem Alkohol (von 98%) ist bei $l = 2$ dm $[\alpha]_D = -129.021^\circ$. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol u. s. w. Gibt, mit Chlorwasser + NH_3 , die Chininreaktion. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit $NaNO_2$ entsteht Nitrosonichinnitrat $C_{19}H_{23}(NO)N_2O_2 \cdot HNO_3$ (Schmelzp.: 172°). Konz. HJ erzeugt zunächst Hydrojodnichindihydrojodid $C_{19}H_{27}JN_2O_2 \cdot 2HJ$, dann eine Base $C_{18}H_{22}N_2O_2$. Beim Behandeln mit 1 Mol. C_2H_5J in der Kälte entsteht das Hydrojodid $(C_{19}H_{24}N_2O_2) \cdot HJ$; überschüssiges C_2H_5J erzeugt, in der Wärme, das Jodäthylat $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_2H_5J$. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$. Prismen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 236–237°. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2) \cdot HJ$. *B.* Aus Nichin mit 1 Mol. C_2H_5J und Alkohol, in der Kälte (SKR.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153–154°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HJ$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 221–222°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Säulen oder Nadeln. Unlöslich in absol. Alkohol. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2) \cdot H_2SO_4 + 10H_2O$. Nadeln. — Bioxalat $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_2H_2O_4$. Nadeln. Schmelzp.: 194°. Sehr schwer löslich in heissem Alkohol.

Dijodäthylat $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_2H_5J + 2H_2O$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von Nichin mit C_2H_5J und Alkohol (SKAUP). — Gelbe Säulen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 137°.

Hydrojodnichin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + xH_2O$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Nichin mit 5 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,7) (SKAUP, *M.* 14, 440). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 60°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 165–170°.

— $C_{19}H_{25}N_2O_2 \cdot 2HJ$. Krystalle (aus Alkohol von 50 %). Schmilzt, unter Schäumen, bei 227°. Unlöslich in Alkalien. Alkoholisches Kali erzeugt Nichin und Isonichin.

Base $C_{18}H_{22}N_2O_2$. *B.* Das Trihydrojodid entsteht bei eintägigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Nichin mit 10 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,90) (SKRAUP, *M.* 14, 441). — Flocken. Leicht löslich in Kalilauge. — $C_{18}H_{22}N_2O_2 \cdot 3HJ$. Gelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 219 bis 220°. Löslich in Kalilauge.

Isonichin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Nichin, beim Behandeln von Hydrojodnichindihydrojodid mit alkoholischem Kali (SKRAUP, *M.* 14, 441). Man trennt die beiden Basen durch Oxalsäure. — Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 208—209°. Unlöslich in Aether. Die Lösung in verd. H_2SO_4 fluorescirt intensiv blau. Giebt (mit Chlorwasser und NH_3) die Chininreaktion. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$. Orangerothe, mikroskopische Prismen.

Pseudochinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$. *B.* Siehe Nichin (SKRAUP, *M.* 14, 446). — Prismen. Schmelzp.: 190—191°. Für eine Lösung von 1 g in 100 cem Alkohol (von 98 Vol.%) ist bei $l = 2$ dm $[\alpha]_D = -164,44^\circ$. 100 Thle. Alkohol (vom spec. Gew. = 0,9461 bei 22°/4°) lösen 0,735 Thle. Base. Schwer löslich in Aether. Liefert mit conc. HJ Hydrojodechinindihydrojodid $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HJ$ (?). — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Prismen. Schmilzt, unter geringer Zersetzung, bei 256—257°. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot HNO_3 + 3H_2O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 175—177°. Sehr schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HNO_3 + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 130°. Krystallisirt auch wasserfrei, in Prismen, und schmilzt dann bei 220°. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Isochinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Hydrojodechinindihydrojodid (1 Thl.) mit (1 Thl.) KOH, gelöst in Alkohol (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 12, 332). — Nadelchen (aus Aether). Schmelzp.: 185° (L., F., *M.* 14, 554). Für die Lösung von 0,96 (wasserfreies) Isochinin in 100 cem Alkohol (von 97 %) ist bei 27° $[\alpha]_D = -186,8^\circ$. Schwer löslich in absolutem Aether, zerfällt in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 die Chininreaktion. Die verd. Lösungen der Salze fluoresciren blau. — Das Chromat ist ölig. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$ (bei 110°). Hellgelber Niederschlag. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot AgNO_3$. Feine Nadelchen. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 10H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Unterschied von Chinin).

Chinäthylin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.OC_2H_5$ (bei 120°). *B.* Aus Cupreïn, Natriumäthylat und Aethylnitrat bei 100° (GRIMAU, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 308). — Amorph. Schmelzpunkt: 160°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. $[\alpha]_D = -169^\circ 4'$. Liefert ein Hydrat. — $(C_{21}H_{26}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Blätter; Schmelzp.: 224—225°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 397 Thln. Wasser. Für die Lösung in verd. HCl ist $[\alpha]_D = -233,2^\circ$. — $C_{21}H_{26}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$. Prismen. Löslich bei 19° in 51 Thln. Wasser.

Chinopropylin $C_{22}H_{28}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.O.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Cupreïn, Propylnitrat und Natrium, gelöst in Propylalkohol (GRIMAU, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 310). — Pulver. Schmilzt, nach dem Entwässern im Vakuum, bei 164°. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 223—224°. Löslich bei 13° in 454 Thln. Wasser. Für das getrocknete Salz ist $[\alpha]_D = 229,5^\circ$.

Chinoisopropylin $C_{22}H_{28}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.O.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cupreïn, Isopropylnitrat und Natrium, gelöst in Isopropylalkohol (GRIMAU, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 311). — Schmelzp.: 154°. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln oder Warzen. Löslich bei 10° in 367 Thln. Wasser. Für das entwässerte Salz ist $[\alpha]_D = 229,2^\circ$.

Chinisoamylin $C_{24}H_{32}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.O.C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Chinäthylin (GRIMAU, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 311). — Amorph. Schmelzp.: 166,5—167°. — $(C_{24}H_{32}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Löslich bei 11,5° in 4170 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. Cupreïn $C_{19}H_{25}N_2O_2 + 2H_2O = C_{19}H_{20}N_2(OH)_2 + 2H_2O$. *V.* In der Rinde von *China cuprea* (von *Remijia pedunculata* — Prov. Santander) (PAUL, COWNLEY, *Pharm. J. Transact.* [3] 15, 221; HESSE, *A.* 230, 57). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Chinin, löst das erhaltene Sulfat in verdünnter H_2SO_4 , übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die alkalische Lösung neutralisirt man mit H_2SO_4 , zerlegt das auskrystallisirte Sulfat mit NH_3 und behandelt die freie Base sofort mit warmem Aether. Beim Erkalten der Aetherlösung krystallisirt Cupreïn, das man bei 100° trocknet, mit $CHCl_3$ wäscht und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE; GRIMAU, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 305). Man löst (1 Thl.) des basischen Sulfats in (10 Thln.) Wasser, unter Zusatz von etwas HCl, fällt mit der theoretischen Menge Chlorbaryum und trägt das Filtrat

vom BaSO_4 portionenweise in stark verd. Ammoniak ein. Den abgesogenen Niederschlag wäscht man sofort mit kaltem Wasser und digerirt ihn dann mit Alkohol (von 70 %) (OUDEMANS, *R.* 8, 147). — Koncentrisch gruppirte Prismen, die $2\text{H}_2\text{O}$ enthalten (aus Aether). Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 198° . Die, aus der Lösung mit starkem Alkohol, mit Wasser gefällte Base enthält $\frac{1}{3}$ Mol. H_2O , das bei 100 – 130° weggeht (OU.). Linksdrehend; für die Lösung von 0,2354 g in 19 cem absol. Alkohols bei 17° ist $[\alpha]_D = -175,5^\circ$ (OU.). Einfluss der Alkalien auf das Drehungsvermögen: OUDEMANS, *R.* 9, 176. Sehr schwer löslich in Aether und CHCl_3 , CS_2 , Ligroin und Benzol, leichter in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt und durch Chlor und Ammoniak intensiv dunkelgrün. Die Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Wird aus sauren Lösungen durch Alkalien gefällt; der Niederschlag löst sich leicht in Natron, schwerer in Ammoniak. Wird der ammoniakalischen Lösung durch Aether entzogen, nicht aber der Lösung in Natron. Wird, durch Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140° , völlig in Apochinin umgewandelt. Beim Erhitzen mit CH_3J und CH_3ONa entsteht Chinindijodmethylat. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Die neutralen Salze sind gelb, die sauren farblos.

Salze: HESSE. — Salze und optisches Verhalten derselben: OUDEMANS, *R.* 8, 153; 9, 171. — $\text{Na.C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ und $+ 5\text{H}_2\text{O}$. Schuppen. Wird durch CO_2 zerlegt. — $\text{K.C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Tafeln oder Nadeln. — $\text{Cp} = \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. — $\text{Cp.HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 53,5 Thln. Wasser von 16° . — Cp.2HCl . Kurze Prismen. Krystallisirt unterhalb 15° mit $2\text{H}_2\text{O}$ in trimetrischen Krystallen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 6,11 Thln. Wasser von 16° . — $(\text{Cp.HCl})_2.\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $\text{Cp.2HCl.PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Kleine, orangefarbene Nadeln. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — Cp.HClO_3 . Feine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 48 Thln. Wasser von 14° . — $\text{Cp.HClO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Cp.2HClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Cp.HBr} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 122,2 Thln. Wasser von 16° . — Cp.2HBr . Nadeln. Krystallisirt auch mit $2\text{H}_2\text{O}$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 12,52 Thln. Wasser von 16° . — Cp.HJ . 1 Thl. löst sich in 106,6 Thln. Wasser von 16° . — Cp.2HJ . Krystallisirt mit 1 und mit $2\text{H}_2\text{O}$ in Warzen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 15 Thln. Wasser von 16° . — $\text{Cp.HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dünne Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 86 Thln. Wasser von 16° . — $\text{Cp.2HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in etwa 12,2 Thln. Wasser von 17° . — $\text{Cp}_2.\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 813 Thln. Wasser von 17° und in 209 Thln. Wasser von 100° ; unlöslich in Na_2SO_4 . — $\text{Cp.H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (H.). Hält $2\text{H}_2\text{O}$ (OU.). Prismen. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 73,4 Thln. Wasser von 17° . — $\text{Cp.2H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt, durch heisses Wasser, in H_2SO_4 und $\text{Cp.H}_2\text{SO}_4$. — Formiat $\text{Cp.CH}_2\text{O}_2$. Dünne Nadeln. 1 Thl. löst sich in 110 Thln. Wasser von 16° . — Acetat $\text{Cp.C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Feine Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 85 Thln. Wasser von 17° und in 17 Thln. Wasser von 100° . — Oxalat $\text{Cp}_2.\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 407 Thln. Wasser von 18° . — Tartrat $\text{Cp}_2.\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 571 Thln. Wasser von 16° . — Bitartrat $\text{Cp.2C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle.

Jodmethylat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2.\text{CH}_3\text{J}$. *B.* Durch Stehen von Cupreïn mit CH_3J und Alkohol (HESSE, *A.* 230, 66). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge. — Das freie Methylcupreïn, aus dem Sulfat mit Baryt ausgeschieden, ist gelb, amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2.\text{CH}_3\text{Cl}$. Kleine Nadeln. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelbraunroth gefärbt, durch wenig Chlor und überschüssiges NH_3 intensiv dunkelgrün. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2.\text{CH}_3\text{Cl}) + \text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2.\text{CH}_3)_2.\text{SO}_4$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Dijodmethylat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2.(\text{CH}_3\text{J})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Glänzende, rothgelbe Blätter (HESSE, *A.* 230, 69). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren. Krystallisirt auch mit $3\text{H}_2\text{O}$ in Prismen (H., *A.* 266, 243). Schmilzt gegen 230° unter Zersetzung. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2.2\text{CH}_3\text{Cl.PtCl}_4$. Orangefarbener Niederschlag.

Diacetylcupreïn $\text{C}_{78}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. *B.* Aus Cupreïn und Essigsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* 230, 63). — Sechseckige Tafeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 88° . Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in CHCl_3 . Leicht löslich in verdünnten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; mit Chlor und NH_3 entsteht aber eine intensiv

dunkelgrüne Färbung. Wird durch Alkalien leicht gespalten. — $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Cuprein-Chinin $C_{19}H_{22}N_2O + C_{20}H_{24}N_2O_2 + 4H_2O$. *B.* Man löst äquivalente Mengen Chinin und Cuprein in verdünnter H_2SO_4 , fällt mit NH_3 und krystallisiert den Niederschlag aus Aether um (HOWARD, HODGKIN, *Soc.* 41, 61; HESSE, *A.* 225, 98; 226, 242; 230, 72). — Krystallisiert aus wasserhaltigem Aether in Nadeln oder in platten, trimetrischen Prismen. Wird bei 125° wasserfrei und schmilzt dann bei 177°. Löst sich in Aether etwas schwerer als Chinin, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol, schwieriger in Benzol, sehr wenig in Ligroin. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter und reagiert stark basisch. Linksdrehend; für die Lösung des salzsauren Salzes ist $[\alpha]_D = -235,6$ (HESSE). Die Lösung in überschüssiger, verdünnter H_2SO_4 fluorescirt blau; Zusatz von NaCl hebt die Fluorescenz auf.

Salze: HESSE, *A.* 225, 102. — Das primäre Hydrochlorid ist amorph, das sekundäre krystallisiert in Prismen. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2HCl + C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + 2PtCl_4 + 2H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine, orangefarbene Prismen umsetzt. — $(C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2) \cdot H_2SO_4 + 6H_2O$. Kurze, sechsseitige Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. Löslich in 30 Thln. kochendem Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2) \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

3. **Conchinin, Chinidin** $C_{20}H_{24}N_2O_2 = OH \cdot C_{20}H_{23}N_2O$ (HESSE, *A.* 146; 357; 166, 232). *V.* In den echten Chinarinden (VAN HELMINGEN, *A.* 72, 302; PASTEUR, *J.* 1853, 472), namentlich in *Cinchona pitayensis*, auch in *C. amygdalifolia*, *C. ovata*. Eine auf Java kultivierte *C. Calisaya* enthält 3,18% Conchinin (HESSE, *A.* 174, 338). — *D.* Das Conchinin findet sich in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Chininsulfates. Werden diese Laugen mit Natron versetzt, so fällt „Chinidin“ nieder, das man mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 genau neutralisirt und mit Seignettesalz ausgefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage verdünnt man mit Wasser und fällt durch KJ Jodwasserstoffconchinin (HESSE, *A.* 146, 358; vgl. DE VRIJ, HESSE, *A.* 166, 236). — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. Alkohol (MYLIUS, *B.* 19, 1773) in verwitternden Prismen; aus Aether, mit $\frac{1}{3}$ Mol. $(C_2H_5)_2O$, in trimetrischen Tafeln (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 67), und aus kochendem Wasser in zarten Blättchen mit $\frac{1}{3}H_2O$ (HESSE, *B.* 10, 2154). Krystallisirt, aus Benzol, meist in wasserfreien Nadeln (HESSE, *B.* 15, 3010); krystallisirt auch mit $\frac{1}{3}$ Mol. C_6H_6 , in trimetrischen Tafeln (WYRUBOW). Krystallisirt, aus Aceton, mit 1 Mol. Aceton, in trimetrischen Prismen. Das getrocknete Conchinin schmilzt bei 171,5° (kor.) (LENZ, *Fr.* 27, 571). 1 Thl. Conchinin löst sich bei 15° in 2000 Thln. Wasser, bei 10° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,729); bei 20° in 22 Thln. Aether und in 26 Thln. Alkohol (von 80%) (H.); wenig löslich in CS_2 , $CHCl_3$ und Ligroin. Rechtsdrehend; für die Lösung von getrocknetem Conchinin in 1 Vol. Alkohol (von 97%) und 2 Vol. $CHCl_3$, bei $p = 1,06$ und $t = 17^\circ$, ist $[\alpha]_D = -274,7^\circ$ (LENZ; vgl. HESSE, *A.* 174, 232; 182, 139; OUDEMANS, *A.* 182, 48). Die Lösungen in verdünnter Schwefelsäure fluoresciren blau. Eine Lösung von Conchininsulfat in $CHCl_3$ fluorescirt, nach langem Stehen, grün (HESSE, *B.* 12, 425). Giebt, mit Chlor und NH_3 , die Chininreaktion. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° oder mit Glycerin auf 180°, in Chinicin um. Geht, durch Auflösen in Vitriolöl, in Isoconchinin über. Liefert, beim Erhitzen mit starker Salzsäure, erst Apoconchinin und dann Hydrochlorapococonchinin. Mit konc. HJ entstehen Dihydrojodeconchininhydrojodid und Dihydrojodapococonchininhydrojodid. Bei der Reduktion mit Natrium (und Fuselöl) entsteht Tetrahydrochinidin. Verhält sich gegen Chromsäure wie Chinin. Mit $KMnO_4$ entsteht, in angesäuerter Lösung, Chitenidin $C_{19}H_{22}N_2O_4$. Liefert, mit PCl_5 , Conchininchlorid $C_{20}H_{23}N_2OCl$. Verbindet sich leicht mit Alkoholen. Verbindet sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163). — Conchininsulfat wirkt ebenso fiebertreibend wie Chinin, ohne gleichzeitig, wie dieses, narkotische Wirkungen hervorzurufen (MACCHIAVELLI, *J.* 1875, 772).

Verbindungen mit Benzol: WOOD, BARRET, *J.* 1883, 1347.

Salze: HESSE, *A.* 146, 362; STENHOUSE, *A.* 129, 15. — Drehungsvermögen der Salze: OUDEMANS, *A.* 182, 53. $Co = C_{20}H_{21}N_2O_2$.

$Co \cdot HCl + H_2O$. Lange, asbestartige Prismen; leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, löslich in 62,5 Thln. Wasser bei 10°. Drehungsvermögen für die Lösung in Alkohol (von 97%): $[\alpha]_D = 2,212 - 2,562 \cdot p$ (HESSE, *A.* 176, 225). — $Co \cdot 2HCl + H_2O$. Prismen; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, Salzsäure und Chloroform (HESSE, *A.* 174, 341). In wässriger Lösung und für $p = 2$ ist $[\alpha]_D = 250,33^\circ$ (HESSE, *A.* 176, 225; vgl. *A.* 182, 142). — $Co \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$. Krystallkörner; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (Str.). Geht, bei wiederholtem Umkrystallisiren, über in $(Co \cdot HCl)_2$,

ZnCl₂ — hexagonale Tafeln und Prismen. — (Co.2HCl)₂.HgCl₂. Blättchen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol (ST.). — Co.2HCl.PtCl₄ + H₂O. Eigelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser; scheidet sich, aus der Lösung in kochender, verdünnter Salzsäure, krystallinisch aus. — (Co.(HCl)₂).PtCl₄ + 3H₂O. Orangefarbene, glänzende Nadeln (HESSE, A. 207, 309). — Co.2HCl.AuCl₃. Hellgelber Niederschlag; schmilzt bei 115° (SR.). — Co.HBr + H₂O. Orthorhombische Prismen (WYRUBOW, A. ch. [7] 1, 42); krystallisirt (aus absol. Alkohol), mit 1/2 Mol. C₂H₆O, in orthorhombischen Prismen (W.). Löslich in 200 Thln. Wasser von 14° (DE VRIJ, J. 1857, 504). — Co.HJ. Krystallpulver; scheidet sich, aus verdünnten Lösungen, in Blättern ab. Löslich bei 15° in 1250 Thln. Wasser (DE VRIJ), bei 10° in 1270 Thln. (H.). — Co.2HJ + 3H₂O. Grofse, goldglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (H.); bei 15° in 90 Thln. Wasser (DE VRIJ). — Co.HNO₃. Kurze, dicke Prismen. Löslich in 85 Thln. Wasser bei 15° (H.). — Co.AgNO₃. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (SR.).

Co₂H₂S₂O₈ + 2H₂O. Kurze, glasglänzende, Prismen. Löslich in 415 Thln. Wasser bei 10° (H.). — Co₂H₂SO₄ + 2H₂O. Prismen; leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether; löslich bei 10° in 108 Thln. Wasser (H.); löslich in 98—100 Thln. Wasser von 15° (KERNER, F. 1, 153); sehr leicht in CHCl₃ (HESSE, A. 176, 227). Drehungsvermögen in Chloroform bei p = 3, [α]_D = 184,17° (HESSE; vgl. A. 182, 141). — Prüfung auf Reinheit (HESSE, A. 176, 322 u. 325; B. 11, 1164). 1/2 g Conchininsulfat wird in 10 ccm Wasser bei 60° gelöst und zur Lösung 1/2 g KJ gefügt. Nach 1 Stunde filtrirt man und giebt zum Filtrat NH₃. Bei Abwesenheit von Beimengungen bleibt das Filtrat klar. — 1 g des Sulfates muss sich in 7 ccm eines Gemisches von 2 Vol. CHCl₃ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) klar lösen. — Co.H₂SO₄ + 4H₂O. Lange, asbestartige Nadeln; löslich in 8,7 Thln. Wasser bei 10° (H.). — Co₂H₂SO₄.2HJ.J. Lange, granatrothe Nadeln (JÜRGENSEN, J. pr. [2] 14, 356; vgl. HERAPATH, J. 1858, 366). — Co.3H₂SO₄.2HJ.J. Olivenbraune, rhombische Blätter oder kleine, abgeplattete Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (JÜRGENSEN). — Co₂H₂SeO₄.2HJ.J. Rothbraune, rhombische Prismen. Schwer löslich in heifsem Alkohol (JÜRGENSEN, J. pr. [2] 15, 67). — Co₄4H₂SeO₄.3HJ.J₁₀ (JÜRGENSEN). — Co₂H₂CrO₄ + 6H₂O. Grofse, gelbe Tafeln (HESSE, A. 243, 144). — Co.H₃PO₄. Kurze, vierseitige Prismen. Ziemlich schwer löslich in Weingeist; löslich in 131 Thln. Wasser von 10° (H.).

Oxalat (C₂₀H₂₄N₂O₂)₂.C₂H₂O₄ + H₂O. Sehr kleine Krystalle (SR.). Löslich in 151 Thln. Wasser bei 15° (HESSE, A. 176, 227). Rechtsdrehend; in einer Lösung von 2 Vol. CHCl₃ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) ist für p = 2 [α]_D = 184,75° (HESSE). — Succinat (C₂₀H₂₄N₂O₂)₂.C₂H₆O₄ + 2H₂O. Sehr feine Prismen. Löslich in 41,5 Thln. Wasser bei 10°. Leicht löslich in Alkohol (H.). — Tartrat (C₂₀H₂₄N₂O₂)₂.C₄H₆O₆ + H₂O. Seideglänzende Prismen; löslich in 38,8 Thln. Wasser bei 15° (HESSE). — Ditartrat C₂₀H₂₄N₂O₂.C₄H₆O₆ + 3H₂O. Kurze Prismen; löslich in 400 Thln. Wasser bei 10° (H.). — Weinsaures Antimonoxydeconchinin C₂₀H₂₄N₂O₂.C₄H₆(SbO)₂ + 4H₂O. Lange, seideglänzende Nadeln (SR.). Löslich in 540 Thln. Wasser bei 10° (H.).

Benzoat C₂₀H₂₄N₂O₂.C₇H₆O₂ + H₂O. Grofse Krystalle (aus Alkohol) (FORST, BÜHRINGER, B. 15, 1658).

Phenyl-αβ-dibrompropionsaures Conchinin C₂₀H₂₄N₂O₂.C₉H₉Br₂O₂. Krystalle. Schmelzp.: 110° (HIRSCH, B. 27, 888). Schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol und Benzol.

Alkoholate. Conchinin verbindet sich leicht mit Alkoholen. Die gebildeten Verbindungen krystallisiren im rhombischen System und verlieren die Alkohole bei 126° oder durch Zusatz von Wasser (MYLIUS, B. 19, 1774). — Methylalkoholat C₂₀H₂₄N₂O₂.CH₃O. — Aethylalkoholat C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₅O. — Propylalkoholat C₂₀H₂₄N₂O₂.C₃H₇O. — Allylalkoholat C₂₀H₂₄N₂O₂.C₃H₅O. — Aethylenglykolat 2C₂₀H₂₄N₂O₂.C₂H₆O₂. Tafeln.

Verbindungen von Chinin mit Conchinin C₂₀H₂₄N₂O₂ + C₂₀H₂₄N₂O₂ + 2 1/2 H₂O und + 3H₂O; aus Benzol krystallisirt die Verbindung C₂₀H₂₄N₂O₂ + C₂₀H₂₄N₂O₂ + 2H₂O + C₆H₆ (WOOD, BARRET, J. 1883, 1347; HESSE, A. 243, 146).

Dihydrojodideconchinin C₂₀H₂₆J₂N₂O₂. B. Das Hydrojodid entsteht, wenn man wasserfreies Conchinin mit (10 Thln.) HJ (spec. Gew. = 1,96) gelinde erwärmt, rasch abfiltrirt und dann 2 Tage lang im Dunkeln stehen lässt (SCHUBERT, SKRAUP, M. 12, 669). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 218—220°. Sehr schwer löslich in Alkohol. AgNO₃ scheidet eine Base C₂₀H₂₄N₂O₂ ab. — C₂₀H₂₆J₂N₂O₂.HCl. Schwefelgelbe Krystallkörner. Schwer löslich in verd. Alkohol. — C₂₀H₂₆J₂N₂O₂.HJ. Grofse, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 230°. Unlöslich in Kalilauge. — Oxalat (C₂₀H₂₆J₂N₂O₂)₂.C₂H₂O₄. Gelbe, mikroskopische Nadelchen.

Base $C_{20}H_{24}N_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Dihydrojodeconchinin mit (2 Mol.) $AgNO_3$ (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* 12, 675). — Schmelzpt.: $78-79^\circ$. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Hydrojodeconchinin $C_{20}H_{26}JN_2O_2$. *B.* Aus Dihydrojodeconchininhydrojodid mit sehr verd. wässrigem NH_3 bei 50° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 13, 433). — Prismen (aus Weingeist). Schmelzpt.: $205-206^\circ$. Schwer löslich in Wasser und Aether. — $C_{20}H_{26}JN_2O_2 \cdot 2HCl + 5H_2O$. Sehr feine, seidenglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{26}JN_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Orangefarbene Blättchen. — $C_{20}H_{26}JN_2O_2 \cdot HNO_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{26}JN_2O_2 \cdot 2HNO_3$. Prismen; schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{26}JN_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$. Seidenglänzende Nadeln.

Hydroconchininsulfonsäure $C_{20}H_{25}N_2O_2 \cdot SO_3H + 5H_2O$. Nadeln (HESSE, *A.* 243, 150). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Methyleconchininjodid $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J + H_2O$. Glänzende Nadeln (STAHLSCHEIDT, *A.* 96, 221). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 248° (CLAUS, *A.* 269, 232). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J \cdot HCl$. Dickflüssig (CL.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J \cdot J_2$. Braune, diamantglänzende Blätter. Schmelzpt.: $164-165^\circ$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 153).

Methyleconchinin $C_{21}H_{28}N_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Conchininjodmethylat mit Natronlauge (CLAUS, *A.* 269, 234). — Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Conchinindijodmethylat $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2CH_3J + 1\frac{1}{2}H_2O$. Citronengelbe, rhombische Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 156° (CLAUS, *A.* 269, 235).

Aethyleconchinin (STENHOUSE, *A.* 129, 20). *B.* Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$ entsteht leicht durch Vereinigung von Conchinin mit Aethyljodid. Durch Silberoxyd wird daraus das freie Aethyleconchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5 \cdot OH$ erhalten, das stark alkalisch reagiert, CO_2 anzieht und sehr bitter schmeckt. Bei der Oxydation der freien Base mit $KMnO_4$ entstehen Aethylchitenin und Ameisensäure. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5Cl + H_2O$ (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$. Blassgelbes Pulver, fast unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5Br + H_2O$. Dünne Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 238° (CLAUS, *A.* 269, 233). — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$. Lange, seidenglänzende Nadeln; fast unlöslich in kaltem Wasser. Schmilzt, unter starkem Aufschwellen, bei 248° (CLAUS, *A.* 269, 233). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Nach HOWARD (*Soc.* 26, 1183) hält das Jodid $1H_2O$ und ist rechtsdrehend. — $2(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J) \cdot H_2SO_4 \cdot J_4$. Dunkelbraune, glänzende Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 364).

Aethyleconchinin $C_{22}H_{28}N_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Conchininjodäthylat mit Natronlauge (CLAUS, *A.* 269, 234). — Oel.

Conchinindijodäthylat $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_2H_5J + H_2O$. Rötlichgelbe Tafeln oder Prismen. Krystallisirt auch mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in rötlichgelben Säulen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205° (CLAUS, *A.* 269, 236). Krystallisirt (aus Alkohol von 25%, mit $3H_2O$, in Prismen, die bei 134° schmelzen (SKRAUP, *M.* 15, 51). — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2(C_2H_5O \cdot NO_2)_2 + H_2O$. *B.* Aus (10 g entwässertem) $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_2H_5J$ und (5,354 g) $AgNO_3$ in konc. wässriger Lösung (CLAUS, *A.* 269, 236). — GroÙe Prismen. Schmilzt gegen 91° .

Conchininchlorbenzylat $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. Glasartige Masse. Schmelzpt.: $190-195^\circ$ (CLAUS, *A.* 269, 235). — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_7Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$. Krystallinischer, gelbrother Niederschlag.

Acetylcconchinin $C_{22}H_{26}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. *B.* Aus Conchinin und Essigsäureanhydrid bei $60-80^\circ$ (HESSE, *A.* 205, 318). — Amorph. Gleich sehr dem Acetylchinin, ist nur in Aether leichter löslich und linksdrehend. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und $p = 2$ ist bei $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +127,6^\circ$. — $C_{22}H_{26}N_2O_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $C_{22}H_{26}N_2O_3(HCl \cdot AuCl_3)_2 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Conchininchlorid $C_{20}H_{22}N_2OCl$. *B.* Beim Behandeln von getrocknetem Conchininhydrochlorid mit PCl_5 (und $CHCl_3$) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 1229). — Krystalle (aus Benzol + Aether). Schmelzpt.: $131-132^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn. Zerfällt, beim anhaltenden Kochen mit alkoholischem Kali, in HCl und Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$ (*S.* 817). Bei der Reduktion mit Eisenfeile (+ verd. H_2SO_4) entsteht Desoxyconchinin.

Desoxyconchinin $C_{20}H_{24}N_2O + 2H_2O$. *B.* Bei 48stündigem Stehen, unter Umschütteln, von (4 g) Conchininchlorid, gelöst in (8 cem) Vitriolöl + (80 cem) H_2O , mit 4 g Eisenfeile (KÖNIGS, *B.* 28, 3147). — Trikline Krystalle (aus Aether). Schmelzpt.: $80-82^\circ$. Sehr verd. Lösungen in Alkohol oder Weinsäure fluoresciren intensiv blau.

Isoconchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Conchininsulfat in 10 Thln. Vitriolöl (HESSE, A. 243, 149). — Lange Nadeln (aus Aether). Leicht löslich in Aether. — $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$. Glänzende Nadeln.

Tetrahydrochinidin $C_{20}H_{28}N_2O_2$. *B.* Wie Tetrahydrocinchonidin (KONEK, B. 29, 804). — Rothbraunes Oel. Leicht löslich in Aether.

Nitrosoderivat $C_{20}H_{27}N_3O_3 = C_{20}H_{27}N_2(NO)O_2$. *B.* Bildung des Nitrites, wie bei dem analogen Nitrit des Tetrahydrocinchonins (KONEK). — Oel. Leicht löslich in Aether. Wird durch Phenol + Vitriolöl blau gefärbt. — $C_{20}H_{27}N_3O_3 \cdot HNO_2$ (bei 110°). Tiefgelbe, glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt bei 178–179° unter Zersetzung.

Apoconchinin $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben Methylchlorid, bei 6 bis 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Conchininsulfat mit 6 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140–150° (HESSE, A. 205, 326). — Amorphes Pulver: verliert bei 120° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 137°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt alkalisch. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Gibt, in alkoholischer Lösung, mit Chlor und NH_3 eine deutlich grüne Färbung. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ (wasserfreier Base) ist $[\alpha]_D = 155,3^\circ$. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger, amorpher Niederschlag.

Diacetylapoconchinin $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. *B.* Aus Apoconchinin und Essigsäureanhydrid bei 60–80° (HESSE). — Harz; Schmelzp.: 60°. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt blau. Gibt, in alkoholischer Lösung, mit Chlor und NH_3 eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +40,4^\circ$. — $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrochlorapoconchinin $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von Conchinin oder Apoconchinin mit bei -17° gesättigter Salzsäure auf 140–150° (HESSE, A. 205, 343). Durch Vermischen des Röhreinhaltes mit etwas Wasser scheidet sich das salzsaure Salz ab, das man durch NH_3 zerlegt. — Flockiger Niederschlag; scheidet sich, aus kochendem Wasser, krystallinisch (?) ab. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 164° unter Bräunung. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Chlor und NH_3 , gelb. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ (wasserfrei) ist $[\alpha]_D = +203,7^\circ$. — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 \cdot 2HCl$. Sechsstellige Blättchen; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und in mäfsig starker Salzsäure. — $C_{19}H_{23}ClNO_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag, der sich bald in orangefarbene, glänzende Krystalle umwandelt.

Diacetylhydrochlorapoconchinin $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$. Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 168° (HESSE, A. 205, 352). Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol. Für die Lösung in Wasser und 3 Mol. HCl und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = 94,6^\circ$. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Gibt mit Chlor und NH_3 keine Färbung. — $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Dihydrojodapoconchinin $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Thl.) Conchinin mit (10 Thln.) HJ (spec. Gew. = 1,96) (SCHUBERT, SKRAUP, M. 12, 669). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 220°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Beim Behandeln mit $AgNO_3$ oder Anilin entsteht eine Base $C_{19}H_{22}N_2O_2$. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2 \cdot HCl$. Hellgelbe Nadeln. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2 \cdot HJ$. Hellgelbe Tafeln oder Nadeln. Löslich in Kalilauge. Schmelzp.: 252°. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2 \cdot HNO_3$. Große, gelbe Krystallkörner.

Base $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Dihydrojodapoconchinin mit (2 Mol.) $AgNO_3$ oder beim Erwärmen mit (3 Mol.) Anilin auf 100° (SCHUBERT, SKRAUP, M. 12, 675). — Schmelzp.: 157°. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Chitenidin $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 2H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Conchinin durch $KMnO_4$ in stets sauer gehaltener Lösung (vgl. Hydroconchinin) (FORST, BÖHRINGER, B. 15, 1659). Die saure Lösung wird mit $NaOH$ gefällt, das Filtrat mit H_2SO_4 genau neutralisirt und concentrirt. Es scheidet sich Chitenidin aus, das man aus wässrigem Alkohol (1 Thl. Weingeist, 3 Thle. Wasser) umkrystallisirt. — Isomer mit Chitenin (S. 819). — Dünne Blättchen; Prismen (aus verdünntem NH_3). Erweicht und bräunt sich bei 240° und schmilzt, unter totaler Zersetzung, bei 246°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, leicht in Natronlauge und Barytwasser. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt blau, doch wird die Fluorescenz durch HCl aufgehoben. Gibt, mit Chlorwasser und NH_3 , eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von gelbem Blut-

laugensalz schwarzviolett wird. Bei der Oxydation durch CrO_3 und verd. H_2SO_4 entstehen Chininsäure $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_5$ und Cincholoiponsäure $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}_4$.

Cht. = $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. — Cht.2HCl.PtCl₄ + 3H₂O. Ziemlich grofse, orangerothe, tafelförmige Nadeln. — Cht.H₂SO₄ + 3H₂O. Prismen.

Aethylchitenidin $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ + 3 oder 4 H₂O = $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4$.C₂H₅ + 3 oder 4 H₂O. D. Man oxydirt Chinidinäthylumhydrat (dargestellt aus Chinidinäthyljodid und Ag₂O) mit KMnO_4 (und verd. H_2SO_4) in der Kälte (CLAUS, A. 269, 239). — Glasglänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzpt.: 287°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in Natronlauge und in verd. HCl. — $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$.2HCl.PtCl₄ + 2H₂O. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$.H₂SO₄. Diamantglänzende Säulen. Schmilzt bei 218° unter Zersetzung.

4. **Chinicin** $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$. V. In den Chinarinden (HOWARD, Soc. 24, 61; 25, 101). — B. Beim Erhitzen von Chininsulfat (PASTEUR, J. 1853, 473) oder Conchininsulfat (HESSE, A. 178, 245) mit etwas Schwefelsäure auf 120—130°; ebenso beim Schmelzen der Disulfate dieser Basen (vgl. HESSE, A. 243, 148). Beim Erhitzen von Chinin oder Conchinin mit Glycerin auf 180—210° (HESSE, A. 166, 277). — D. Man erhitzt Chinindisulfat zum Schmelzen, löst die Schmelze in Wasser und fällt mit NH_3 . Man löst den Niederschlag in Aether, fügt zur Lösung Oxalsäure und neutralisirt die oxalsäure Lösung genau mit NH_3 . Das ausgefällte Chinicinoxalat krystallisirt man aus CHCl_3 und dann aus Alkohol (von 97%) um (HESSE, A. 178, 245). — Gelbliches Oel, das, bei längerem Stehen im Exsiccator, fest wird. Schmelzpt.: 60°. Wenig löslich im Wasser, leicht in Alkohol, Aether und CHCl_3 . Rechtsdrehend; für die Lösung in CHCl_3 und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +44,1^\circ$ (H.). Frisch gefällt, löst sich Chinicin in Ammoniaksalzen. Wird bei 100° rothbraun, ohne an Gewicht zu verlieren. Schmeckt bitter; reagirt in alkoholischer Lösung alkalisch und zieht CO_2 an. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlorwasser und NH_3 eine weniger starke Grünfärbung als Chinin und Conchinin. In schwach salzsaurer Lösung wird durch Chlorkalk ein weifser amorpher Niederschlag gefällt, der sich mit NH_3 grün färbt. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Verhält sich gegen Oxydationsmittel (KMnO_4 , CrO_3) wie Chinin (SKRAUP, WÜRSTL, M. 10, 227).

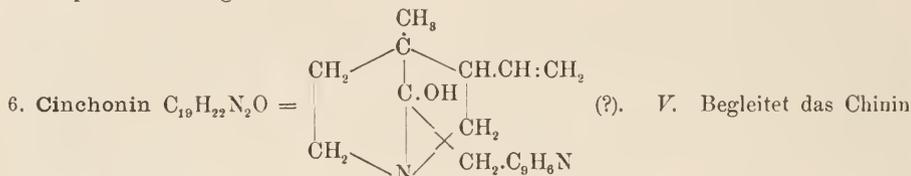
Salze: HESSE, A. 178, 248. Ch = $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$. — Ch.2HCl.PtCl₄ + 2H₂O. Dunkelorange gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. — Ch.HJ + H₂O. Gelbliche Nadeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol und CHCl_3 . Schmilzt unter 100°. — Ch₂.H₂SO₄ + 3H₂O. Prismen (aus Alkohol von 97%). Sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol. — Neutrales Oxalat ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$)₂.C₂H₂O₄ + 9H₂O (HOWARD). Kleine Prismen (aus CHCl_3) oder lange Nadeln (aus Alkohol). Verliert im Vakuum 7H₂O (HOWARD). Löst sich bei 16° in 257 Thln. Wasser; leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kochendem Chloroform und in einem kalten Gemisch von 2 Vol. CHCl_3 und 1 Vol. Alkohol (von 97%). Für die Lösung in diesem Gemisch ist $[\alpha]_D = +20,68 - 1,14$. p. (HESSE). Backt bei 95° zusammen, verliert das Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt endlich bei 149° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. — Ditartrat $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$.C₄H₆O₆ + 6H₂O (HOWARD). Nadeln; schmilzt bei 100°. Verliert bei 50° 4H₂O. — Rhodanid $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$.CNHS + 1/2 H₂O. Lange Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in CHCl_3 und Alkohol; unlöslich in Rhodankaliumlösung.

5. **Hydroconchinin, Hydrochinidin** $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$ + 2 1/2 H₂O. V. Findet sich im krystallisirten Conchinin des Handels und wird daraus abgeschieden, durch Behandeln des Conchinins mit Chamäleonlösung, in stets sauer gehaltener Lösung (FORST, BÖHRINGER, B. 14, 1955; 15, 520, 1656; HESSE, B. 15, 855). Zur Trennung des Conchinins vom Hydroconchinin krystallisirt man das neutrale Hydrochlorid oder das saure Sulfat wiederholt aus Wasser oder Alkohol um (HESSE, A. 15, 3010). — Dünne, prismatische Nadeln (aus Weingeist), dicke Tafeln (aus Aether). Schmelzpt.: 166—167°. Rechtsdrehend, etwa wie Conchinin. Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in CHCl_3 und Weingeist. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Lösung in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau, die Lösung in verdünnter Salzsäure fluorescirt nicht. Wird von saurer Chamäleonlösung nicht angegriffen. Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak Chininreaktion. Beim Schmelzen des Disulfates entsteht Hydroconchinin. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4 , Chininsäure. Entwickelt, beim Erhitzen mit HCl (spec. Gew. = 1,12) auf 140°, Methylchlorid.

Salze: FORST, BÖHRINGER, B. 15, 1657. — Hc = $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$. — Hc.HCl. Prismatische Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. Rechtsdrehend. — Hc.2HCl.PtCl₄ + 2H₂O. Kurze, orangefarbene Nadeln. — Hc.HBr. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Hc.2HJ + 3H₂O. Orangegelbe, kompakte Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Hc.HJ. Breite Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — (Hc)₂.H₂SO₄ + 12H₂O. Dicke, flächenreiche Krystalle (F., B.). Krystallisirt bei 30—50° oder

aus stark concentrirter Lösung mit $2\text{H}_2\text{O}$ in feinen Nadeln (1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 92,3 Thln. Wasser) (HESSE, *B.* 15, 3003). Krystallisirt aus kalter, gesättigter Lösung mit $8\text{H}_2\text{O}$ in kurzen, monoklinen Prismen oder in sechsseitigen Tafeln (1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 81,1 Thl. Wasser) (HESSE). — Tartrat ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$) $_2$. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Breite, glänzende Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Ditartrat $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Rhodanid $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{HCNS}$. Glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Benzoat $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Tafeln. — Salicylat $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$. Glasglänzende, sechsseitige Tafeln.

Verbindung mit Chinin $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (aus Aether oder Alkohol) (HESSE, *A.* 243, 146). Kaum löslich in Wasser. Wird durch Säuren in die Komponenten zerlegt.



in den Chinarinden, namentlich in der Huanocorinde. In der Rinde von Remija Purdieana (HESSE, *A.* 225, 218).

Die früher von REGNAULT (*A.* 26, 15) vorgeschlagene und allgemein angenommene Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ ist durch SKRAUP (*A.* 197, 353) widerlegt worden (vgl. auch HESSE, *A.* 205, 211). — *D.* Das Cinchonin findet sich in den Mutterlauge von der Darstellung des Chinins. Diese werden durch Natron gefällt, der Niederschlag in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst, das auskrystallisirte Cinchonin an H_2SO_4 gebunden und das neutrale Sulfat aus kochendem Wasser umkrystallisirt (HESSE, *A.* 122, 227). — Wird aus der wässrigen Lösung seiner Salze, durch NH_3 , in Flocken niederschlagen, die bald krystallinisch werden. Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen (SCHABUS, *J.* 1854, 509), nach SCHWABE (*J.* 1860, 363) in rhombischen Prismen. Schmelzpt.: $255,4^\circ$ (kor.) (LENZ, *Fr.* 26, 572; vgl. HESSE, *A.* 205, 213). Sublimirt zum Theil unzerstört; namentlich beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Ammoniakstrome sublimirt es in langen, glänzenden Prismen (HLASIWETZ, *A.* 77, 49). Löst sich (nach HESSE) bei 10° in 3510 Thln. und bei 20° in 3670 Thln. Wasser, wenig mehr in kochendem; bei 10° in 140 Thln. und bei 20° in 125,7 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,852); bei 10° in 371 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,7305). 100 Thle. CHCl_3 lösen 0,28 Thle.; alkoholhaltiges Chloroform löst mehr (OUDEMANS, *A.* 166, 75). 100 Thle. einer Mischung von 2 Vol. CHCl_3 und 1 Vol. Alkohol (von 97%) lösen bei 15° 5,85 Thle., und 100 Thle. einer Mischung von 2 Vol. CHCl_3 und 1 Vol. Alkohol (von 90%) lösen bei 15° 6,20 Thle. Cinchonin (HESSE, *A.* 176, 204). 1 Thl. löst sich bei 15° in 7407 Thln. Xylol und bei 138° in 170 Thln. Xylol (SWAVING, *R.* 4, 186). Rechtsdrehend; bei $p = 1$ ist für die Lösung in Alkohol (von 95%) $[\alpha]_D = +226,48^\circ$ (HESSE, *A.* 166, 258), in Alkohol von 97% = $226,13^\circ$ (HESSE, *A.* 182, 143), in absolutem Alkohol = $223,3^\circ$ (OUDEMANS, *A.* 182, 44). Das Drehungsvermögen in Chloroform nimmt mit der Concentration rasch ab (OUDEMANS). Für die Lösung in 1 Vol. Alkohol (von 97%) + 2 Vol. CHCl_3 , bei $p = 2,12$, $t = 20,2^\circ$ ist $[\alpha]_D = +234^\circ 33'$ (LENZ). — Cinchonin giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine grüne Färbung, seine sauren Lösungen fluoresciren nicht. Beim Kochen von Cinchonin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen eine Base $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$, Cinchoninsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ (Chinolincarbonsäure) und dann Chinolsäure $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6$ (s. Chinolin), Cinchomeronsäure (Pyridindicarbonsäure) und α -Pyridintricarbonsäure (WEIDEL, *A.* 173, 76). Mit CrO_3 und H_2SO_4 entstehen Chinolincarbonsäure, CO_2 , etwas Ameisensäure (SKRAUP, *A.* 201, 294) und eine syrupförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure, aus welcher durch anhaltendes Erhitzen mit HNO_3 eine kleine Menge eines Nitroxinchinolins resultirt, und die beim Glühen mit Zinkstaub; NH_3 , Pyrrol, β -Aethylpyridin, Chinolin und sehr wenig Pyridin liefert (WEIDEL, HAZURA, *M.* 3, 770). COMSTOCK und KÖNIGS (*B.* 17, 1991) erhielten, beim Kochen von Cinchonin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 ; Cinchoninsäure und eine Mutterlauge, aus welcher, durch Bromwasser, Tribromoxylepidin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}$ gefüllt wird, während im Filtrat davon ein Körper $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{NO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (bei 125°) gelöst bleibt, der aus Wasser in Prismen krystallisirt, gegen 250° unter Gasentwicklung schmilzt, sich sehr leicht in heissem Wasser, aber sehr schwer in kochendem Alkohol, CHCl_3 , Aether und Benzol löst. Mit AgNO_3 scheidet er 1 Mol. AgBr und beim Kochen ein zweites Mol. AgBr ab. Mit KMnO_4 entstehen Cinchotin, Cinchotenin, Ameisensäure (SKRAUP, *A.* 197, 381), Chinolincarbonsäure und Cinchoninsäure. Bei der Oxydation durch CrO_3 und verdünnte Schwefelsäure entstehen:

Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$, Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4$, Kynurin C_9H_9NO und eine Base $C_{19}H_{16}NO_2$ (SK., *M.* 9, 803). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, werden 41,2% des Stickstoffes als NH_3 ; 20% des Kohlenstoffes als Oxalsäure und 32% des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGWERFF, VAN DORP, *A.* 205, 90). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in saurer Lösung, entsteht Cinchotenin; mit PbO_2 und H_2SO_4 wird Cinchonetin gebildet. — Cinchonin verbindet sich, in der Kälte, mit 2 Atomen Brom. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 150° entstehen CO_2 , NH_3 , Br_2 , C_2Br_6 und ein schwer löslicher Körper (Perbromanthracen $C_{14}Br_{10}$?), der in gelben Blättchen sublimiert (FILETI, *B.* 12, 424). Bei der Oxydation mit Kupferoxyd und Kali entsteht reines Chinolin und ein lösliches Harz, das bei der Oxydation eine Pyridincarbonsäure liefert (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2318). Beim Erhitzen von Cinchonin mit etwas Wasser und Schwefelsäure auf 130° oder beim Schmelzen von Cinchoninsulfat geht Cinchonin in das isomere Cinchonin über. Beim Erhitzen von Cinchoninsulfat mit Schwefelsäure (von 25%₀) auf 140° entsteht das isomere Homocinchoninsulfat. Durch Auflösen von Cinchoninsulfat in 10 Thln. Vitriolöl entsteht Isocinchoninsulfat. Rauchende Schwefelsäure erzeugt Cinchoninsulfonsäure. Bei langem Stehen mit höchst konc. HCl (oder HBr), in der Kälte, entsteht Hydrochlorcinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$ (resp. $C_{19}H_{23}BrN_2O$). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° entsteht erst Apocinchonin, dann Diapocinchonin und zuletzt Hydrochlorapocinchonin. Ebenso wirkt HBr. Beim Erhitzen mit HJ auf 100° entsteht Dihydrojodeinchonin $C_{19}H_{24}J_2N_2O$. Bei längerem Kochen mit verd. Essigsäure entsteht Cinchotoxin $C_{19}H_{22}N_2O$. Beim Kochen mit Kali + Faselöl erfolgt Umwandlung in Cinchonidin. Zerfällt, beim Behandeln mit Kali, in Chinolin und einen festen Körper, aus dem sich, bei weiterer Einwirkung, eine flüssige Base C_8H_9N (Lutidin?) abspalte; daneben entstehen Essigsäure und Buttersäure (BUTLEROW, WYSCHNEGRADSKY, *Z.* 10, 244). Bei der Destillation von Cinchonin mit festem Kali entstehen Pyrrol und Basen der Reihen $C_nH_{2n-6}N$ (Pyridinreihe) und $C_nH_{2n-11}N$ (Chinolinreihe) (WILLIAMS, *J.* 1855, 548). OECHSNER (*A. ch.* [5] 27, 454) erhielt bei dieser Reaktion 2 Lutidine und 2 Collidine, β -Tetrahydrochinolin $C_8H_{11}N$, Chinolin und daneben Methylamin, etwas Amylacetat $C_5H_9O_2 \cdot C_6H_{11}$, aber weder Pyrrol, noch Pyridin oder Pikolin. Bei 8–10stündigem Erhitzen von 6 g Cinchonin mit 6 g NaOH und 60 ccm absolutem Alkohol auf 130° entsteht eine ölige, nicht flüchtige Base $C_{20}H_{26}N_2$ (MICHAEL, *Ann.* 7, 186). $C_{19}H_{22}N_2O + C_2H_5ONa = C_{18}H_{21}N_2(C_2H_5) + CHO_2Na$. Liefert, beim Erhitzen mit Kali, eine blaugrüne Schmelze (LENZ, *Fr.* 25, 32). Verhaltnen des Cinchonins beim Glühen mit Zinkstaub: FILETI, *G.* 11, 20. Durch Säurechloride kann in Cinchonin leicht ein Wasserstoffatom durch Säureradikale vertreten werden, und mit einem Gemenge von PCl_5 und $POCl_3$ entsteht Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$. Mit Natriumalgin liefert Cinchonin Dihydrodicinchonin und amorphes Hydrocinchonin. Beim Erhitzen mit Sn und konc. HCl entsteht eine Verbindung von Hydrochlorcinchonin mit Cinchonin. Cinchoninsalze verbinden sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163). Methyl- und Aethyleinchonin verbinden sich leicht, unter Wasseraustritt, mit Phenylhydrazin, das Cinchonin aber nicht.

Verhalten des Cinchonins beim Kochen mit verd. Essigsäure: MILLER, ROHDE, *B.* 27, 1279.

Salze: HESSE, *A.* 122, 231. $Ci = C_{19}H_{22}N_2O$. Drehungsvermögen des Cinchonins und der Cinchoninsalze: HESSE, *A.* 166, 253; 176, 228; 182, 143; OUDEMANS, *A.* 182, 55. — $Ci \cdot 2HF + \frac{1}{2}H_2O$. Vierseitige, rhombische Säulen (aus wässrigem Alkohol) (ELDERHORST, *A.* 74, 80). — $Ci \cdot HCl + 2H_2O$. Monokline (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 71) Krystalle; löslich in 1 Thl. kaltem und in $\frac{1}{5}$ Thl. siedendem Alkohol; in 22 Thln. kaltem und in 3,2 Thln. heißem Wasser; in 550 Thln. Aether (SCHWABE, *J.* 1860, 363). Löslich bei 10° in 24 Thln. Wasser; bei 16° in 1,3 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,85) und in 273 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,7305) (H.). Spec. Gew. = 1,2342 (H.). Drehungsvermögen in wässriger Lösung: $[\alpha]_D = +165,5 - 2,425 \cdot p$ (HESSE, *A.* 176, 230); in wässriger Lösung + 2 Mol. HCl ist $[\alpha]_D = +214 - 1,72 \cdot p$ (HESSE, *A.* 182, 145; vgl. *A.* 166, 258; 176, 229; OUDEMANS, *A.* 182, 55). Krystallisiert, aus Holzgeist, mit 1 Mol. CH_3OH , und aus Weingeist, mit $\frac{1}{2}$ Mol. C_2H_5OH , in trimetrischen Prismen (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 61). — $Ci \cdot 2HCl$. Glasglänzende Prismen. Für eine wässrige Lösung ist bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +206,1^\circ$ (HESSE, *A.* 276, 91). Mol.-Brechungsvermögen = 104,81 (MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1076). — $(Ci \cdot 2HCl)_2 \cdot ZnCl_2 + 2H_2O$. Feine Körner. — $(Ci \cdot 3HCl)_2 \cdot ZnCl_2 + 11_2O$. Rhombische Säulen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). — $Ci \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem (HINTERBERGER, *A.* 77, 202). — $Ci \cdot 2HCl \cdot SnCl_2$. Blassgelbe Prismen (HESSE). — Aus einer wässrigen Lösung von salzsaurem Cinchonin wird durch neutrales Platinchlorid ein gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der wesentlich aus $(Ci \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_6 + 211_2O$ besteht. Durch Füllen mit Na_2PtCl_6 wird dieses Salz wasserfrei, als amorpher Niederschlag erhalten, der sich rasch in kleine, orangefarbene Krystalle umwandelt (HESSE, *A.* 207, 310). Enthält die Cinchonin-

lösung aber freie Salzsäure (3 Mol. auf 1 Mol. Cinchonin), so entsteht das Salz Ci.2HCl . $\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (HESSE, *A.* 205, 214). Dieses Salz ist wasserfrei (SKRAUP) und bildet rhombische, orangerothete Krystalle (HAHN, *J.* 1858, 372). Löslich in 500 Thln. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 218). — Ci.2HCl.AuCl_3 . Hellgelbes Pulver, schmilzt bei etwas über 100° (HESSE, *A.* 135, 238). — $\text{Ci.HClO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Schuppen (SERULLAS, *A. ch.* [2] 45, 278). — $\text{Ci.2HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Stark glänzende, rhombische Säulen (BÖDECKER, DAUBER, *A.* 71, 59, 66). Zeigt blauen und gelben Dichroismus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpt.: 160° . — $\text{Ci.HBr} + \text{CH}_3\text{OH}$. Trimerische Krystalle (WYRUBOW). — Ci.2HBr . Rhomboëdrische Krystalle, löslich in Alkohol und sehr leicht in Wasser (LATOUR, *J.* 1870, 834). — $\text{Ci.HJ} + \text{H}_2\text{O}$ (REGNAULT, *A.* 26, 16). Monokline (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 77) Krystalle (HESSE). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHWABE). Krystallisirt, aus Holzgeist, mit $1\frac{1}{2}$ Mol. CH_3OH , in trimetrischen und, mit 1 Mol. CH_3OH , ebenfalls in trimetrischen Tafeln; aus Weingeist, mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$, trimetrisch (WYRUBOW). — Ci.2HJ . Gelbe Blätter (HESSE, *A.* 276, 91). — $\text{Ci.2HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Goldgelbe Blättchen (HESSE, *A.* 135, 338). — Ci.HJ.J_2 . Rothbrauner Niederschlag; krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen Nadeln. Leicht löslich in heifsem Benzol (BAUER, *J.* 1874, 861). Hält $1\text{H}_2\text{O}$ und bildet rhombische Tafeln. Schmelzpt.: $90-92^\circ$; leicht löslich in heifsem Alkohol. Charakterisches Salz (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 147). — $\text{Ci}_2\text{HCl}_3\text{HJ.J}_4$. Rektanguläre, glänzende, braune Prismen. Schmelzpt.: $96-97^\circ$. Äußerst leicht löslich in Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 82). — $\text{Ci.HJ.J} + 2\text{H}_2\text{O}$. Safran gelbe Krystallblätter (BAUER). — Ci.HJ.HgJ_2 (?) (GROVES, *J.* 1858, 363). — Ci.2HJ.HgJ_2 (CAILLOT, *Berz. Jahresb.* 10, 193). — Ci.2HJ.Hg(CN)_2 (?) (CAILLOT). — Ci.HJO_3 . Lange, seidenartige Fasern. Verpufft heftig bei 120° (REGNAULT, *A.* 26, 35). — $\text{Ci.HNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Monokline Krystalle; löslich in 26,4 Thln. Wasser bei 12° (HESSE). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Rechtsdrehend (OUDEMANS).

$\text{Ci}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Prismen; 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 157 Thln. Wasser (HESSE). Hält $1\text{H}_2\text{O}$ und löst sich in 205 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — $\text{Ci}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (DEREGIBUS, *J.* 1886, 1705). — $\text{Ci}_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rhombische (SCHWABE), monokline Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 509). Löslich bei 13° in 65,5 Thln. Wasser und bei 11° in 5,8 Thln. Alkohol (von 80%) (HESSE). Löslich in 14 Thln. heifsen Wassers; in 1,5 Thln. heifsen Alkohols (von 80%) (SCHWABE). Drehungsvermögen: in wässriger Lösung = $+170,3-0,855 \cdot p$; in Alkohol von 97% = $+193,29-0,374 \cdot p$ (HESSE, *A.* 176, 231; vgl. *A.* 166, 258; 182, 144; OUDEMANS). Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$, in monoklinen Tafeln (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 58). — $\text{Ci.H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Rhombenoktaëder; löslich bei 14° in 0,46 Thln. Wasser und in 0,9 Thln. Alkohol (vom spec. Gew. = 0,85) (BAUP, *Berz. Jahresb.* 5, 242). — $\text{Ci}_6\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{HJ.J}_{10} + 12\text{H}_2\text{O}$. Undeutliche, braune Warzen. Schmelzpt.: $140-145^\circ$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, äüßerst leicht in heifsem, wird aber hierbei zersetzt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 365). — $\text{Ci.2H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{HJ.J}_{10}$. Dünne, braune Blätter oder dickere, fast schwarze, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in siedendem Weingeist (JÖRGENSEN). — $\text{Ci}_2\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{HJ.J}_6$. Schwarze Prismen; ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (*J.*). — $\text{Ci}_2\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$. Monokline Tafeln (WYRUBOW). — $\text{Ci}_2\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{HJ.J}_6$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 69). — $\text{Ci}_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Kleine, ocker gelbe Prismen (HESSE). Löslich in 80 Thln. siedenden Wassers (ANDRÉ, *J.* 1862, 375). Zersetzt sich, im feuchten Zustande, leicht am Lichte und ebenso in der Wärme. — $\text{Ci}_2\text{H}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE). — Ci.HVdO_3 . Nadeln oder Tafeln (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 235). — $\text{Ci}_2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$. Lange Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE).

Oxalat ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$) $_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Prismen; 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 10° in 104 Thln. Wasser. Drehungsvermögen: OUDEMANS; in der Lösung von 2 Vol. CHCl_3 und 1 Vol. Alkohol (von 97%) ist $[\alpha]_D = +165,46 - 0,763 \cdot p$ (HESSE, *A.* 176, 232). — ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$) $_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{HJ.J}_{10}$. Schwarze, glänzende, rhombische (?) Prismen und Blätter (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 74). — Succinat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Krystallisirt mit $1\text{H}_2\text{O}$ in großen Krystallen und mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in langen Nadeln (HESSE). — Roccellat ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$) $_2 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (?) (HESSE). — Malat. Das Salz der inaktiven Aepfelsäure (aus Fumarsäure und Wasser) schmilzt bei $135-140^\circ$; $[\alpha]_D = +141-145^\circ$ (A. PICTET, *B.* 14, 2649). — d-Methylätheräpfelsaures Cinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{CH}_3\text{O.CH(CO}_2\text{H).CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Schmelzpt.: $171-173^\circ$ (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 63, 218). — Tartrat ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$) $_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (ARPPE, *J.* 1851, 467). 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 33 Thln. Wasser bei 16° (HESSE). — Antimonoxydtartrat: HESSE. — Diartrat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 419). Löslich in 101 Thln. Wasser bei 16° (HESSE), leicht in Alkohol. Kalter Methylalkohol (von 95%) löst $20,6\%$ (LINDET, *Bl.* [3] 15, 1161). — Linksweinsaures Cinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Feine Nadeln; sehr wenig löslich in Wasser; löslich in 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR). — Citrat ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$) $_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$. Lange

Prismen; 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 48,1 Thln. Wasser bei 12° (HESSE). — Dicitrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Kleine Prismen, löslich in 55,8 Thln. Wasser bei 15° (HESSE). — Schleimsaures Cinchonin $2C_{19}H_{22}N_2O + C_6H_{10}O_8$. Nadeln (RUHEMANN, DUFON, *Soc.* 59, 754). — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 4HCN \cdot Fe(CN)_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend (DOLLFUS, *A.* 65, 226). — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HCN \cdot Fe(CN)_3 + 2H_2O$ (bei 100°). Citrongelbe Spielfe (D.). — $(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCN)_2 \cdot Pt(CN)_2$. Farblose Nadelchen; löslich in Alkohol, schwer in Aether (MARTIUS, *A.* 117, 376). — Cyanurat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_3H_3N_3O_3 + 4H_2O$. Kleine Krystalle. Schmilzt bei 242° unter Zersetzung (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 227). Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol. — Dicyanurat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (C_3H_3N_3O_3)_2 + 10H_2O$. Schmilzt bei 286° unter Zersetzung (CL., P.). — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCNS$. Glänzende Nadeln (DOLLFUS). — $(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HSCN)_2 \cdot Pt(SCN)_4 + \frac{1}{2} (?) H_2O$. Gelber Niederschlag (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Harnsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_5H_4N_4O_8 + 4H_2O$. Lange Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser (ELDERHORST, *A.* 74, 81). — Pikrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot [C_6H_3(NO_2)_3O]_3$. Gelber Niederschlag (HESSE). — Benzoat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_7H_6O_2$. Kleine Prismen, löslich in 163 Thln. Wasser von 15° (HESSE).

Alloxan-Cinchonindisulfid $C_{19}H_{22}N_2O + 2H_2SO_3 + 2C_4H_2N_2O_4$ (PELLIZZARI, *A.* 248, 151).

Cinchonindibromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf salzsaures Cinchonin (LAURENT, *J.* 1849, 376; vgl. KOPP, *J.* 1876, 822). — *D.* Man tröpfelt eine Lösung von 21 g Brom in 80 g $CHCl_3$ in eine abgekühlte Lösung von 20 g Cinchonin in 320 g $CHCl_3$ und 160 g Spiritus und verdunstet den Alkohol. Es krystallisirt dann ein Salz aus, das man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit HBr reinigt und dann durch NH_3 zerlegt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1995; 19, 2854). — Rhombische Pyramiden (aus $CS_2 +$ Alkohol). Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich bei 110°. Liefert, mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 , Cinchoninsäure. Beim Kochen mit Silberlösung scheidet sich allmählich $AgBr$ ab. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali in Dehydrocinchonin $C_9H_{20}N_2O$ und HBr gespalten. Liefert mit Kali oder Silberoxyd Oxycinchonin (?), nach KOPP (*J.* 1874, 822) Dioxycinchonin. Wird von HBr bei 100° nicht verändert. — $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HCl$. Isomorph mit $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O \cdot 2HBr$. — $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot HBr$ (K., C.).

Vielleicht entstehen beim Bromiren von Cinchonin zwei isomere Dibromderivate (α und β), die aber die gleichen Spaltungsprodukte liefern und sich auch gegen Lösungsmittel und Säuren gleich verhalten (C., K., *B.* 20, 2515). Das β -Derivat krystallisirt wasserfrei in lanzettförmigen Blättchen.

Hydrochlorcinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Cinchonin (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 280; KONEK, *M.* 16, 330) oder Apocinchonin (HESSE, *A.* 205, 348; H., *A.* 276, 112) mit bei -17° gesättigter Salzsäure auf 140–150°. Wird der Röhreninhalt mit dem halben Volumen Wasser versetzt, so krystallisirt salzsaures Hydrochlorcinchonin aus. Bei mehrwöchentlichem Stehen von 1 Theil salzsaurem Cinchonin mit 10 Thln. Salzsäure (bei -17°) gesättigt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2519). Bei 48stündigem Erwärmen von Cinchoninhydrochlorid (oder Homocinchonin oder Pseudocinchonin) mit rauch. HCl auf 85° (HESSE, *A.* 276, 109). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 212–213°. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Natron, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und absolutem Alkohol; sehr leicht in verdünnten Säuren. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = \frac{1}{2}$ ist $[\alpha]_D = +205,4^\circ$ (H.); 211–212° (OUDEMANS, *R.* 1, 108). Zerfällt, bei 10–12stündigem Kochen mit 2 Thln. KOH und 30 Thln. Alkohol, in HCl , Isocinchonin und wenig Cinchonin. Beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 140° entsteht Hydrochlorapocinchonin. — Salze und Drehungsvermögen derselben: OUDEMANS. — $Hc = C_{19}H_{23}ClN_2O$. — $Hc \cdot HCl + H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $Hc \cdot 2HCl$. Glänzende, sechsseitige Prismen; leicht löslich in reinem Wasser, wenig in salzsäurehaltigem (Z.; H.). Zersetzt sich gegen 264–265° (KONEK). Für eine wässrige Lösung ist bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +185,9^\circ$ (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Hc \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. — $Hc \cdot HClO_3$. — $Hc \cdot HClO_4 + xH_2O$. Nadeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Hc \cdot 2HBr$. — $Hc \cdot 2HJ + H_2O$. Schwefelgelbe Prismen. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — $Hc \cdot NHO_3$. Seideglänzende Nadeln; wenig löslich in Wasser. — $(Hc)_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$. Sehr feine Nadeln; wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Oxalat $C_{19}H_{23}ClN_2O + C_2H_2O_4 + xH_2O$. Seideglänzende Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

Verbindung mit Cinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O + C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Beim Eintragen von Sn in eine heisse Lösung von Cinchonin in konc. HCl (KONEK, *M.* 16, 328). — Nadelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 228°. Fast unlöslich in Holzgeist und $CHCl_3$, schwer

löslich in Alkohol und Benzol. Kann nicht, durch Umkrystallisiren, gespalten werden, wohl aber durch konc. HCl.

Acetylderivat $C_{21}H_{26}ClN_2O_2 = C_{19}H_{22}(C_2H_5O)ClN_2O$. Amorpher Firniß (HESSE, A. 205, 354). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Säuren. Wird von alkoholischem Kali rasch verseift. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +108,0^\circ$. — $C_{21}H_{26}ClN_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag.

Hydrobromcinchonin $C_{19}H_{23}BrN_2O$. B. Bei zweitägigem Stehen von 20 g Cinchoninhydrobromid mit 100 cem Bromwasserstoffsäure (bei -17° gesättigt) (COMSTOCK, KÖNIGS, B. 20, 2520). Bei 18stündigem Erhitzen von 1 Thl. Cinchonin mit 7 Thln. höchst konc. HBr, im Rohr, auf 100° (SERAUP, A. 201, 324). — Schüppchen (aus Alkohol). In Alkohol etwas leichter löslich als Cinchonin. Silberoxyd wirkt erst beim Kochen ein. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Isocinchonin und etwas Cinchonin. Bei der Oxydation von MnO_2 und verdünnter H_2SO_4 entsteht Cinchoninsäure. — $C_{19}H_{23}BrN_2O \cdot 2HBr$. Unlöslich in verdünntem HBr.

Dihydrojodeinchonin $C_{19}H_{24}J_2N_2O$. B. Das Hydrojodid entsteht bei 4stündigem Erhitzen auf 100° von (30 g) Cinchonin mit (150 g) HJ (spec. Gew. = 1,7) (PUM, M. 12, 583). Aus Hydrojodeinchonin und HJ (LIPPMANN, FLEISSNER, M. 13, 431). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei $187-190^\circ$. $AgNO_3$ spaltet bei 100° Cinchonin ab. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O \cdot HJ$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 230° . Sehr schwer löslich in absol. Alkohol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, in HJ, Cinchonin und Isocinchonin (PUM, M. 13, 676; 15, 447). Beim Kochen mit Silberlösung entstehen β -Cinchonin und Isocinchonin. 100 cem Alkohol (von 50%) lösen bei 18° 2,91 g. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O \cdot HNO_3$. Krystalle. — $(C_{19}H_{24}J_2N_2O)_2 \cdot H_2SO_4$. Derge Krystalle.

Nach LIPPMANN und FLEISSNER (M. 12, 662) scheiden Alkalien aus dem Salze $C_{19}H_{24}J_2N_2O \cdot HJ$ die Base $C_{19}H_{22}JN_2O$ ab, die bei $158-160^\circ$ schmilzt. — $C_{19}H_{23}JN_2O \cdot 2HCl$. Nadeln (L., FL., M. 13, 432). — $C_{19}H_{23}JN_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orange gelbe, glänzende Nadelchen. — $C_{19}H_{23}JN_2O \cdot 2HNO_3$. Grofse Nadeln.

Methylcinchonin (CLAUS, MÜLLER, B. 13, 2290). B. Cinchonin verbindet sich lebhaft mit CH_3J (STAHLSCHEIDT, A. 90, 219) und noch leichter mit CH_3Br zu $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3Br$. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$. Niederschlag (STAHLSCHEIDT). — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3Br + H_2O$. D. Man leitet 20 g CH_3Br in die Lösung von 60 g Cinchonin in 1 l absoluten Alkohols und läßt 1- $\frac{1}{2}$ Tag stehen. — Grofse, gelbliche, vierflächige Krystalle. In kochendem Wasser nicht sehr leicht löslich. Verliert bei 100° 1 H_2O , bräunt sich bei 245° und schmilzt bei 269° zu einer schwarzen Masse (CL., M.). — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 254° (CL., M.). — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J \cdot J_2$. Braune, glänzende Blätter. Schmelzp.: $161-162^\circ$. Ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 3, 151).

Methylcinchonin $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$. Wird aus dem Bromid $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3Br$ (15 Thle.) durch Erwärmen mit Kalilauge (3 Thle. KOH, 500 Thle. H_2O) auf dem Wasserbade erhalten (CL., M.). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 74° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Alkohol und Benzol. Verbindet sich mit Säuren zu klebrigen und harzigen Salzen, die mit den Additionsprodukten $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3Br$ u. s. w. isomer sind. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbes Pulver. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 + H_2O$. Feines, gelbes Pulver; Schmelzp.: 93° .

Dimethylcinchonin (CLAUS, MÜLLER) $C_{19}H_{20}N_2O(CH_3)_2$. D. Aus Cinchonin und 2 Mol. CH_3J bei 150° (CL., M.). — Gelbe Tafeln oder Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 235° . Hält 1 H_2O (?). In Wasser leichter, in Alkohol schwerer löslich als $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$. Entsteht auch beim Kochen von $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3Br$ mit Alkohol und CH_3J .

Methylcinchonin-Jodmethylat $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O \cdot CH_3J$. D. Aus Methylcinchonin und CH_3J (CL., M.). — Glatte Nadeln, schmilzt, unter Bräunung bei 201° . In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Dimethylcinchonin $C_{19}H_{20}N_2O(CH_3)_2$. B. Bei $\frac{1}{2}-\frac{3}{4}$ stündigem Kochen einer Lösung von 20 g Methylcinchoninjodmethylat in 200 cem Wasser mit 80 g festem Kali (FREUND, ROSENSTEIN, A. 277, 280). — Oel. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Treibt, beim Erwärmen, NH_3 aus seinen Salzen aus. — $C_{21}H_{26}N_2O \cdot HCl$. Mikroskopische Platten (aus Wasser); Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $124-125^\circ$. Für eine auf 20 cem verd. Lösung von 2 g Salz in 11,25 cem Normalsalzsäure ist bei $t = 20^\circ$ $[\alpha]_D = +5,37^\circ$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. — $C_{21}H_{26}N_2O \cdot HCl \cdot ZnCl_2$. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 220° . Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{26}N_2O \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Rhombische Platten (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 222° . Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber,

krystallinischer Niederschlag. — $C_{21}H_{26}N_2O.HBr$. Blättchen (aus Aetheralkohol); Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120° . — $C_{21}H_{26}N_2O.HJ$. Rhomboëdrische Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 74° . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_{21}H_{26}N_2O.2C_6H_5N_3O_7$. Canariengelbe, lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 160° .

Jodmethylat $C_{21}H_{26}N_2O.C_2H_5J$. Nadeln. Schmelzp.: $175-177^\circ$ (FREUND, ROSENSTEIN). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, in $(CH_3)_3N$ und eine Base $C_{19}H_{19}NO$.

Jodäthylat $C_{21}H_{26}N_2O.C_2H_5J$. Schmelzp.: 138° (FREUND, ROSENSTEIN). Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser.

Chlorbenzylat $C_{21}H_{26}N_2O.C_6H_5.CH_2Cl$ (bei 100°). Säulen (aus Wasser) (FREUND, ROSENSTEIN). Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser.

Base $C_{19}H_{19}NO$. *B.* Entsteht, neben $N(CH_3)_3$, beim Kochen von Dimethyleinchonin-jodmethylat mit konc. Natronlauge (FREUND, ROSENSTEIN, *A.* 277, 288). — Amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — $(C_{19}H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Flockiger Niederschlag. Schmilzt nicht bei 280° .

Aethylcinchonin (CLAUS, KEMPERDICK, *B.* 13, 2286; HOWARD, *Soc.* 26, 1183). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl + H_2O$. Linksdrehend (*H.*). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Blass-orangefarbener, krystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich in kochendem Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 152). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$. Rechtsdrehend (*H.*). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br.Hg(CN)_2$. Niederschlag; Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 200° , unter Zersetzung (CLAUS, *A.* 269, 262). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br.AgCN$. Kleine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 194° . — $\alpha-C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. *D.* Durch Kochen von Cinchonin mit Alkohol und (1 Mol.) C_2H_5J (CL., K.). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 260° unter starkem Anschwellen. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.HJ + H_2O$. Kanariengelber Niederschlag; hellgelbe Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: $220-222^\circ$ (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 43). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.J_2$. Dunkelbraune Prismen. Schmelzpunkt: $141-142^\circ$ (JÖRGENSEN). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.Hg(CN)_2$. Krystallinischer Niederschlag; Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210° (CLAUS, *A.* 269, 261). Unlöslich in Aether. Verd. HNO_3 spaltet HgJ_2 ab. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.AgCN$. Nadelchen. Schmelzp.: 195° . Zerfällt mit Wasser bei $100-105^\circ$, im Rohr, in $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5(CN)$ und AgJ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5(CN)$. *B.* Aus Aethyleinchoninsulfat und $Ba(CN)_2$ (CLAUS, *A.* 269, 260). — Glänzende Nadeln oder Säulen. Schmilzt bei $160-165^\circ$, unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Durch Kochen des Jodids $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ mit Kalilauge erhält man Aethylcinchonin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)_2N_2O$, das sich ölig abscheidet und erst, nach sehr langem Stehen, anfängt, Krystalle abzusecheiden, die bei $49-50^\circ$ schmelzen. Verbindet sich mit Säuren zu syrupförmigen, äußerst löslichen Salzen (CL., K.). — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)_2N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag.

Cinchoninjodäthylhydrojodid $HJ.C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. *B.* Beim Erhitzen, im Rohr, von 40 Thln. Cinchoninhydrojodid mit 10–15 Thln. Alkohol und 15 Thln. C_2H_5J (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 40). — Kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt gegen 245° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, sehr leicht in verd. Weingeist. Liefert, mit NH_3 , β -Cinchoninjodäthylat. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Cinchoninsäureäthyljodid.

β -Cinchoninjodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. *B.* Beim Verreiben von Cinchoninjodäthylhydrojodid (*s. o.*) mit NH_3 (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 41). — Orangerothe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 184° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. Verliert, beim Kochen mit Natronlauge, alles Jod . Liefert mit C_2H_5J dasselbe Dijodäthylat wie Cinchonin.

Cinchonindijodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5J)_2 + H_2O$. *D.* Aus Cinchonin und 2 Mol. C_2H_5J bei 150° (CL., K.). — GroÙe, tief dunkelgelbe, prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol schwerer als $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. Fängt bei 264° , unter Zersetzung, zu schmelzen an. Durch Alkalien wird, langsam in der Kälte, rascher beim Kochen, eine jodfreie Base abgeschieden, die ein rothbraunes, in Aether leicht lösliches Harz bildet. — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Cl)_2 + 2H_2O$. Hygroskopische Krystallmasse. Schmilzt gegen 120° . Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 205° , unter völliger Zersetzung (CLAUS, *A.* 269, 266). — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei $246-247^\circ$. — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Br)_2 + 2H_2O$. Strohgelbe Säulen. Schmilzt gegen 260° , unter Zersetzung (SCHENK, *A.* 269,

269). NH_3 scheidet Diäthylidencinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_2 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2$. Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180° (CLAUS, A. 269, 269). — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{NO}_2)_2$. B. Man verreibt (1 Mol.) Cinchonindijodäthylat mit (2 Mol.) AgNO_3 (CLAUS, A. 269, 265). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Aufblähen, bei 245° . — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Schmilzt gegen 120° . Die wasserfreie Substanz schmilzt, unter Zersetzung, bei 208° .

Aethylcinchoninäthyljodid $\text{C}_{19}\text{H}_{21}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. B. Aus Aethylcinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{21}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_2\text{O}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bei 100° (CL., K.). — Feine, seidglänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 242° . Gibt, beim Kochen mit Kali, eine in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Base. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. B. Aus $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{Br}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (CLAUS, MÜLLER, B. 13, 2294). — Krystalle. Schmelzpt.: 197° .

Diäthylidencinchonin $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Man fällt eine Lösung von Cinchonindichloräthylat $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2$ mit konc. NH_3 (CLAUS, A. 269, 282). — Gelbes Pulver. Schmilzt gegen 85° . Sehr leicht löslich in Alkohol. Löst sich in verd. Säuren und Alkalien. — $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Jodmethylat $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Röthlichgelbes bis rothes Pulver. Schmilzt oberhalb 105° . Unlöslich in Aether.

Chloräthylat $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. — $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}\cdot\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$ (bei 120°). Gelbrother Niederschlag. Schmilzt bei 205° , unter Zersetzung. Etwas löslich in Alkohol.

Triäthylidencinchonin $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. B. Beim Kochen von Diäthylidencinchoninbromäthylat mit Kalilauge (CLAUS, A. 269, 287). — Braunes Harz. — $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$. Niederschlag.

Diäthylidencinchoxin $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_3 = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}]_2\text{O}$. B. Entsteht, neben Diäthylidencinchonin, beim Versetzen einer Lösung von Cinchonindijodäthylat mit Natronlauge (CLAUS, A. 269, 292). — Hell- bis dunkelrothes Pulver. Schmilzt gegen 95° . Unlöslich in Aether. Löslich in NH_3 . — $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_3\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$. Rothgelbes Pulver.

Cinchoninbromisobutylat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. Schmilzt, wasserfrei, bei 170° (VIAL, Bl. [3] 11, 987). Unlöslich in Aether und CHCl_3 . Für die wässrige Lösung ($p = 1$) ist $\alpha_D = 125^\circ$.

Benzyleinchonin (CLAUS, TREUPEL, B. 13, 2294). Chlorid $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl})$. B. Entsteht, neben salzsaurem Cinchonin und einem tief dunkelrothen Farbstoff, beim Kochen von Cinchonin mit Benzylchlorid und Alkohol. — Glänzende Nadeln. Schmilzt unter Rothfärbung bei 248° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. Behandelt man das Salz mit Silberoxyd, so erhält man das freie Benzyleinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_7(\text{OH})$, welches mit HCl wieder das ursprüngliche Chlorid $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ liefert. Bei der Oxydation des Chlorids mit KMnO_4 , in saurer Lösung, bei 0° , entsteht Benzylidioxyinchonin $\text{C}_{18}\text{H}_{19}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{N}_2\text{O}_5$. — Das aus der Base dargestellte Carbonat bildet kleine Nadeln, die bei 115° schmelzen. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}\cdot\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}\cdot\text{Hg}(\text{CN})_2$. Niederschlag; glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220° (CLAUS, A. 269, 262).

Kocht man das Chlorid $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ mit Kalilauge, so erhält man ein isomeres Benzyleinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{21}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{N}_2\text{O}$, das in Nadeln krystallisirt, bei 117° schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst (CL., TR.). — Das Platinsalz $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2(\text{C}_7\text{H}_7)\text{N}_2\text{O}\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Benzyleinchoninbenzylchlorid $\text{C}_{19}\text{H}_{21}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{N}_2\text{O}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl})$. B. Entsteht, neben salzsaurem Benzyleinchonin und einem rothen Farbstoff, beim Kochen von $\text{C}_{19}\text{H}_{21}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{N}_2\text{O}$ mit Alkohol und Benzylchlorid (CL., T.). — Farblose Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 255° .

Acetylcinchonin $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{21}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{N}_2\text{O}$. D. Aus Cinchonin und Essigsäureanhydrid bei $60-80^\circ$ (HESSÉ, A. 205, 321). — Amorph. Leicht löslich in Aether, Alkohol und CHCl_3 . In Alkohol (von 97%) gelöst und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +139,5^\circ$. — $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Orangerothe Krystallaggregate. — $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot 2\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Benzoylcinchonin $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{21}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{N}_2\text{O}$. B. Aus Cinchonin und Benzoylchlorid (SCHÜTZENBERGER, A. 103, 351; LÉGER, Bl. [3] 9, 714; SKRAUP, M. 16, 163). — Prismen (aus absol. Aether). Schmelzpt.: $105-106^\circ$ (L.). Amorph. Schmilzt gegen 75° (SKRAUP). Für die Lösung in absol. Alkohol und bei $t = 24^\circ$, $p = 1$ ist $[\alpha]_D = -22,26^\circ$ (L.); werden der alkoholischen Lösung ($p = 1,327$) $\frac{1}{2}$ Mol., resp. 1 Mol. H_2SO_4 zugesetzt, so ist $[\alpha]_D = -17,18^\circ$, resp. $+10,58^\circ$. Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss lös-

lich in Alkohol und Aether. Sehr leicht löslich in Benzol. Wird beim Kochen mit Säuren nur schwer, durch alkoholische Kalilauge leicht verseift. Das Sulfat bleibt bei 140° unverändert. Bei der Oxydation von KMnO_4 , in saurer Lösung, entsteht Benzoylcinchotin.

Salze: LÉGER. — $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Krystallisirt, aus absol. Alkohol, mit 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, in glänzenden Nadeln. Aeuferst löslich in Wasser. Verliert bei 150° 1 Mol. HCl . — $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Glänzende Tafeln (aus Alkohol). — $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$. PtCl_4 . Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln.

SKRAUP (*M.* 15, 163) stellt folgende Salze dar: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Lange Nadeln (aus heissem Wasser). Schmilzt bei 206—207° unter Braunfärbung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Nadelchen (aus Alkohol). Verliert bei 120° HCl . Sehr leicht löslich in Wasser. — $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Orangegelber, amorpher Niederschlag. — $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Prismen. Schmilzt oberhalb 140°. Aeuferst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Prismen (LÉGER). Sehr schwer löslich in Wasser. — $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Br}$. Kleine Prismen.

Dijodmethylat $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$. Chromrothes Harz (LÉGER).

Dichlorcinchonin (?) $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ oder $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme, concentrirte Lösung von salzsaurem Cinchonin fällt salzsaures Dichlorcinchonin aus (LAURENT, *J.* 1847/48, 618). — Das freie Dichlorcinchonin krystallisirt und liefert, bei der Destillation mit Kali, chlorfreies Chinolin. Es schmilzt, rasch erhitzt, bei 220—230° (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 25, 1543). — $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$. Isomorph mit salzsaurem Cinchonin; löslich in 50 Thln. Alkohol. — $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Blassgelbes Pulver. — $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot 6\text{Cl}$ (?). *D.* Durch Aussetzen an die Sonne einer mit Chlor gesättigten Lösung von 15 g Cinchonin in 4 l salzsäurehaltigen Wassers (FILETI, *B.* 12, 423). — Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln ausser in Eisessig. — $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HBr}$. Schwer löslich.

Bromcinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}$. Durch Behandeln einer salzsauren Cinchoninlösung mit Brom entstehen in Alkohol lösliche Salze des Bromcinchonins und in Alkohol unlösliche Salze des Aderthalbromcinchonins $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ (?) (LAURENT). — Monobromcinchonin wird nach A. KOPF (*J.* 1876, 822) dargestellt durch Eintragen einer alkoholischen Bromlösung in eine Lösung von salzsaurem Cinchonin in verdünntem Alkohol. — Krystalle. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Oxycinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (?) über, das in Prismen krystallisirt, bei 205° schmilzt und sich leicht in Alkohol, weniger in Aether löst (KOPF).

Cinchoninsulfonsäure $(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{SO}_3$. *D.* Durch Auflösen von Cinchonin in rauchender Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER). — Fest, amorph; in Wasser in jedem Verhältniss löslich. — $(\text{C}_{88}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{SO}_5)_2 \cdot \text{Ba}$.

Isocinchoninsulfonsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}_4$. *B.* Aus Cinchonin und rauch. Schwefelsäure (HESSE, *A.* 267, 141). — Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Flockiger Niederschlag.

Hydrochlorcinchoninsulfonsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{SO}_4 = \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$. *B.* Beim Auflösen von Hydrochlorcinchonin oder Hydrochlorapocinchonin in kaltem Vitriolöl (HESSE, *A.* 276, 112). — Prismen. Schmelzp.: 227°. Schwer löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Orangefarbener Niederschlag, aus Nadeln bestehend. — $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Amorpher Niederschlag, der rasch in goldglänzende Nadeln übergeht. — $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HJ} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Goldglänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Dihydrodicinchonin $(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O})_2$. *B.* Entsteht, neben Hydrocinchonin, beim Behandeln einer essigsäuren (oder schwefelsäuren) Cinchoninlösung mit Natriumamalgam (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 293; KONEK, *M.* 16, 325) oder auch, aber weniger vortheilhaft, mit Zn und H_2SO_4 (SKRAUP, *B.* 11, 312; vgl. SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 348; HOWARD, *Soc.* 26, 1179). — *D.* Die bei der Reduktion abgeschiedene Oelschicht wird in alkoholhaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, wobei Dihydrodicinchonin zurückbleibt (ZORN). — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 257—258° (SKRAUP). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Lange Nadeln (*Z.*).

Beim Erhitzen von Dihydrodicinchonin mit Aethylbromid auf 100° entstehen, nach ZORN, ein rother Farbstoff und das Cinchoninadditionsprodukt $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_2$,

welches (aus Wasser) in Rhomboëdern krystallisiert, sich sehr leicht in Wasser, aber fast gar nicht in Alkohol löst.

Hydrocinchonin $C_{19}H_{24}N_2O$. *B.* Siehe Dihydrocinchonin (vgl. CAVENTOU, WILLM, *J.* 1869, 721). Entsteht nicht durch Behandeln von Dihydrocinchonin mit Wasserstoff (SKRAUP). — *D.* Man versetzt eine essigsaure Lösung von Cinchonin mit Alkohol, erhitzt und trägt Natriumamalgam ein. Es muss genügend Alkohol vorhanden sein, so dass das freiwerdende Cinchonin gelöst bleibt. Man füllt mit Wasser und entzieht dem Oele das Hydrocinchonin durch Aether (ZORN). — Feste, amorphe Masse; scheidet sich, beim Fällen der verdünnten, salzsauren Lösung mit Kali und Stehenlassen, zuweilen in dicken Tafeln aus (SKRAUP). Ist eine stärkere Base als Cinchonin, liefert aber nur amorphe Salze.

Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydrocinchonin entsteht **Hexachlorhydrocinchonin** $C_{19}H_{18}Cl_6N_2O + \frac{1}{2}H_2O$, das, aus der Lösung, durch Wasser gefällt werden kann, während Tetrachlordispolin $C_{11}H_7Cl_4N$ gelöst bleibt (ZORN). Das Hexachlorhydrocinchonin ist gelb, amorph, löst sich leicht in Alkohol und konzentrierten Säuren, aber nicht in Wasser und Aether.

Versetzt man eine Lösung von Hydrocinchonin in schwacher Salpetersäure allmählich mit rauchender Salpetersäure, so entsteht **Tetranitrohydrocinchonin** $C_{19}H_{20}(NO_2)_4N_2O$, das aus der Lösung durch Wasser gefällt werden kann. Es ist ein gelbes, amorphes, Pulver, das sich nicht in Alkohol, Aether und Benzol, wohl aber in konzentrierten Säuren löst (ZORN).

Mit Äthylbromid verbindet sich Hydrocinchonin bei 100° zu einer in Wasser löslichen amorphen Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O(C_2H_5Br)_2$ (?), aus welcher durch NH_3 die freie Base ausgefällt wird. Diese vereinigt sich bei 100° mit Äthylbromid zu der amorphen Verbindung $C_{19}H_{22}(C_2H_5)_2N_2O(C_2H_5Br)_2$ (?), welche von rauchender Salpetersäure in das Derivat $C_{19}H_{18}(C_2H_5)_2(NO_2)_4N_2O(C_2H_5Br)_2$ übergeführt wird (ZORN).

Tetrahydrocinchonin $C_{19}H_{26}N_2O$. *B.* Bei der Reduktion von Cinchonin mit Natriumamalgam (Hesse, *B.* 28, 1425). Bei 4—5stündigem Kochen von 10 g Cinchonin, gelöst in 300 g wasserfreiem Fuselöl, mit 30 g Natrium (NORWALL, *B.* 28, 1638). — Oel. Leicht löslich in Aether.

Nitrosotetrahydrocinchonin $C_{19}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{26}(NO)N_2O$. *B.* Das Nitrit entsteht beim Durchschütteln der mit (2 Mol.) conc. KNO_3 -Lösung überschichteten, ätherischen Lösung von (1 Mol.) Tetrahydrocinchonin mit (1 Mol.) fünffach normaler H_2SO_4 (NORWALL). — $C_{19}H_{25}N_2O_2 \cdot HNO_2$. Seideglänzende, gelbe Nadelchen (aus kochendem Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Äußerst schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von salzsaurem Cinchonin und PCl_5 in $CHCl_3$ (KÖNIGS, *B.* 13, 286; 18, 2379). $C_{19}H_{22}N_2O + PCl_5 = C_{19}H_{21}N_2Cl + POCl_3 + HCl$. — *D.* Man gießt eine Lösung von 100 g getrocknetem Cinchoninhydrochlorid in 1200 g $CHCl_3$ auf 134 g, in $CHCl_3$ vertheiltes, PCl_5 und kocht 1—1½ Stunden lang gelinde. Man fällt, unter Kühlung mit Wasser, mit NH_3 (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 25, 1545). Der gefällte Niederschlag wird abgesogen, dann in warmem Aether gelöst, die filtrirte Lösung verdunstet und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1985). — Breite Nadeln aus wässrigem Alkohol; rhombische Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 937). Schmelzp.: 72° (KÖNIGS, *B.* 14, 1854). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 , $CHCl_3$; wenig in kochendem Wasser. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ (KÖNIGS, *B.* 14, 103). Höchst conc. HBr erzeugt Hydrobromcinchoninchlorid $C_{19}H_{22}ClBrN_2$. Bei der Reduktion mit Eisenfeile (+ verd. H_2SO_4) entstehen Desoxycinchonin und Cinchen.

Hydrobromcinchoninchlorid $C_{19}H_{22}ClBrN_2 + 2H_2O$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Cinchoninchlorid in (9 Thln.) HBr (spec. Gew. = 1,49) bei -17° mit HBr-Gas und lässt die Lösung einige Tage stehen (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 25, 1546). Zur Reinigung stellt man das Nitrat dar. — Krystalle (aus Alkohol). Beim Erhitzen mit HJ auf 250° entsteht Oktohydrocinchen $C_{19}H_{28}N_2$.

Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$ mit alkoholischem Kali (KÖNIGS, *B.* 14, 1854). Beim Kochen von Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$ mit alkoholischem Kali (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1987; 18, 1219). — *D.* Man kocht 1 Thl. Cinchoninchlorid 24 Stunden lang mit 1 Thl. KOH und 4—5 Thln. absol. Alkohol, verjagt dann den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und löst den Rückstand in 1 Thl. Weinsäure und 1 Thl. kochendem Wasser. Das beim Erkalten auskrystallisirende Salz wird durch Soda zerlegt und das freie Cinchen erst aus Aether und dann aus Ligroin umkrystallisiert (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1985). — Blättchen (rhombische Krystalle aus

Ligroïn) (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 366; GRÜNLING, *B.* 18, 1220). Schmelzp.: 123—125°. Brechungsvermögen: MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1076. Verflüchtigt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Zerfällt, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 220°, in Apocinchen $C_{19}H_{19}NO$, NH_3 und Methylchlorid. Liefert, beim Behandeln mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 , Cinchoninsäure und einem Körper, aus welchem, durch Bromwasser, Tribromoxyepiden $C_{19}H_{15}Br_3NO$ ausgefällt wird. Liefert, mit verd. Essigsäure bei 200°, Lepidin (KÖNIGS, *B.* 23, 2677). Beim Erhitzen mit wässriger H_3PO_4 auf 175° entstehen Merochinen $C_9H_{15}NO_2$ und Lepidin. Mit Brom entstehen zwei Bromide $C_{19}H_{20}N_2.Br_2$. — $(C_{19}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 120°) (COMSTOCK, KÖNIGS).

Jodmethylat $C_{19}H_{20}N_2.CH_3J$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 1 Thl. Cinchen mit 2 Thln. CH_3J und 0,5 Thln. Holzgeist (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 1221). — Monokline Tafeln (aus Holzgeist). Schmilzt bei 186° unter Bräunung. Schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol und in verdünnten Säuren. — $(C_{19}H_{20}N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Glänzende, rothgelbe Kryställchen (aus verdünnter Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Cinchenbromid $C_{19}H_{20}N_2.Br_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Cinchen in 10 Thln. $CHCl_3$ mit trockenem Brom, gelöst in (10 Vol.) $CHCl_3$ (C., K., *B.* 19, 2858), entstehen 2 Bromide, die man in heisser, verdünnter Bromwasserstoffsäure löst (C., K., *B.* 20, 2512). Beim Erkalten scheidet sich das Salz des α -Dibromids aus.

a. α -Dibromid. Monokline (MUTHMANN, *B.* 20, 2513) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 115°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Dehydrocinchen. — Das Nitrat krystallisirt.

b. β -Dibromid. Trimetrische, sphenoidisch-hemiëdrische (MUTHMANN, *B.* 20, 2513) Krystalle. Schmelzp.: 133—134°. Liefert, mit alkoholischem Kali, Dehydrocinchen. — Das Nitrat scheidet sich gelatinös aus.

Dihydrocinchen $C_{19}H_{22}N_2$. a. ω -Dihydrocinchen. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Apocinchens (KÖNIGS, *B.* 27, 1504). *B.* Bei 36stündigem Kochen von Cinchotinchlorid mit (1 Thl.) KOH und (4—5 Thln.) absol. Alkohol (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* 27, 2291). — Schmelzp.: 145°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Phosphorsäure (von 25%), in Lepidin $C_{10}H_9N$ und Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$.

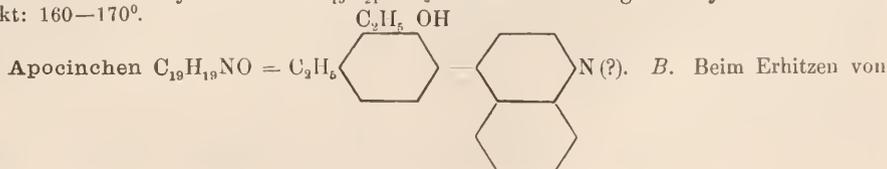
b. m-s-Dihydrocinchen, Desoxycinchonin. *B.* Entsteht, neben Cinchen, bei 48stündigem Stehen, unter Umschütteln, von 4 g krystallisirtem Cinchoninchlorid, gelöst in 8 cm Vitriolöl + 80 cm H_2O , mit 4 g Eisenfeile (KÖNIGS, *B.* 28, 3145). Man fällt die filtrirte Lösung mit Soda und kocht den, nach dem Erkalten, abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag mit Alkohol aus. Der Rückstand nach Verjagung des Alkohols wird mit Aether aufgenommen, der Aether wird verjagt, und der Rückstand in 40 cm heisser Weinsäurelösung (von 10%) gelöst. Bei 12stündigem Stehen scheidet sich nur Cinchentartrat aus. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90—92°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (+ H_2SO_4) entsteht die Verbindung $C_{18}H_{20}N_2O_2$. — $C_{19}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$. Rothgelbe Warzen. Schwer löslich.

Verbindung $C_{18}H_{20}N_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation von Desoxycinchonin mit $KMnO_4$ (+ H_2SO_4), unter Kühlung (KÖNIGS, *B.* 28, 3146).

Aethylester $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_{18}H_{18}N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{18}H_{20}N_2O_2$ mit alkoholischer Salzsäure (KÖNIGS). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelbe Flocken.

Oxycinchen $C_{19}H_{20}N_2O$. *B.* Bei 3—4stündigem Kochen von (1 Thl.) Hydrobromoxycinchen mit (1 Thl.) Kali und (4 Thln.) Alkohol (KÖNIGS, *B.* 23, 2670). — Amorph. Schmelzp.: 100—110°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in heissem Wasser und in Ligroïn. Bei längerem Kochen mit konc. HBr entsteht Apocinchen $C_{19}H_{19}NO_2$. Liefert, beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 200°, p-Aminolepidin $C_{10}H_{10}N_2$. — $C_{19}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (bei 120°). Schwer lösliche Blättchen.

Hydrobromoxycinchen $C_{19}H_{21}BrN_2O$. *B.* Bei zweiwöchentlichem Stehen einer bei -17° mit HBr gesättigten Lösung von (50 g) krystallisirtem Chinen in (300 cm) Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (KÖNIGS, *B.* 23, 2669). — Schmelzp.: 180—190°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Aether, leichter in $CHCl_3$. Beim Kochen mit Kali entsteht Oxycinchen. — $C_{19}H_{21}BrN_2O.2HBr$. Schwefelgelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 160—170°.



Cinchen mit concentrirter Salzsäure auf 220° (KÖNIGS, *B.* 14, 1855). $C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = C_{19}H_{19}NO + NH_3$. Aus Aminoapocinchen, durch Austausch von NH_2 gegen H (KÖNIGS, *B.* 27, 903). — *D.* Man erhitzt 8–10 g Cinchen mit 40–50 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) auf 180–190° (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 1226; 20, 2675). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 209–210°. Verflüchtigt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzerlegt. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Cinchoninsäure, CO_2 , wenig Essigsäure u. a. Säuren. Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der alkalischen Lösung durch CO_2 gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxyapocinchen. Die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt. Die Aether des Apocinchens entstehen beim Kochen von Apocinchen mit Alkyljodiden und Kali. Aus Apocinchen und C_2H_5J — ohne Zusatz von Kali — entsteht aber nur Apocinchenhydrojodid. Die Aether des Apocinchens werden von Chromsäuregemisch zu Cinchoninsäure oxydirt, während beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Säuren $C_nH_{2n-21}NO_8$ entstehen.

Salze: Comstock, KÖNIGS, *B.* 20, 2676. — Das salzsaure Salz ist krystallinisch und ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. — $C_{19}H_{19}NO.HBr$. Gelbe Nadelchen. Schmelzp.: 256°. — $C_{19}H_{19}NO.HJ$ (bei 100°).

Methyläther $C_{20}H_{21}NO = C_{19}H_{18}NO.CH_3$. *B.* Bei 10stündigem Kochen von 20 g Apocinchen mit 43 ccm Methylalkohol, 4,3 g KOH und 10,8 g CH_3J (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 2380). Man behandelt das Produkt mit Aether, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge und lässt sie über festem Kali stehen. Dann destillirt man die abfiltrirte ätherische Lösung ab und versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 , 15 Vol. H_2O). Das auskrystallisirte Sulfat wird durch ein Alkali zerlegt. — Flüssig. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin. — $C_{20}H_{21}NO.HCl + \frac{1}{2}H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 198°. — Das Sulfat ist schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure, ziemlich leicht in Wasser.

Aethyläther $C_{21}H_{23}NO = C_{19}H_{18}NO.C_2H_5$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 70–71° (COMSTOCK, KÖNIGS). Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 130–140°, in C_2H_5Cl und Apocinchen. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung in eine Säure $C_{19}H_{15}NO_4$ umgewandelt.

Acetylapocinchen $C_{21}H_{21}NO_3 = C_{19}H_{18}NO.C_2H_3O$. *B.* Bei 4–5stündigem Kochen von 3 g Apocinchen mit 12 ccm Essigsäureanhydrid (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2677). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 118–119°.

Bromapocinchen $C_{19}H_{18}BrNO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Apocinchenhydrobromid (in 1 Vol. Eisessig + 1 Vol. $CHCl_3$) mit einer Lösung von Brom (in Eisessig + $CHCl_3$) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2678). — Schmelzp.: 186–188°. Ziemlich schwer löslich in Aether und Ligroin, ziemlich leicht in absolutem Alkohol und CS_2 , leicht in Natronlauge. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Natriumäthylat. Beim Behandeln mit CrO_3 und sehr verdünnter Schwefelsäure entstehen $CHBr_3$ und Cinchoninsäure. — Das Hydrobromid schmilzt gegen 215–216° unter Zersetzung.

Dibromapocinchenäthyläther $C_{21}H_{21}Br_2NO = C_{19}H_{16}Br_2NO.C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Apocinchenäthyläther in 15 ccm trocknes Brom, unter Abkühlung (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2679). Man entfernt das freie Brom durch $NaHSO_3$, löst das Produkt in warmem, ammoniakhaltigem Weingeist und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden mit verdünnter H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 , 15 Vol. H_2O) ausgekocht und dann mit Aether, unter Zusatz von verdünnter Natronlauge und etwas Alkohol, behandelt. Im Natron löst sich freies Dibromapocinchen. Die ätherische Lösung verdunstet man und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Aether und Alkohol um. — Schmelzp.: 116–118°. Unlöslich in Natronlauge.

Oxyapocinchen $C_{19}H_{19}NO_2$. *B.* Bei energischem Schmelzen von 6 g Apocinchen mit 50 g KOH und 10–15 ccm Wasser (KÖNIGS, *B.* 14, 1858; *B.* 20, 2685) oder mit 8 Thln. Natron (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 2385). Man zerlegt die Schmelze durch verd. H_2SO_4 , kocht den Niederschlag dreimal mit stark verdünnter H_2SO_4 aus und krystallisirt ihn aus viel Alkohol um. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 267°. Sublimirt unzerlegt. Kaum löslich in verdünnten Säuren; leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren, selbst CO_2 , fällbar.

Acetylderivat $C_{21}H_{21}NO_3 = C_{19}H_{18}NO_2.C_2H_3O$. Schmelzp.: 201–203° (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2685).

Methylapocinchensäure $C_{19}H_{17}NO_3 = CH_3O.C_{17}H_{18}N.CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von schwefelsaurem Apocinchenmethyläther mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol.

Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,38 und 5 Vol. Wasser) (Comstock, Königs, B. 18, 2383). Man übersättigt die Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Dann wird die alkalische Lösung nahezu mit HNO_3 neutralisirt und mit wenig Essigsäure angesäuert. — Krystalle (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, in Alkalien und Säuren.

Aethylapocinchensäure $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_{17}\text{H}_{13}\text{N.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Kochen von schwefelsaurem Apocinchenäthyläther mit verdünnter HNO_3 (Comstock, Königs, B. 18, 2384). — Krystallisirt, aus starkem Alkohol, in wasserfreien Nadelchen, aus verdünntem Alkohol mit H_2O . Schmilzt, in wasserhaltigem Zustande, bei $124-126^\circ$, im wasserfreien Zustande aber bei $161-162^\circ$. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 130° erfolgt Spaltung in CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und Homoapocinchen $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$.

Salze: Comstock, Königs, B. 20, 2680. — $\text{Ag.C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Flockiger Niederschlag, der nach einigem Erwärmen krystallinisch wird. — $(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$. Niederschlag aus strohgelben, feinen Nadeln bestehend. Wandelt sich, beim Erwärmen, in kleine, kompakte, orangefarbene Krystalle um.

Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (?). *B.* Entsteht, neben Aethylapocinchensäure, beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Apocinchenäthyläther in 250 Thln. Wasser und etwas H_2SO_4 , mit einer 4procentigen schwefelsäurehaltigen Lösung von 3,5 g KMnO_4 (Comstock, Königs, B. 20, 2683) — Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 230° . Löslich in überschüssigen, verdünnten Mineralsäuren. Zerfällt bei 240° in CO_2 und einen Körper $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, der aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden Nadelchen krystallisirt, gegen 223° schmilzt und sich in verdünnten Säuren, Alkalien und in heisser Soda löst.

Homoapocinchen $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO} + x\text{H}_2\text{O}$. *B.* Bei 5–6stündigem Kochen von 1 Thl. Aethylapocinchensäure mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (Comstock, Königs, B. 20, 2682). $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + \text{HBr} = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$. Man löst den Niederschlag in wenig überschüssiger Natronlauge und fällt die Lösung durch CO_2 . — Krystalle (aus Alkohol von 60%). Wird bei $125-130^\circ$ wasserfrei und schmilzt dann bei $184-185^\circ$. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in trockenem Aether, CHCl_3 und Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in verdünnter Natronlauge. — $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO.HBr} + \text{H}_2\text{O}$. Gelbe, glänzende Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: $221-222^\circ$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dehydrocinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. *B.* Bei 16–20 Stunden langem Kochen von 1 Thl. Cinchonindibromid mit 2 Thln. KOH und 30 Thln. Alkohol (Comstock, Königs, B. 19, 2856; vgl. H. Streckler, A. 123, 380). Man behandelt das Produkt mit einer zur Lösung ungenügenden Menge verdünnter HCl , fällt die filtrirte Lösung durch NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Schmelzp.: $202-203^\circ$. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Kaum löslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht in Alkohol, CHCl_3 und Aceton, ziemlich leicht in Aether und in heissem Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 und POCl_3 , Dehydrocinchoninchlorid $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$. Liefert mit konc. HBr , in der Kälte, Hydrobromdehydrocinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}$. Zerfällt, bei der Oxydation mit KMnO_4 ($+ \text{H}_2\text{SO}_4$), in CO_2 und Cinchotenin. — $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O.HBr}$ (bei 130°). Prismen.

Hydrobromdehydrocinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}$. *B.* Bei 8tägigem Stehen von Dehydrocinchonin mit HBr (bei -17° gesättigt) (Comstock, Königs, B. 20, 2524). — Krystalle. Schmilzt, unter Bräunung, gegen 235° . — Das Hydrobromid krystallisirt.

Dehydrocinchonindibromid $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ (oder $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$?). *B.* Aus Dehydrocinchonin, gelöst in 15 Thln. eines Gemisches aus (3 Thln.) CHCl_3 und (1 Thl.) Alkohol, mit 1 Mol. Brom, gelöst in 8 Thln. CHCl_3 (Comstock, Königs, B. 25, 1544). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $172-173^\circ$. Leicht löslich in Holzgeist, CHCl_3 und Aceton, schwer in Aether und Ligroin. — $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O.HBr}$. Täfelchen.

Dehydrocinchoninchlorid $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Dehydrocinchonin mit PCl_5 und POCl_3 auf 50° (Comstock, Königs, B. 19, 2857). Man versetzt das Produkt mit Wasser, dann mit NH_3 , löst den gebildeten Niederschlag in Benzol, concentrirt die Benzollösung und bringt sie dann in ein Kältegemisch. Man lässt die erstarrte Masse luftwarm werden, saugt dann ab, trocknet das Ausgeschiedene auf Thon, löst es in möglichst wenig Benzol und fällt partiell mit Ligroin, wobei der erste Niederschlag entfernt wird. — Schmelzp.: $148-149^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, CHCl_3 und Benzol, fast gar nicht in Ligroin. Zerfällt, durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali, in Dehydrocinchen $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$ und HCl .

Dehydrocinchen $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. *B.* Man kocht 16 Stunden lang 1 Thl. Dehydrocinchoninchlorid $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$ oder α - oder β -Cinchenbromid $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_2$ mit 1 Thl. KOH und 6 Thln. Alkohol (Comstock, Königs, B. 19, 2857). Man stellt das saure Tartrat

des Dehydrocinchens dar, zerlegt dieses durch Soda und krystallisirt die freie Base aus verdünntem Alkohol um. — Lange Nadeln. Schmilzt gegen 60°. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4 , das Krystallwasser und wird harzig. Brechungsvermögen: MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1077. — $C_{19}H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Sehr schwer lösliche, hellrothe Tafeln. — $C_{19}H_{18}N_2 \cdot 2HBr$. Kleine Prismen. Außerst leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Dehydrocinchendibromid $C_{19}H_{18}N_2 \cdot Br_2$. *B.* Aus (5 g) Dehydrocinchen, gelöst in (50 ccm) $CHCl_3$, und Brom, gelöst in (10 Vol.) $CHCl_3$ (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 25, 1549). — $C_{19}H_{18}N_2 \cdot Br_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (bei 140°). Schmilzt oberhalb 280°.

Oktohydrocinchen $C_{19}H_{28}N_2$. *B.* Bei 9stündigem Erhitzen auf 240–250° von (2 g) Hydrobromcinchoninchlorid mit (200 ccm) HJ (spec. Gew. = 1,96) (*C., K., B.* 25, 1547). Man stellt zur Reinigung das $CdCl_2$ -Doppelsalz dar und krystallisirt dieses aus sehr verd. HCl um. — Oel. — $C_{19}H_{28}N_2 \cdot 2HCl \cdot CdCl_2 + H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 140–150°. — $C_{19}H_{28}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (bei 130°). Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

α -Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Einwirkung warmer, verd. Schwefelsäure auf Cinchonin (JUNGFLEISCH, LÉGER, *J.* 1889, 2019). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 252°. Für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = +182,56^\circ$. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 230°. — $(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot HBr + H_2O$. Schmelzp.: 230°. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot HJ + H_2O$. Schmelzp.: 230°. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Methylderivate $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot CH_3J$. Blättchen; Schmelzp.: 241–242° (*J., L., J.* 1889, 2019). — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2CH_3J$. Gelbe Prismen. Schmilzt gegen 241° unter Zersetzung.

Aethylderivate. $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_5Br$. Nadeln. Schmelzp.: 243°. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2C_2H_5Br + H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 210° (*J., L.*). — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_5J + H_2O$. Schmilzt, wasserfrei, bei 251°. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2C_2H_5J$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 240°.

Diacetylderivat. Harzartig. Schmelzp.: 80–85° (*J., L.*). — $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$. Nadeln.

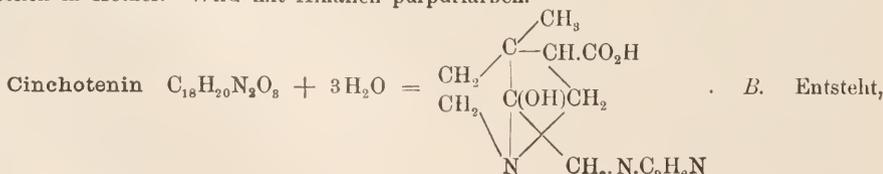
α -Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *B.* Siehe Cinchonin. Prismatische Nadeln (JUNGFLEISCH, LÉGER, *Bl.* 49, 748). Für die Lösung (von 1%) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +182,56^\circ$. Unlöslich in Aether, löslich in verdünntem Alkohol. — Das Hydrochlorid ist sehr leicht löslich.

β -Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *B.* Siehe Cinchonin. Nadeln (JUNGFLEISCH, LÉGER, *Bl.* 49, 748). Unlöslich in Aether, löslich in verdünntem Alkohol. Für die Lösung (von 1%) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +187,14^\circ$. — Das Hydrochlorid ist sehr leicht, das Succinat wenig löslich.

Nach SCHÜTZENBERGER (*A.* 108, 347) entsteht bei der Einwirkung von salpêtriger Säure auf Cinchonin ein Oxycinchonin $C_{20}H_{22}N_2O_2$.

Base $C_{16}H_{18}N_2O_5$. *B.* Beim Behandeln von Cinchonin mit Salpetersäure (WEIDEL, *J.* 1875, 770). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Chinolsäure (s. d.) liefert, beim Stehen, Cinchonsäure, etwas Cinchomeronsäure u. s. w. Das Filtrat von diesen Krystallen wird mit NH_3 neutralisirt und durch $AgNO_3$ gefällt. Man zerlegt den Niederschlag durch HCl und erhält zunächst Cinchonsäure und Cinchomeronsäure. Die Mutterlauge davon scheidet, nach 6 Monaten, Krystalle des salzsauren Salzes der Base ab, die man aus stark salzsäurehaltigem Wasser unkrystallisirt. — Die freie Base reducirt, in der Wärme, sehr leicht FERLINO'SCHE Lösung. — $C_{16}H_{18}N_2O_5 \cdot HCl$. Krystallpulver, sehr löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ (bei 110°). Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. Schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2O_5 \cdot HNO_3$. Ziemlich groÙe Prismen; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{18}N_2O_5)_2 \cdot H_2SO_4$ (bei 110°). Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Cinchonetin. *D.* Man kocht Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure und PbO_2 , bis die Lösung durch Alkalien nicht mehr gefällt wird, dann entfernt man die gelöste Schwefelsäure durch $PbCO_3$ und in Lösung gegangenes Blei durch H_2S (MARCHANT, *Berz. Jahrb.* 25, 508). — Tiefviolette Masse; löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe, unlöslich in Aether. Wird mit Alkalien purpurfarben.



neben Ameisensäure, beim Behandeln von Cinchonin mit KMnO_4 (WILLM, CAVENTOU, *A. Spl.* 7, 249; HESSE, *A.* 176, 232; SKRAUP, *A.* 197, 376) unterhalb 8° (RATZ, *M.* 15, 787). Bei der Oxydation, unter Kühlung, von Dehydrocinchonin mit KMnO_4 (+ H_2SO_4) (KÖNIGS, *B.* 28, 1988). — *D.* Je 100 ccm einer Lösung von 200 g Cinchonin in 2 l Wasser und 90 g H_2SO_4 werden, unter Abkühlung, mit 285 ccm einer 5procentigen Chamäleonlösung versetzt und die filtrirte Lösung mit Natron gefällt. Das alkalische Filtrat (von 200 g Cinchonin) wird nahezu mit H_2SO_4 und dann völlig mit CO_2 neutralisirt, auf $1\frac{1}{2}$ l eingedampft und mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Vol. Alkohol gefällt. Das vom Kaliumsulfat getrennte Filtrat dunstet man ein und krystallisirt das ausgeschiedene Cinchotenin aus Wasser um. Durch Versetzen der wässrigen Lösung mit PbCO_3 und Einleiten von H_2S wird die Lösung entfärbt (SKRAUP). — Nadeln oder glänzende Blätter. Schmelzpt.: $197-198^\circ$ (S.). Hält $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (?) (S.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der Lösung in Barytwasser durch CO_2 völlig ausgefällt. Rechtsdrehend; für die Lösung in 2 Vol. CHCl_3 und 1 Vol. Alkohol (von 97%) und $p = 2$ ist $[\alpha]_D = 135,48^\circ$ (H.). Die wässrige Lösung wird von Bleiessig schwach gefällt; mit CuSO_4 und AgNO_3 entstehen Fällungen. Wird von KMnO_4 , in der Kälte, nicht angegriffen, leicht in der Wärme. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Cincholoiponsäure. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht das Chlorid $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_2$. Bei 30stündigem Kochen mit verd. Essigsäure entsteht ein Produkt, dessen Phenylhydrzinderivat $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ gegen 286° , unter Zersetzung, schmilzt (MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1072). — $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Grofse, orangegelbe Prismen (S.). — $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Gelbe Nadeln (HESSE, *B.* 11, 1984).

Aethyläther $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_6$. *B.* Man sättigt, unter Kühlung, eine Lösung von 5 g Cinchotenin in 500 ccm absol. Alkohol mit HCl-Gas, kocht $\frac{3}{4}$ Stunden lang, sättigt wieder, unter Kühlung, mit HCl-Gas und destillirt den Alkohol im Vacuum ab; es scheidet sich dann das Dihydrochlorid ab (RATZ, *M.* 15, 788). — Nadelchen. Schmelzpt.: $210,5^\circ$. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. Verbindet sich mit 1, $1\frac{1}{2}$ und 2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Mit Benzoylchlorid entsteht Benzoylcinchoteninäthyläther. — $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl}$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 235° unter Zersetzung (SKRAUP, *M.* 15, 171). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. — $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Gelbe, prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200° .

Jodäthylat $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{JN}_2\text{O}_3 = \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. *B.* Bei 1—2stündigem Erwärmen auf 90° von (1 Mol.) Cinchoteninäthyläther mit (1 Mol.) $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und etwas Alkohol (RATZ, *M.* 15, 792). — Plättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei $212-213^\circ$. Schwer löslich in kaltem Alkohol und heifsem Wasser.

Sesquijodäthylat $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (bei 100°). *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 95° von (1 Mol.) Cinchoteninäthyläther mit (4 Mol.) $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (RATZ). — Hochgelbe Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmilzt bei 183° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2\text{O}$.

Dijodäthylat $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Kochen von $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ mit Wasser (RATZ). — Tiefgelbe, seideglänzende Nadelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 154° . Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether.

Acetylcinchotenin $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Oel (RATZ, *M.* 15, 797). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HCl}$. Mikroskopische Kügelchen (aus Alkohol + Aether). Schmilzt bei $183-184^\circ$ unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Benzoylderivat $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$. Flocken. Schmelzpt.: 85° (RATZ, *M.* 15, 798). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Amorphes Pulver (aus Alkohol + Aether). Schmilzt bei 197° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Benzoylcinchotenin $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ (isomer mit obigem). *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln, unterhalb 10° , von überschüssiger Chamäleonlösung (von 4%) in die Lösung von (9 g) salzsaurem Benzoylcinchonin in (10 ccm) H_2SO_4 (von 10%) und (60 ccm) Wasser (SKRAUP, *M.* 16, 167). Man kocht den abfiltrirten Niederschlag mit Alkohol (von 50%) aus und dampft die alkoholische Lösung auf $\frac{1}{3}$ Vol. ein. — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: $175-178^\circ$. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in heifsem, absol. Alkohol oder Wasser, leicht in heifsem, verd. Alkohol, sehr leicht in Säuren und Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, wie auch beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140° , in Benzoessäure und Cinchotenin. — $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HCl}$ (bei 110°). Krystallinische Flocken.

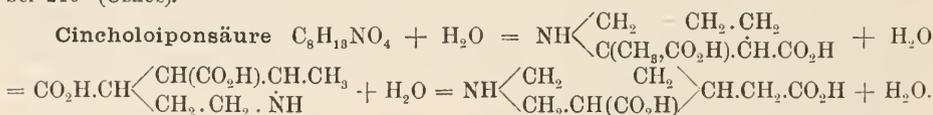
Aethyläther $C_{27}H_{28}N_2O_4 = C_{26}H_{28}N_2O_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von (2 g) Cinchotinäthyläther mit (4 g) Benzol und (2 g) Benzoylchlorid (SKRAUP). Man erwärmt, versetzt mit 3 cem mit HCl-Gas gesättigtem Alkohol und viel Aether, schüttelt den erhaltenen Niederschlag mit 4 g Alkohol, und zersetzt das ausgeschiedene Hydrochlorid durch Soda. — Harz. Erhärtert beim Stehen. Spaltet, bei 4stündigem Erhitzen mit H_2SO_4 auf 140° , Benzoësäure ab. — $C_{27}H_{28}N_2O_4 \cdot HCl$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des sauren Salzes auf 120° (SK.). — Schmelzpz.: 120° . — $C_{27}H_{28}N_2O_4 \cdot 2HCl$. Krystalle. Verliert bei 120° 1 Mol. HCl.

Chlorid $C_{18}H_{19}ClN_2O_2 = C_{17}H_{19}NO \cdot CO \cdot Cl$. *B.* Bei 2—4stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Thl.) Cinchotenin mit (2—5 Thln.) PCl_5 und $CHCl_3$ (oder $POCl_3$) (FORTNER, RATZ, M. 16, 63). Man gießt auf Eis und extrahirt das mit NH_3 übersättigte Produkt mit Aether. — Gummiartig. — $C_{18}H_{19}ClN_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Benzylendioxyinchotenin $C_{25}H_{26}N_2O_6 = C_{18}H_{19}N_2O_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2,5 g Cinchoninchlorbenzylat in 50 cem Wasser mit 100 cem H_2SO_4 (von 1%) und dann bei 0° mit 80 cem $KMnO_4$ -Lösung (von 5%) (CLAUS, A. 269, 243). — Kleine glänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 278° . Fast unlöslich in Wasser. in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{25}H_{26}N_2O_5 \cdot 2HCl + H_2O$. Glänzende Nadeln. — $C_{25}H_{26}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$. Nadeln. — $C_{25}H_{26}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Gelber Niederschlag; kleine, gelbröthliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei $290—291^\circ$. — $C_{25}H_{26}N_2O_5 \cdot HNO_3 + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzpz.: 178° . — $C_{25}H_{26}N_2O_5 \cdot H_2SO_4 + xH_2O$. Glänzende Nadelchen.

Dijodmethylat $C_{25}H_{26}N_2O_5 \cdot 2CH_3J$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205° (CLAUS, A. 269, 246). Krystallisirt, aus Wasser, mit $3\frac{1}{2}H_2O$ und schmilzt dann bei 198° , unter Zersetzung.

Dibromäthylat $C_{25}H_{26}N_2O_5 \cdot 2C_2H_5Br$. Hellgelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210° (CLAUS).



B. Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Cinchonin durch CrO_3 (und verdünnte H_2SO_4) (SKRAUP, M. 9, 786). Man fällt das Chromoxyd durch Kochen mit Kalilauge und neutralisirt das Filtrat mit H_2SO_4 . Die Mutterlauge vom auskrystallisirten Kaliumsulfat fällt man mit überschüssigem Alkohol, giebt zum Gemische Vitriolöl und schüttelt, bis der Niederschlag rein weiß geworden ist. Man filtrirt, verjagt aus dem Filtrate den Alkohol und neutralisirt den Rückstand mit $PbCO_3$. Man reinigt das erhaltene Produkt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Man zerlegt das Bleisalz durch H_2S , bindet die freie Säure an HCl und zerlegt das Hydrochlorid durch die theoretische Menge Ag_2O . Entsteht auch bei der Oxydation von Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$, Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$ (SKRAUP, M. 10, 44), oder Cinchotenidin $C_{18}H_{22}N_2O_3$ (SCHNIDERSCHITSCH, M. 10, 58) durch CrO_3 und verdünnte H_2SO_4 (SKRAUP). Entsteht, neben Chininsäure, bei der Oxydation von Chitenidin mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 (WÜRSTL, M. 10, 70). Entsteht, neben Cinchoninsäure, beim Kochen von Cinchotenin mit Chromsäuregemisch (SKRAUP, M. 16, 175). Bei der Oxydation von Merochinen mit CrO_3 (KÖNIGS, B. 28, 1986) oder mit $KMnO_4$ -Lösung (von 2%), unter Kühlung (KÖNIGS, B. 28, 3150). — *D.* Durch Oxydation von Cinchonin erst mit $KMnO_4$, und dann mit CrO_3 . Nach Entfernung der Cinchoninsäure stellt man das Baryumsalz dar und reinigt es durch Fällen der heißen, wässrigen Lösung mit Alkohol. Man behandelt das ausgeschiedene Barytsalz 2—3 Mal mit heißem Alkohol (von 50%), zerlegt es durch H_2SO_4 , und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. Man wäscht das ausgeschiedene HCl-Salz der Cincholoiponsäure mit konc. HCl (SKRAUP, M. 17, 366). — Krystallisirt, beim Verdunsten der wässrigen Lösung an der Luft, in dicken, monoklinen(?) Prismen. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei $125—127^\circ$ unter Gasentwicklung. Die bei $120—125^\circ$ getrocknete Säure schmilzt bei $221—222^\circ$ (SCHN.). Sehr leicht löslich in Wasser. Unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in saurehaltigem Alkohol. Schwach rechtsdrehend. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des Cincholoiponsäureanhydrids. Beim Erhitzen von cincholoiponsaurem Blei mit Zinkstaub entsteht eine kleine Menge Pyridin und vielleicht etwas Pikolin. Liefert ein Nitrosoderivat. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 265° entstehen NH_3 , 4-Methylpyridin und zwei Methylpyridincarbonsäuren. Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit PCl_5 auf 125° , und Eintragen des Produktes in Wasser entsteht eine gelbe, in Alkohol sehr leicht lösliche Verbindung $C_{27}H_{30}Cl_{11}P_5N_3$ (?) (SKRAUP, M. 17,

374). Bei der Oxydation mit KMnO_4 , in der Kälte, entsteht Loiponsäure. Bei der Destillation eines innigen Gemenges von salzsaurer Cincholoiponsäure und Kalk entstehen H_2O , NH_3 , eine Base $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ (Aethyl- oder Dimethylpiperidin) und Tetramethylpyrrol (Sk., M. 17, 384). Wird, beim Erhitzen mit HJ, nicht verändert. Verhalten gegen Benzoylchlorid: SCHNIDERSCHITSCH. — $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_4)_2$. Pulver. In jedem Verhältniss löslich in Wasser. — $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4\cdot\text{HCl}$. Sehr kleine, weingelbe, trimetrische (LIPPITSCH, M. 9, 797). Prismen und Tafeln. Schmilzt, unter Verlust von HCl, bei $192-194^\circ$. Rechtsdrehend; für eine 4,1 procentige, wässrige Lösung und bei $t^0 = 18,7^\circ$ ist $[\alpha]_D = 34,4^\circ$. Aeuferst löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in HCl.

Diäthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_4 = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_4\cdot\text{HCl}$. Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 181° (SKRAUP, M. 17, 387). — $(\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_4\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Mikroskopische Tafeln; Blättchen (aus warmem Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Nitrosocincholoiponsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_{12}(\text{NO})\text{NO}_4$. B. Man vermischt die Lösung von 10 Thln. cincholoiponsaurem Baryum in 50 Thln. Wasser mit einer gesättigten Lösung von 3 Thln. NaNO_2 und dann allmählich mit 4 Thln. Salzsäure (von 40%) (SKRAUP, M. 9, 793). Man lässt 12–24 Stunden stehen und schüttelt dann 15–20 Mal mit je 200 cem Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit heissem Wasser übergossen und mit Baryt genau neutralisirt. Man concentrirt die Lösung des Baryumsalzes und fällt sie mit Alkohol. Aus dem Baryumsalz entfernt man eine Beimengung durch Bleizucker, entfernt dann das gelöste Blei und den Baryt durch die theoretische Menge H_2SO_4 . — Trimetrische (LIPPITSCH, M. 9, 795), sehr kleine Prismen und Tafeln. Schmelzp.: $161-163^\circ$. Schwierig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Wird von warmer conc. HCl leicht zerlegt in salpetrige Säure und Cincholoiponsäure. — $\text{Ba}\cdot\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$ (bei 115°). Amorph; sehr zerfließlich. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt.

Acetylderivat $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_5 = \text{C}_8\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}_4$. B. Das Anhydrid dieses Derivates entsteht beim Erwärmen von (1 Thln.) salzsaurer Cincholoiponsäure mit (10 Thln.) Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SKRAUP, M. 17, 372). Man erwärmt das Anhydrid mit (3 Thln.) Wasser. — Allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. Schmelzp.: 168° . — $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_5\cdot\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$. Intensiv grüne, aus mikroskopischen Kügelchen bestehende Fällung.

Anhydrid des Acetylderivates $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Prismen (aus absol. Alkohol + Aether). Schmilzt gegen $130-131^\circ$ (SKRAUP).

Methylcincholoiponsäure $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_4$.

Methyläthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_4 = \text{C}_8\text{H}_{10}(\text{CH}_3)\cdot\text{NO}_4(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. B. Aus Methylcincholoiponsäurediäthylesterjodmethylat und Ag_2O (SKRAUP, M. 17, 390). — Das Platinchloriddoppelsalz schmilzt bei $197-198^\circ$. — $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_4\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Allmählich zu Tafelchen erstarrendes Oel. Schmilzt gegen $90-95^\circ$.

Diäthylester $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4 = \text{C}_8\text{H}_{10}(\text{CH}_3)\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Jodmethylat $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4\cdot\text{CH}_3\text{J}$. B. Man versetzt die unter Erwärmen bereitete, abgekühlte Lösung von 20 Thln. salzsaurem Cincholoiponsäurediäthylester in 20 g Holzgeist mit K_2CO_3 (aus 7,17 Thln. KHCO_3) und 11 Thln. CH_3J , lässt einige Stunden, unter Kühlung, stehen, versetzt mit ebenso viel K_2CO_3 und 20 g CH_3J , und erhitzt $1\frac{1}{2}$ Stunden lang (SKRAUP, M. 17, 388). Man versetzt mit 4–5 Mol. CHCl_3 , verdunstet die CHCl_3 -Lösung und krystallisirt den Rückstand aus H_2S -Wasser um. — Feine Nadeln. Schmelzpunkt: 176° . Sublimirbar. Für die Lösung von 0,5 g in 100 cem Wasser ist, bei $t = 20^\circ$, $[\alpha]_D = -0,2155^\circ$. Löslich in 4 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol. Geht, beim Kochen mit Potaschelösung, in eine isomere Verbindung über. — Das Platinchloriddoppelsalz des Chlormethylats schmilzt bei $210-213^\circ$. — $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4\cdot\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{AuCl}_3$. Goldglänzende Blätter (aus heissem Wasser). Schmelzp.: $80-82^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser.

Isomere Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4\cdot\text{CH}_3\text{J}$. B. Beim Eintragen von kochender K_2CO_3 -Lösung in eine kochende Lösung von Methylcincholoiponsäurediäthylesterjodmethylat (SKRAUP, M. 17, 391). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 120° . Für die Lösung von 0,5 g in 100 cem Wasser ist, bei $t = 20^\circ$, $[\alpha]_D = -0,4450^\circ$. — $(\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4\cdot\text{CH}_3\text{Cl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ (bei 110°). Gelbe, mikroskopische Körnchen; Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 216° , unter Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

Loiponsäure $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_4$. B. Bei der Oxydation von Cinchonin, resp. Cinchotenin (SKRAUP, M. 17, 377). Scheidet sich aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Cincholoiponsäure (s. d.), beim Stehen, aus. Entsteht auch, in geringer Menge, bei der Oxydation von Cincholoiponsäure mit KMnO_4 , in der Kälte (Sk.). — Prismen (aus heissem

Wasser). Schmilzt bei 259—260° unter Zersetzung. Löslich in ca. 20 Thln. heißem Wasser. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Liefert ein Acetylderivat. — $C_9H_{11}NO_4 \cdot HCl$ (bei 110°). Große Prismen. Schmelzp.: 216—220°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in konc. HCl . — $C_7H_{11}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$. Tafeln. Schmelzp.: 201—202°. Mäsig löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{19}NO_4 = C_7H_9NO_4(C_2H_5)_2$. — $(C_{11}H_{19}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Schwer löslich (SKRAUP).

Acetylderivat $C_9H_{13}NO_5 = C_7H_{10}(C_2H_3O)NO_4$ (im Vakuum). *B.* Das Anhydrid dieses Derivates entsteht bei 3stündigem Kochen von (1 Thl.) Loiponsäure mit (10 Thln.) Essigsäureanhydrid (SKRAUP, *M.* 17, 380). Man löst das Anhydrid in wenig warmem Wasser. — Krystalle. Schmelzp.: 204°.

Anhydrid des Acetylderivates $C_9H_{11}NO_4 = C_7H_8(C_2H_3O)NO_3$. Warzen. Schmilzt gegen 161—163° (SKRAUP). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2 = CO_2H \cdot CH \begin{matrix} < CH(C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \\ < CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben

anderen Körpern, bei der Oxydation von Cinchonin (SKRAUP, *M.* 9, 809), Cinchonidin oder Conchinin (SKRAUP, WÜRSTL, *M.* 10, 220) durch CrO_3 und verd. H_2SO_4 . — *D.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des cincholoiponsauren Baryums wird mit dem 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt und dann fraktioniert mit $AuCl_3$ gefällt. Man giebt so lange $AuCl_3$ hinzu, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Im Niederschlage befindet sich die Base $C_{13}H_{16}NO_2$. Das Filtrat wird mit $AuCl_3$ ausgefällt und das Filtrat davon sofort durch SO_2 reducirt. Man dampft das goldfreie Filtrat stark ein und fällt mit $AuCl_3$. In diesem Niederschlage befindet sich das Cincholoipon. Entsteht auch bei der Oxydation von Chinin (SKRAUP, *M.* 10, 49) oder Cinchotin (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* 27, 2292) durch CrO_3 (und verd. H_2SO_4). Neben Lepidin beim Erhitzen von Dihydrocinchen mit Phosphorsäure (von 25%) auf 175° (KÖNIGS, *B.* 27, 1504). — Schmilzt bei 236° unter Zersetzung. Das Cincholoipon, aus dem Sulfat durch Baryt abgeschieden, wird von HNO_3 sehr schwer angegriffen, aber leicht von $KMnO_4$, gar nicht von Natriumamalgam. Koncentrirte Salzsäure wirkt bei 210° nicht ein, ebensowenig HJ (spec. Gew. = 1,96) bei 180°. Mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 entsteht sehr langsam Cincholoiponsäure. Beim Glühen mit Zinstaub entsteht Aethylpyridin. Liefert ein Nitrosderivat und ein Acetylderivat. — $C_9H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Große, weingelbe, trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 9, 806) Krystalle. Schmilzt bei 198—200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in HCl , unlöslich in Aether. — $(C_9H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Große, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{17}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Fällt aus unreinen Lösungen als ein allmählich erstarrendes Oel aus. Glänzende, gelbe Blättchen. Schmilzt bei 203° unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{21}NO_2 = C_9H_{16}NO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen (SKRAUP, *M.* 16, 177). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{11}H_{21}NO_2 \cdot HCl$. — Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt bei 100—102°.

Nitrosocincholoipon $C_9H_{16}N_2O_3 = C_9H_{16}(NO)NO_2$. *B.* Man versetzt salzsaures Cincholoipon mit 1 Mol. $NaNO_2$, dann mit 1 Mol. HCl , erwärmt und schüttelt hierauf mit Aether aus (SKRAUP, *M.* 9, 817). — Blättchen. Schmelzp.: 83—84°. — $Ca(C_9H_{15}N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Mäsig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dimethyleincholoipon. *B.* Aus Cincholoipon, CH_3J und Holzgeist bei 100° (SKRAUP). — $C_9H_{16}NO_2(CH_3)_2Cl \cdot AuCl_3$. Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Acetylcincholoipon $C_{11}H_{16}NO_3 = C_9H_{16}NO_2 \cdot C_2H_3O$. *B.* Bei einstäudigem Kochen von salzsaurem Cincholoipon mit Essigsäureanhydrid (SKRAUP, *M.* 9, 813). — Trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 9, 814) Prismen. Schmelzp.: 121°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether, leicht in Alkalien und in Soda. — Einbasische Säure. — $Ag \cdot A + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallkörner oder Krusten.

Cinchotenicin $C_{18}H_{20}N_2O_3$. *B.* Schwefelsaures Cinchotenin wandelt sich, beim Schmelzen, in Cinchotenicinsulfat um (HESSE, *B.* 11, 1983). — Cinchotenicin ist eine dunkelbraune, amorphe Masse. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, verdünnten Säuren und Alkalien; unlöslich in Aether. Schwach rechtsdrehend. — Das Platinsalz ist gelb, amorph, in Wasser leicht löslich; das Goldsalz ist ein gelber, amorpher, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Apocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Entsteht, neben Diapocinchonin, bei 6—10stündigem Erhitzen von Cinchonin mit (5 Thln.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140 bis 150° (HESSE, *A.* 205, 330). Man neutralisirt den Röhreninhalt nahezu mit NH_3 , giebt das

gleiche Volumen Alkohol hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt mit NH_3 . Hierbei scheidet sich Apocinchonin aus, während Diapocinchonin gelöst bleibt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 228° . Für eine Lösung in Alkohol + CHCl_3 ist bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +197,5^\circ$ (HESSE, *A.* 276, 115). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und CHCl_3 , ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Säuren. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Schwefelsäure, in Apocinchonin um. — Salze und Drehungsvermögen derselben: OUDERMANS: *R.* 1, 175. $\text{Ap} = \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. — $\text{Ap.HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ap}.2\text{HCl.PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (H.). Amorpher, dunkelgelber Niederschlag. — Ap.HClO_3 . — $\text{Ap.HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ap.HBr} + \text{H}_2\text{O}$. — Ap.HJ . Gelbe Prismen. — $\text{Ap}_2.\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol und CHCl_3 , schwer in kaltem Wasser (H.). — Oxalat ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$) $_2$. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Sehr wenig löslich in Wasser.

Acetylderivat $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{21}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{N}_2\text{O}$. *D.* Aus Apocinchonin und Essigsäureanhydrid bei $60-80^\circ$ (HESSE). — Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +71,4^\circ$. — $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HCl.PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Blassgelber, flockiger Niederschlag.

Apocinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. *B.* Durch Erhitzen von Apocinchonindisulfat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. H_2SO_4 auf $130-140^\circ$ (HESSE). — Harz; sehr unbeständig. Inaktiv. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 und verdünnten Säuren. Wird, aus der sauren Lösung, durch Alkalien gefällt. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}.2\text{HCl.PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. — Das Oxalat ist amorph (Unterschied von Cinchonin).

Diapocinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. *B.* Siehe Apocinchonin (HESSE, *A.* 205, 333). Entsteht auch bei längerem Behandeln von Apocinchonin mit Salzsäure. Entsteht, neben Apocinchonin, bei 6stündigem Erhitzen auf $140-150^\circ$ von α -Isocinchonin mit HCl (spec. Gew. = 1,125) (HESSE, *A.* 276, 118). — *D.* Die Mutterlange von der Darstellung des Apocinchonins wird mit HCl neutralisirt, der Alkohol verdunstet, die Flüssigkeit hierauf mit NH_3 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit absolutem Aether, wobei etwas Apocinchonin ungelöst bleibt. — Blassgelbes, amorphes Pulver; wird, aus der sauren Lösung, durch Alkalien harzig gefällt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CHCl_3 . Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +20^\circ$. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}.2\text{HCl.PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelber, amorpher Niederschlag. — Das neutrale Oxalat ist amorph, leicht löslich in CHCl_3 .

Acetylderivat $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O.C}_2\text{H}_5\text{O}$. Gelblicher Firniss (HESSE). Ist in alkoholischer Lösung inaktiv, in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. — $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HCl.PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. — $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2.(\text{HCl.AuCl}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Cinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (identisch mit Cinchotoxin?). *B.* Beim Erhitzen von Cinchonin oder Cinchonidin mit etwas Schwefelsäure (PASTEUR, *J.* 1853, 473); beim Schmelzen von Cinchonin- oder Cinchonidindisulfat (HESSE, *A.* 178, 253); beim Schmelzen von Cinchonintartrat (PASTEUR, *J.* 1853, 422) oder Cinchonidintartrat (HESSE, *A.* 147, 242); beim Erhitzen von Cinchoninsulfat mit Glycerin (HOWARD, *Soc.* 25, 102) oder von Cinchonin oder Cinchonidin mit Glycerin auf 210° (HESSE, *A.* 166, 277). Reindarstellung: ROQUES, *Bl.* [3] 13, 1005. — Lange, dünne Prismen. Schmelzpt.: $58-59^\circ$. Löslich in Wasser und besonders in Ammoniaksalzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 , Benzol. Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Rechtsdrehend: für die Lösung in CHCl_3 und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = 46,5^\circ$. Die salzsaure Lösung giebt mit Chlorkalk einen weissen, flockigen Niederschlag. Mit KMnO_4 entsteht ein Harz, aber kein Cinchotenin. Wird von Chromsäure zu Cinchoninsäure oxydirt (SKRAUP, *A.* 201, 333).

Salze: HESSE, *A.* 178, 256; ROQUES, *Bl.* [3] 13, 1007. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}.2\text{HCl.ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (R.). — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}.2\text{HCl.CdCl}_2 + 2\frac{1}{2}(\text{?})\text{H}_2\text{O}$. Prismatische Nadeln (R.). — $(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O.HCl})_3.2\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Entsteht beim Fällen einer schwach sauren Cinchoninlösung mit PtCl_4 in der Kälte. Gelblichweißer Niederschlag, der sich in ein hellgelbes Krystallpulver umwandelt. Nimmt man die Fällung in stark saurer Lösung vor, so entsteht ein amorpher, hellgelber Niederschlag $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}.2\text{HCl.PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$, der sich in ein dunkelorange-rothes Krystallpulver umwandelt. — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O.HJ}$. Prismen (aus Alkohol). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Jodkaliumlösung. — Oxalat ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$) $_2$. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Kleine, feine Prismen. Löslich bei 16° in 80 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und kochendem Chloroform, wenig in kaltem Chloroform. Rechtsdrehend in alkoholischer Lösung (HOWARD). — Ditartrat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O.C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Krusten, aus kleinen Prismen bestehend (HOWARD).

Chlormethylat $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O.CH}_3\text{Cl}$. Schmelzpt.: 159° (ROQUES, *Bl.* [3] 13, 1007). — $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O.CH}_3\text{J}$. Gelbe Krystalle.

Bromäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$. Schmelzp.: 153° (ROQUES). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. Gelbes Pulver.

Cinchotoxin $C_{19}H_{22}N_2O$ (identisch mit Cinchonin?). *B.* Bei 32–34stündigem Kochen von 100 g Cinchonin mit 200 g Essigsäure (von 50%) und 1200 g Wasser (MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1064). Man übersättigt mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den über KOH entwässerten ätherischen Auszug und lässt den Rückstand 12 Stunden bei 0° stehen. — Krystalle (aus absol. Aether). Schmelzp.: $58-59^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwerer in heissem Ligroin. Wird durch Diazobenzolsulfonsäure (und etwas Kalilauge) purpurroth gefärbt. Mit HNO_3 entstehen ein Mono- und ein Dinitrosoderivat. Kräftige Base. Giftig.

Nitrosocinchotoxin $C_{19}H_{21}N_3O_2 = C_{19}H_{21}(NO)N_2O$. *B.* Entsteht, neben dem Dinitrosoderivat, aus Cinchotoxin, gelöst in verd. HCl, und $NaNO_2$ (MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1068). Man löst das Produkt in Alkohol und dampft langsam ein. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit verd. Natronlauge geschüttelt, in welcher nur das Dinitrosoderivat löslich ist. — Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 98° . Löslich in Mineralsäuren. Entwickelt, mit konc. HBr, N_2O_3 -Dämpfe.

Dinitrosocinchotoxin $C_{19}H_{20}N_4O_3$. *B.* Siehe Nitrosocinchotoxin. Man fällt das alkalische Nitrat vom Nitrosocinchotoxin durch Essigsäure (MILLER, ROHDE). — Kleine Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmilzt bei $198-199^\circ$ unter Zersetzung. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Methylcinchotoxin (identisch mit Methylcinchonin?) $C_{20}H_{23}N_2O = C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$. *B.* Aus Cinchotoxin und CH_3J (MILLER, ROHDE, *B.* 27, 1280; *B.* 28, 1066). Man krystallisiert das Produkt aus 1 Vol. Wasser und 4 Vol. Aceton um. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: $74-75^\circ$. Gleich völlig dem Methylcinchonin. Mit Phenylhydrazin entstehen zwei Verbindungen (die eine bildet gelbe Warzen vom Schmelzp.: $151,5^\circ$).

Das Jodmethylat schmilzt bei $198-201^\circ$ unter Zersetzung (MILLER, ROHDE).

α -Isocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Entsteht, neben etwas Cinchonin, bei 12stündigem Kochen von 1 Thl. Hydrobromcinchonindihydrobromid mit 20 g KOH und 300 ccm absolutem Alkohol (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2521). Entsteht, neben Cinchonin, bei längerem Kochen von Cinchonintrihydrojodid mit alkoholischem Kali (PUM, *M.* 13, 676). Entsteht, neben β -Cinchonin, beim Kochen von β -Cinchonintrihydrojodid mit alkoholischem Kali oder mit $AgNO_3$ (PUM). Bei 48stündigem Erhitzen auf 85° einer Lösung von Cinchonindihydrochlorid in HCl (spec. Gew. = 1,189) (HESSE, *A.* 276, 91). Beim Verdunsten der Lösung bei 85° scheidet sich zunächst Hydrochlorcinchonindihydrochlorid aus. Das Filtrat davon schüttelt man mit viel Aether und überschüssigem NH_3 ; es scheidet sich Pseudocinchonin aus, während α -Isocinchonin in den Aether übergeht. Man dampft die ätherische Lösung ein, löst den Rückstand in warmer HCl und giebt zur Lösung KJ bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Erkalten scheidet sich das Dihydrojodid der Base aus. Beim Kochen von Hydrochlorcinchonin mit alkoholischer Kalilauge (HESSE, *B.* 28, 1426). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° . Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei $t = 15^\circ$ und bei $p = 3$: $[\alpha]_D = +51,6^\circ$ (H., *A.* 276, 93). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 , $CHCl_3$ und Essigäther, schwer in Ligroin, kaum in Wasser. Rauchende HCl erzeugt bei 150° Hydrochlor- α -Isocinchonin und Hydrochlorapocinchonin. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in β -Isocinchonin über. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + 2H_2O$ und $3H_2O$ (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$. Gelbe Prismen. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — Rhodanat $C_{19}H_{22}N_2O.CNSH + H_2O$. Prismen.

Hydrochlor- α -Isocinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *B.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Hydrochlorapocinchonins (s. d.) (HESSE, *A.* 276, 96). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 172° . Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei $p = 1,868$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +67,6^\circ$ (H.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroin. Geht, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 150° , in Hydrochlorapocinchonin über. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber, flockiger Niederschlag. Leicht löslich in HCl.

β -Isocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei eintägigem Stehen einer Lösung von α -Isocinchonin in Vitriolöl (HESSE, *A.* 276, 97). Bei 6stündigem Erwärmen auf $60-80^\circ$ von 30 g Cinchoninsulfat mit 150 g Vitriolöl (HESSE, *A.* 216, 213; JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747; *J.* 1888, 2286). Beim Kochen von Hydrochlorapocinchonin mit alkoholischer Kalilauge (HESSE, *B.* 28, 1421). — Glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 125° . Lässt sich im Wasserstoffstrom destilliren. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei $t = 15^\circ$ und $p = 1$: $[\alpha]_D = -53,7$ und bei $p = 3$: $[\alpha]_D = -55,6^\circ$ (H.). Beim Erhitzen mit HCl (spec. Gew. = 1,125) auf $140-150^\circ$ ent-

steht Apoisocinchonin, während mit rauch. HCl (spec. Gew. = 1,189) Hydrochlorapoisocinchonin gebildet wird.

Salz e: HESSE, A. 260, 216. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$. Sechsseitige, glasglänzende Prismen. Wird bei 150° wasserfrei und schmilzt dann bei 201° . Wenig löslich in kaltem Wasser. Bei $t = 15^\circ$ und $p = 1$ ist, in wässriger Lösung, $[\alpha]_D = -68,6^\circ$; bei $t = 22^\circ$ und $p = 2$ ist für die Lösung in Chloroform $[\alpha]_D = -149^\circ$. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.ZnCl_2$. Nadelchen. Schmelzp.: 260° . Schwer löslich in Chlorzink. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl.HgCl_2$. Nadeln. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen der Lösung sich in orangefarbene Nadeln, die nur $1H_2O$ enthalten, umwandelt. — $C_{19}H_{22}N_2O.(HCl.AuCl_3)_2$ (bei 100°). Gelber, flockiger Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.HJ + H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Jodkalium. — $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$. D. Man erhitzt 4 Stunden lang auf 100° 12 g Isocinchonin mit 60 g HJ (spec. Gew. = 1,7) (PUM, M. 13, 687). — Schmelzp.: 227 bis 229° . 100 cem Alkohol (von 50%) lösen bei 18° 3,04 g. Liefert mit (1 Mol.) alkoholischem NH_3 das Salz $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$ (Schmelzp.: $192-193^\circ$). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen γ -Cinchonin und Isocinchonin. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4 + 4H_2O$. Lange Nadeln. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Schmilzt gegen 253° (JUNGFLEISCH, LÉGER, J. 1888, 2287).

Jodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J + H_2O$. Schmilzt gegen 232° (J., L.). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br + H_2O$. Schmelzp.: 217° .

Apoisocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. B. Bei 6stündigem Erhitzen auf $140-150^\circ$ von 1 Thl. α - oder β -Isocinchonin mit 8 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,125) (HESSE, A. 276, 99). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 216° . Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +166,8^\circ$ (H.). Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$ (bei 100°). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether.

Hydrochlorapoisocinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. B. Bei 6stündigem Erhitzen auf 140 bis 150° von Apoisocinchonin, α - oder β -Isocinchonin mit, bei 0° gesättigter, HCl (HESSE, A. 276, 101). Man dampft die Lösung bei 85° ein, wobei das Dihydrochlorid auskrystallisiert. Hat man als Ausgangsmaterial das α -Isocinchonin benutzt, so findet sich in der Mutterlauge Hydrochlor- α -Isocinchonin. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 203° . Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +189,8^\circ$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen α -Isocinchonin und wenig Apoisocinchonin. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.HCl + H_2O$. Das wasserfreie Salz schmilzt bei $200-210^\circ$. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag; orangefarbene Prismen (aus HCl). — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HJ + H_2O$. Schwefelgelbe Prismen. — $(C_{19}H_{23}ClN_2O)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether.

Pseudocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. B. Siehe α -Isocinchonin (HESSE, A. 276, 106). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 252° . Für eine Lösung in Alkohol + $CHCl_3$ ist bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +198,4^\circ$ (H., A. 276, 107). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und kaltem Alkohol, leicht löslich in Alkohol + $CHCl_3$. Beim Stehen mit Vitriolöl werden α - und β -Isocinchonin gebildet. Rauch. HCl erzeugt bei 85° Hydrochloreinchonin und α -Isocinchonin. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl$. Glasglänzende Prismen. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$. Gelbe Prismen. — $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Allochinonin $C_{19}H_{22}N_2O$. B. Bei 5-6stündigem Erhitzen auf $150-160^\circ$ von 1 Thl. Hydrojodeinchoninhydrojodid $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$ mit 10 Thln. Wasser (LIPPMANN, FLEISSNER, M. 14, 371; B. 26, 2005). Man fällt das Rohprodukt durch NH_3 und neutralisiert den gewaschenen und mit Wasser übergossenen Niederschlag mit verd. H_2SO_4 . Zunächst krystallisiert Pseudocinchoninsulfat aus. — Schmelzp.: $214-216^\circ$. Leicht löslich in heissem Weingeist. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Orange gelbe Tafeln. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4$. Lange, feine Nadeln. 20 cem Wasser lösen bei 20° 0,1634 g.

Isoapocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. B. Bei 6stündigem Erhitzen auf 140° von Hydrochloreinchonin- oder Hydrochlorapocinchonindihydrochlorid mit Wasser (HESSE, A. 276, 116). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: $232-234^\circ$. Für die Lösung in absol. Alkohol

ist bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +186,2^\circ$. Wird von Vitriolöl in β -Isocinchonin umgewandelt. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Gelber Niederschlag, der rasch krystallinisch wird. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

β -Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Entsteht, neben Isocinchonin, bei einstündigem Erwärmen auf 100° von 80 g Cinchonintrihydrojodid, gelöst in 800 g Alkohol (von 50 %), mit 61 g $AgNO_3$, gelöst in 61 g H_2O (PUM, *M.* 13, 680). Man trennt die gebildeten beiden Basen durch Aether. Beim Kochen von Hydrochlorapocinchonin mit alkoholischer Kalilauge (HESSE, *B.* 28, 1426). — Unlöslich in Aether. 20 ccm der bei $18-20^\circ$ gesättigten Lösung in absol. Alkohol halten 0,138 g. Für die Lösung von 0,4715 g in 100 ccm absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = 195,77^\circ$. — $(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. β -Cinchonin mit 5 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,7). — Schmelzp.: $228-229^\circ$. 100 ccm Alkohol von 50 % lösen bei 18° 2,94 g. Liefert mit (1 Mol.) alkoholischem NH_3 das Salz $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ$ (Schmelzp.: $187-189^\circ$). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali oder mit Silberlösung, in HJ, β -Cinchonin und Isocinchonin. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln. 20 ccm der wässrigen Lösung halten bei $18-20^\circ$ 0,296 g.

γ -Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Entsteht, neben Isocinchonin, beim Kochen von Isocinchonintrihydrojodid mit einer Lösung von KOH in Alkohol (von 50 %) (PUM, *M.* 13, 688). Man trennt die gebildeten beiden Basen durch Aether. — Nadelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: $235-236^\circ$. — $(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Krystalle. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4$. Feine Nadeln.

Homocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *V.* In der Rinde von China Palton (HESSE, *A.* 243, 149; 276, 103). — *B.* Bei 6-8stündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. Cinchoninsulfat mit 8 Thln. Schwefelsäure (von 25 %) (HESSE). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 251° . Für die Lösung in einem Gemisch aus 1 Vol. absol. Alkohol und 2 Vol. $CHCl_3$ ist bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = +208,9^\circ$ (H., *A.* 276, 104). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Stehen mit Vitriolöl werden α - und β -Isocinchonin gebildet. Beim Erhitzen mit rauch. HCl entstehen Hydrochlorcinchonin und α -Isocinchonin. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl$. Glasglänzende Prismen. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln oder Prismen.

Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Entsteht, neben Cinchonidin, Cinchonin, β -Isocinchonin, α - und β -Oxycinchonin, bei 2tägigem Kochen am Kühler von 1 Thl. reinem Cinchoninsulfat mit 14 Thln. Schwefelsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,84 und 1 Thl. H_2O) (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747; *J.* 1888, 2287; vgl. dagegen HESSE, *A.* 260, 222). — Kleine, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 259° . Unlöslich in Aether. Für die Lösung (von 0,75 %) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +175,8^\circ$. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CNSH$. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Prismen. — Succinat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_6 + 6H_2O$. Schmelzp.: 207° . — Tertrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt gegen 214° .

Jodmethylat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$. Nadeln; schmilzt gegen 252° (JUNGFLEISCH, LEGER, *J.* 1888, 2288). — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2CH_3J + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blätter. Schmelzp.: 223° .

Jodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J + H_2O$. Nadeln. Schmelzpunkt: 245° (J., *L.*). — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2C_2H_5J$. Nadeln. Schmelzp.: 251° . — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2C_2H_5Br$. Schmelzp.: 215° .

Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Siehe Cinchonidin (J., *L.*). Nadeln (aus Alkohol) (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747). Unlöslich in Aether. Für die Lösung (von 0,75 %) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +195^\circ$. — Das Succinat bildet sehr leicht lösliche Nadeln.

Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Siehe Cinchonidin (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747; *J.* 1888, 2287). — Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: $130,4^\circ$. Löslich in Aether. Für die Lösung (von 1 %) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +53,2^\circ$. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HC + 3H_2O$. Schmilzt gegen 226° . — $(C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HCl \cdot AuCl_3)_2 + H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HBr + 3H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ + H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ$. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CNSH + H_2O$.

Jodmethylat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$. Schmilzt gegen 235° (J., *L.*, *J.* 1888, 2287).

Jodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen (J., *L.*). — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5Br$.

7. **Cinchonidin** $C_{19}H_{22}N_2O$. *V.* Begleitet das Chinin in den meisten Chinarinden (WINCKLER, *J.* 1847/48, 620; LEERS, *A.* 82, 147; HESSE, *A.* 135, 333; 166, 240; 205, 196; SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 226). Findet sich namentlich in *Cinch. lancifolia*, *C. Tucujensis*, *C. succirubra*, *C. officinalis* (HESSE, *B.* 14, 1890). — *B.* Homocinchonidinsulfat wandelt sich, bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verd. H_2SO_4 , in Cinchonidinsulfat um (HESSE, *A.* 258, 141). Bei 16stündigem Kochen von 4 g Cinchonin mit 2 g KOH

und 120 cem Fuselöl (KÖNIGS, HUSMANN, *B.* 29, 2186). — *D.* Findet sich im sog. „Chinidin“ des Handels. Dem käuflichen Cinchonidin sind meist Chinin und Homocinchonidin beigemischt. Dieses Cinchonidin wird wiederholt mit kaltem Aether behandelt und dann das Ungelöste an Salzsäure gebunden. Man fällt das salzsaure Salz mit Seignettelösung, löst den Niederschlag mit HCl und füllt, in der Kälte, mit NH_3 . Ist das Cinchonidin so weit rein, dass im Filtrat von der Fällung mit Seignettesalz durch NH_3 kein Niederschlag mehr entsteht, so krystallisirt man es aus der kleinsten Menge kochenden Alkohols zweimal um, stellt dann das neutrale Sulfat dar und löst dieses in 25 Thln. siedenden Wassers. Sobald die Temperatur der Lösung auf 35° gesunken ist, filtrirt man das Sulfat ab, krystallisirt es noch zweimal aus Wasser um und zerlegt es mit NH_3 . Die freie Base wird aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A.* 205, 196; vgl. *A.* 135, 333). — (Grosfe, trimetrische (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 81) Prismen. Schmelzpt.: $207,2^\circ$ (kor.) (LENZ, *Fr.* 27, 564); $202,4^\circ$ (HESSE, *A.* 258, 140). Löslich bei 15° in 188 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) und bei 13° in 16,3 Thln. Alkohol von 97 % (HESSE, *A.* 205, 198). Nach SKRAUP (*A.* 199, 365) löst sich 1 Thl. Cinchonidin in 5263 Thln. Wasser von $11,5^\circ$; in 1782 Thln. kochenden Wassers; in 1053 Thln. absolutem Aether bei $11,5^\circ$; in 303 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,935) bei $11,5^\circ$; in 21,1 Thln. Alkohol (von 98 %) bei $11,5^\circ$. 1 Thl. löst sich bei 15° in 2222 Thln. und bei 138° in 7,8 Thln. Xylol (SWAVING, *B.* 4, 186). Linksdrehend; für die Lösung in einem Gemisch aus 2 Vol. CHCl_3 und 1 Vol. Alkohol (von 97 %) und bei $p = 1,1-2,1$ und $t = 17,8^\circ$ ist $[\alpha]_D = -107,9^\circ$ (LENZ; vgl. HESSE, *A.* 176, 219; 181, 137). Giebt, mit Chlorwasser und NH_3 , keine grüne Färbung; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Bei der Oxydation mit KMnO_4 , in alkalischer Lösung, werden 42,2 % des Stickstoffes als NH_3 , 23,8—25,7 % des Kohlenstoffes als Oxalsäure, 37,3—38,8 % des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGWERFF, VAN DORP, *A.* 204, 90). Es entsteht bei dieser Oxydation auch Cinchotenidin (SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 237). Liefert mit HNO_3 dieselben Oxydationsprodukte wie Cinchonin (WEIDEL, *J.* 1875, 772). Verhält sich gegen CrO_3 wie Cinchonin, wird nur schwerer angegriffen und giebt etwas weniger Cinchoninsäure (SKRAUP, *A.* 201, 300). Bei der Reduktion mit Natrium (und Fuselöl) entsteht Tetrahydrocinchonidin. Beim Erhitzen mit etwas Schwefelsäure auf 130° oder mit Glycerin auf 200° geht Cinchonidin in Cinchonin über. Wandelt sich, beim Auflösen in Vitriolöl, in Isocinchonidin um. Wandelt sich, bei 6—8stündigem Erhitzen auf 140° mit Schwefelsäure (1 g Sulfat, 25 cem Säure mit 25 % H_2SO_4) in Homocinchonidin um. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen erst Apocinchonidin und etwas Homocinchonidin und dann Hydrochlorapocinchonidin. Beim Erhitzen mit Kali entsteht eine bräunlichrothe Schmelze, die blau und schliesslich grau wird (LENZ, *Fr.* 25, 32). Liefert, beim Erhitzen mit Kali, Chinolin (LEERS). Brom wirkt substituierend. Beim Behandeln mit PCl_5 entsteht das Chlorid $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, das, bei der Reduktion mit Eisenfeile (+ verd. H_2SO_4), Desoxycinchonidin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2$ liefert.

Nachweis unter dem Mikroskop: BEHRENS, *Fr.* 35, 134.

Verbindung mit Benzol: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6$ (WOOD, BARRET, *J.* 1883, 1348).

Salze: HESSE, *A.* 135, 333; LEERS. Drehungsvermögen der Salze: OUDEMANS, *A.* 182, 56; SCHUSTER, *M.* 14, 589. $\text{Cl} = \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. — $\text{Cl}\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Große Doppelpyramiden. Krystallisirt trimetrisch (FOCK, *J.* 1882, 1109). Krystallisirt, aus Holzgeist, mit 1 Mol. CH_3OH , in trimetrischen Prismen (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 48). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 10° in 33,5 Thln. Wasser und in 325 Thln. Aether; bei 20° in 20,1 Thl. Wasser (H.); bei 17° in 27 Thln. Wasser (LEERS). Es enthalten 100 cem der bei $18,5^\circ$ gesättigten Lösung in Wasser 3,48 g, in Alkohol von 99,75 Vol.-Proc. 25,55 g, in Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 16,21 g Salz (SCHUSTER, *M.* 14, 575). Leicht löslich in CHCl_3 . Aus der Lösung in CHCl_3 scheiden sich, bei längerem Stehen, Prismen einer sehr unbeständigen Verbindung des Salzes mit CHCl_3 ab (HESSE, *A.* 176, 220). Linksdrehend; das Drehungsvermögen schwankt sehr je nach dem Lösungsmittel (HESSE, *A.* 176, 182; *B.* 14, 1891; OUDEMANS; SCHUSTER). — Scheidet sich aus einer concentrirten, ziemlich übersättigten Lösung mit $2\text{H}_2\text{O}$ in langen, asbestartigen Prismen ab (HESSE, *A.* 166, 240). — $\text{Cl}_2\cdot 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Große, monokline Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LEERS). — $\text{Cl}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{HgCl}_2$. Kleine Schuppen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LEERS). — $\text{Cl}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Blassorange gelbes Krystallpulver; etwas löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $(\text{Cl}_2\cdot 2\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine, orangefarbene Prismen (HESSE, *A.* 207, 310). — $\text{Cl}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Gelber, pulvriger Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 100° (H.). — $\text{Cl}\cdot\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 232 bis 234° (Scn.). Es enthalten 100 cem der bei $18,5^\circ$ gesättigten Lösung in Wasser 1,75 g, in absol. Alkohol 18,08, in Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 12,10 g Salz (Scn.). Drehungsvermögen der Lösungen in Wasser, absol. und verd. Alkohol: SCHUSTER. Hält $\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$. Orthorhombische Krystalle (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 45). Krystallisirt, aus Holzgeist, mit 1 Mol. CH_3OH , in trimetrischen Prismen und, aus absol. Alkohol, mit $\frac{1}{3}$ Mol. H_2O und

$\frac{1}{4}$ Mol. C_2H_6O ebenfalls trimetrisch (W.). — $Ci.HJ + H_2O$. Nadeln. Das wasserfreie Salz schmilzt, unter Zersetzung, bei 215–220°. Es enthalten 100 cem der bei 18,5° gesättigten Lösung in Wasser 0,9 g, in absol. Alkohol 8,62 und in Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 11,01 g Salz (SCHUSTER). — Drehungsvermögen der Lösungen in Wasser, absol. und verd. Alkohol: SCHUSTER. Hält $\frac{2}{3} H_2O$. Orthorhombische Krystalle (W.); krystallisirt, aus Holzgeist, mit 1 Mol. $CH_3.OH$, in trimetrischen Prismen. — $Ci.2HJ + H_2O$. Citronengelbe Prismen (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$. B. Bei 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von Cinchonidin mit HJ (spec. Gew. = 1,7) (NEUMANN, M. 13, 651). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 216°, unter Zersetzung. Beim Versetzen des Salzes mit (2 Mol.) alkoholischem NH_3 entsteht eine Fällung des Salzes $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$. Dasselbe schmilzt bei 166°; löst sich sehr schwer in heissem Alkohol und liefert mit (1 Mol.) H_2SO_4 das Salz $C_{19}H_{22}N_2O.HJ.H_2SO_4$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali resultirt β -Cinchonidin und mit $AgNO_3$: γ -Cinchonidin. — $Ci.HNO_3 + H_2O$. Grose Prismen. Löslich bei 10° in 70,5 Thln. Wasser (H.). — $Ci.HNO_3 + H_2O$. Bei 19° lösen 100 cem absol. Alkohol 23,11 g, Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 10,67 g Salz (SCHUSTER). Drehungsvermögen der Lösungen in Wasser, absol. und verd. Alkohol: SCHUSTER.

$Ci_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Dünne Prismen; löst sich bei 10° in 221 Thln. Wasser (HESSE). — $Ci_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Glänzende Prismen; löslich bei 12° in 97,5 Thln. (HESSE), bei 22° in 67 Thln. Wasser (HESSE, B. 14, 45), sehr leicht in heissem Wasser. Bei 20° lösen 100 cem absol. Alkohol 1,00 g und Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 4,00 Salz (Scu.). Krystallisirt aus concentrirten, heissen Lösungen (1 Thl. wasserhaltiges Salz und 25 Thle Wasser) in feinen Nadeln (vgl. Hesse, B. 14, 1892). Das Drehungsvermögen (nach links) schwankt sehr je nach dem Lösungsmittel (H., A. 166, 242; 176, 221; 182, 138; Oudemans; SCHUSTER).

Bestimmung des Cinchonidinsulfats im käuflichen Chininsulfat siehe S. 810 und SCHÄFFER, Fr. 26, 665. Bestimmung auf optischem Wege. Ist das Drehungsvermögen von 2 g des wasserfreien Gemisches in (10 cem Normalsalzsäurehaltigem)

25 cem Wasser = c, so enthält 1 Thl. des (wasserfreien Gemisches) = $\frac{229,03-c}{77,9}$ Theile

Cinchonidinsulfat (HESSE, A. 205, 219).

$Ci.H_2SO_4 + 5H_2O$. Lange, monokline (WYRUBOW, A. ch. [7] 64) Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Drehungsvermögen: HESSE, A. 176, 222. — $Ci.2H_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, A. 182, 138. — $Ci_2.9H_2SO_4.8HJ.J_{24} + 8H_2O$. Lange, rhombische, goldgrüne, messingglänzende Blätter (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 14, 371). — $Ci_2.2H_2SO_4.3HJ.J_6 + 4H_2O$. Lange, dünne, seidenglänzende, rothgelbe Nadeln (J.); — $Ci_2.5H_2SO_4.6HJ.J_{12} + 6H_2O$. Lange, dünne, olivengrüne Nadeln (J.). — $Ci_2.H_2SO_4.HJ.J_4 + H_2O$. Dunkelbraune, stark glänzende Nadeln (J.). — $Ci + H_2SeO_4 + 5H_2O$. Monokline Prismen (WYRUBOW, A. ch. [7] 1, 65). — $Ci_2.9H_2SeO_4.8HJ.J_{24} + 8H_2O$. Gleich dem entsprechenden Sulfat (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 15, 69). — $Ci_2.H_2SeO_4.HJ.J_4 + H_2O$. Rothbraune, glänzende Nadeln (J.). — 1 Thl. Cinchonidinchromat löst sich bei 15° in 250 Thln. Wasser (DE VRIJ, Fr. 27, 112). — $Ci_2.2H_3PO_4 + 12H_2O$. Mikroskopische Säulen (WINCKLER). — $Ci_2.2H_3PO_4.HJ.J_4$. — Dunkelbraune, glänzende Nadeln (JÖRGENSEN). — $Ci_2.2H_3AsO_4.HJ.J_4$. Gleich dem entsprechenden Phosphat (J.).

Acetat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_4O_2 + H_2O$. Kleine Krystallwarzen (HESSE). Giebt bei 100° Wasser und Essigsäure ab. Bei 19° lösen 100 cem Wasser 2,17 g, absol. Alkohol 12,06 g, Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 9,46 g Salz. Drehungsvermögen der Lösungen in Wasser, absol. und verd. Alkohol: SCHUSTER. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Lange, asbestartige Prismen. Löslich bei 10° in 252 Thln. Wasser. Krystallisirt auch wasserfrei in kleinen Prismen (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, A. 176, 222. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4.2HJ.J_4$. Dünne, rothbraune Nadeln (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 15, 76). — Succinat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen (HESSE). — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, ganz unlöslich in Seignettesalzlösung. Löslich bei 10° in 1265 Thln. Wasser (Unterschied und Trennung des Cinchonidins vom Cinchonin) (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6.HJ.J_2$. Dünne, rothbraune Prismen (JÖRGENSEN). — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.2C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Lange Prismen; wird von kochendem Wasser zersetzt unter Abscheidung des neutralen Tartrates (HESSE, A. 145, 241). — Benzoat $C_{19}H_{22}N_2O.C_6H_5O_2$. Kurze Prismen, löslich bei 10° in 340 Thln. Wasser (HESSE). — Phenyl- α - β -dibrompropionsaures Cinchonidin $Ci.C_9H_8Br_2O_2$. Feine Nadeln. Schmelzpt.: 120° (B. 27, 888). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Allozimmtsäuredibromidsalz $C_{19}H_{22}N_2O.C_9H_8Br_2O_2$. Nadeln (LIEBERMANN, B. 27, 2043). — Salicylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_3$. Nadeln, löslich bei 18° in 766 Thln. Wasser (HESSE, A. 205, 203). — Chininsaures Cinchonidin bildet wasserfreie Nadeln und löst sich bei 15° in 93,6 Thln. Wasser und in 3,7 Thln. Alkohol (von 97°₆) (H., A. 205, 202). — Piperonyl-

saures Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O.C_8H_6O_4$. Nadeln; leicht löslich in $CHCl_3$, wenig in kaltem Wasser (H., A. 243, 146).

Cinchonidin und Phenol $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_6H_6O$. D. Durch Auflösen von Phenol und Cinchonidin in starkem Alkohol (HESSE, A. 182, 160). — Glasglänzende, geruchlose Prismen. Verliert leicht Phenol. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.3C_6H_6O$. Glasglänzende Krystalle. Zersetzt sich beim Auflösen in heißem Alkohol (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O).HCl.C_6H_6O + H_2O$. D. Durch Auflösen von salzsaurem Cinchonidin und Phenol in heißem Wasser (HESSE, A. 181, 54). — Krystallkörner. Löslich bei 15° in 46 Thln. Wasser, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und in heißem Wasser. Rechtsdrehend. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. D. Durch Auflösen von Cinchonidinsulfat in heißem Phenolwasser oder durch Versetzen der alkoholischen Lösung von $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.3C_6H_6O$ mit Schwefelsäure (HESSE). — Glasglänzende, geruchlose Prismen. Löslich bei 15° in 425 Thln. Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid schwach dunkelgelb.

Cinchonidin und Chinin. Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_{19}H_{22}N_2O$. Glasglänzende Rhomboëder (HESSE, A. 243, 138). Wird die Verbindung in heißem, verdünntem Alkohol gelöst, so krystallisiren beim Erkalten Rhomboëder $C_{20}H_{24}N_2O_2.7C_{19}H_{22}N_2O$. — Doppelsalze von Cinchonidin und Chinin: H., A. 243, 139.

Methyleinchonidin (CLAUS, BOCK, B. 13, 2191; vgl. HESSE, B. 14, 47). Das Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ bildet sich schon in der Kälte bei 24stündigem Stehen von Cinchonidin mit Alkohol und CH_3J . — Feine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 248° . — Das daraus dargestellte Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_2Cl + H_2O$ bildet feine, seideglänzende Nadeln, Schmelzp.: 158° . — Das freie Methyleinchonidin $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O + H_2O$ gewinnt man aus dem Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ mit Kalilauge (vgl. STAHLSCMIDT, A. 90, 221). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: $75-76^\circ$. Färbt sich am Lichte rasch röthlich. Verbindet sich mit Säuren zu ungemein löslichen Salzen, die syrupartig sind und nur äußerst langsam (über H_2SO_4) zu krystallisiren anfangen. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br + H_2O$. Monokline Krystalle (FOCK, J. 1882, 1109). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.HJ + H_2O$. Monokline (FOCK, J. 1882, 1109; A. 269, 255) Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei $240-242^\circ$ (CLAUS, A. 269, 255).

Dimethyleinchonidinjodid $C_{19}H_{22}N_2O(CH_3J)_2 + 2H_2O$. D. Aus $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ und CH_3J bei 100° (CLAUS, BOCK; CLAUS, A. 269, 256). — Große, bernsteingelbe, trimetrische (FOCK, J. 1882, 1109, A. 269, 256) Prismen. Schwer löslich in absolutem Alkohol und Aether. Giebt mit Kali eine jodfreie, in Aether lösliche Base, die sich als rothes Harz abscheidet.

Methyleinchonidinmethyljodid $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.CH_3J + 2H_2O$. D. Aus $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$ und CH_3J , in der Kälte (CL., B.). — Farblose Krystalle.

Aethyleinchonidin (HOWARD, Soc. 26, 1181). $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl + 3H_2O$. Würfelartige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bräunt sich bei 230° und schmilzt gegen 250° zur dunkelbraunen Masse (CLAUS, WELLER, B. 14, 1922). Linksdrehend. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br + H_2O$. Trimetrische Krystalle (FOCK, J. 1882, 1109). — α -Jodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J + H_2O$. Hellgelbe, monokline (MIERS, A. 269, 257), hemimorphe Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 261° . — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J + IJ + H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 231° unter Zersetzung (SKRAUP, KONEK, M. 15, 46).

Cinchonidinäthylbromid und das daraus dargestellte Aethyleinchonidin geben, bei der Oxydation mit Chromsäure, Cinchoninsäure (CLAUS, WELLER, B. 14, 1923).

CLAUS (B. 11, 1821) hat eine Reihe von Aethylderivaten eines „Homocinchonidins“ beschrieben, das wahrscheinlich Cinchonidin war (HESSE, B. 14, 47). — Das Additionsprodukt $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt unter Bräunung bei 261° und löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, gar nicht in Aether. Es giebt mit Ag_2O eine in Wasser sehr leicht lösliche, kaum krystallisirende, begierig CO_2 anziehende Base. Beim Kochen des Jodids mit Kali entsteht ein isomeres Aethylcinchonidin. Verdünnte Säuren erzeugen einen rothbraunen Niederschlag $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5.J_2$. — $C_{19}H_{21}N_2O.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Niederschlag. — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.HCN$. Zerfließliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 140° (CLAUS, MERCK, B. 16, 2746). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Säuren, selbst CO_2 , scheiden Blausäure ab. Verdünnte Kalilauge spaltet in KCN und freies Aethyleinchonidin.

Aethyleinchonidin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$, durch Kochen des Additionsproduktes mit Kali bereitet, krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die bei $90-91^\circ$ schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Bildet

mit Säuren leicht lösliche, schwer krystallisierende Salze. Verbindet sich mit Aethyljodid zu $C_{19}H_{21}(C_2H_5)_2N_2O.C_2H_5J$, einer in langen, seidglänzenden Nadeln krystallisierenden Verbindung, die bei 236° unter Zersetzung schmilzt. — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)_2N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Blättchen.

Cinchonidinhydrojodidjodäthylat $HJ.C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100° , von Cinchonidinhydrojodid mit (2 Thln.) Alkohol und (etwas über 1 Mol.) C_2H_5J (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 44). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 243° . Liefert, mit NH_3 , β -Cinchonidinjodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$, das (aus verd. Alkohol) in gelben Nadelchen krystallisiert, bei 175° unter Zersetzung schmilzt und sich schwer in Alkohol oder Wasser löst und alkalisch reagiert.

Diäthyleinchonidin. Das Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.(C_2H_5J)_2$ entsteht beim Erhitzen von Cinchonidin mit C_2H_5J (CLAUS). — Goldgelbe Krystalle. Krystallisiert rhombisch; krystallisiert auch mit $2H_2O$ rhombisch, aber mit anderem Axenverhältniss (Fock, *J.* 1882, 1109; *A.* 269, 259). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 255° . Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, gar nicht in Aether. Verliert, durch Ag_2O oder bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, alles Jod.

Cinchonidinmethyläthyljodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.C_2H_5J$. Monokline (Fock, *J.* 1882, 1109; *A.* 269, 258), gelbe Tafeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 255° (CL.). — Die Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.CH_3J + 2H_2O$ krystallisiert in trimetrischen (Fock) Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei, unter Zersetzung, bei 243 – 245° ; die wasserhaltige Substanz schmilzt unzersetzt bei 140° (CLAUS).

Isoamyleinchonidin $C_{24}H_{33}N_2O = C_{19}H_{21}(C_5H_9)_2N_2O$. Isoamylbromid wirkt erst oberhalb 150° , am besten bei 210° , auf Cinchonidin ein. Es bildet sich bromwasserstoffsäures Isoamyleinchonidin, aus welchem, durch NH_3 , freies Isoamyleinchonidin abgeschieden wird (CLAUS, WELLER, *B.* 14, 1922). — Braunes Harz, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. — $C_{24}H_{33}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (bei 140°). Gelber Niederschlag. — Das bromwasserstoffsäure Salz ist ein Harz.

Cinchonidinchlorbenzylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_6H_5.CH_2Cl + H_2O$. Glänzende Oktaëder (aus Wasser). Schmilzt, unter Aufblähen, bei 198° (CLAUS, *A.* 269, 250). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. $KMnO_4$ erzeugt, in saurer Lösung, bei 0° Benzylendioxyechinotenidin $C_{25}H_{26}N_2O_6$. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl.HCl.HgCl_2$. Niederschlag; glänzende Nadelchen (aus Alkohol). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Benzyleinchonidin $C_{26}H_{28}N_2O = C_{19}H_{21}N_2O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5 g Cinchonidinchlorbenzylat mit 25 g KOH, gelöst in 500 g Wasser (CLAUS, *A.* 269, 252). — Oel. — $C_{26}H_{28}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Hochgelber, krystallinischer Niederschlag.

Benzylendioxyechinotenidin $C_{25}H_{26}N_2O_6 = C_{18}H_{19}N_2O_6.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation einer mit H_2SO_4 (von 1%) versetzten Lösung von Cinchonidinchlorbenzylat mit $KMnO_4$ bei 0° (CLAUS, *A.* 269, 247). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 248° . Sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w. — $C_{25}H_{26}N_2O_6.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetyleinchonidin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Spröde Masse. Schmelzp.: 42° . Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. In Alkohol von 97° und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = -66,6^\circ$ (HESSE, *A.* 205, 319). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in orangerothe Warzen umwandelt. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Dibromeinchonidin $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$. *B.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch von Cinchonidin und CS_2 entsteht das bromwasserstoffsäure Salz des Dibromcinchonidins (SKALWEIT, *A.* 172, 103). — Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Dioxyechinotenidin. — $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.2HBr$. Lange Nadeln; leicht löslich in Alkohol.

Dioxyechinotenidin $C_{19}H_{22}N_2O_8$. *D.* Durch längeres Kochen von Dibromcinchonidin mit alkoholischem Kali (SKALWEIT). — Krystalle. — $C_{19}H_{22}N_2O_8.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, feine Körnchen; unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O_8)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. — $C_{19}H_{22}N_2O_8.H_2SO_4$.

Cinchonidinchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem Cinchonidin mit PCl_5 (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1986). $C_{19}H_{22}N_2O + PCl_5 = C_{19}H_{21}ClN_2 + POCl_3 + HCl$. — *D.* Wie bei Cinchoninchlorid S. 336. — Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 108 – 109° . Verbindet sich mit HCl . Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$.

Desoxyechinotenidin $C_{19}H_{23}N_2 = C_9H_6N.C_{10}H_{16}N$. *B.* Bei der Reduktion des aus Cinchonidin und PCl_5 dargestellten Chlorids $C_{19}H_{21}ClN$ mit Eisenfeile (+ verd. H_2SO_4)

(KÖNIG, *B.* 29, 373). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 61°. Linksdrehend. — $C_{19}H_{22}N_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Schwer löslich in Wasser.

Cinchonidinsulfonsäure $C_{19}H_{22}N_2SO_4$. *B.* Aus Cinchonidintetrasulfat und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (HESSE, *A.* 267, 142). — Kleine Nadeln. Schmilzt (wasserfrei) bei 225°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. Linksdrehend. — $(C_{19}H_{22}N_2SO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln.

Isoinchonidinsulfonsäure $C_{19}H_{22}N_2SO_4$. *B.* Aus Cinchonidin und rauch. Schwefelsäure (HESSE, *A.* 267, 140). — Rechtsdrehend. — $C_{19}H_{22}N_2SO_4.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Gelber, flockiger Niederschlag.

β -Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 11 g Hydrojodcinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$ (dargestellt aus Cinchonidintrihydrojodid $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$ und NH_3) mit 22 g KOH und 200 g Alkohol (von 97%) (NEUMANN, *M.* 13, 655). — Mikroskopische Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 244°. Unlöslich in Aether. Linksdrehend. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbrother, krystallinischer Niederschlag. = $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$. Entsteht, bei zweistündigem Kochen von β -Cinchonidin mit HJ (spec. Gew. = 1,7). Schmilzt bei 216°, unter Zersetzung. Identisch mit dem Salze $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$ aus Cinchonidin (?). — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 118°. — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_4H_6O_6$. Mikroskopische Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 218°. Schwer löslich in kochendem Wasser. — Das Pikrat schmilzt bei 204°.

γ -Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Cinchonidintrihydrojodid mit $AgNO_3$, gelöst in Wasser (NEUMANN, *M.* 13, 659). — Schmelzp.: 238°. Linksdrehend. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl.PtCl_4$. Warzen. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Pulver. — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_4H_6O_6$.

Isoinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Cinchonidinsulfat in 10 Thl. Vitriolöl (HESSE, *A.* 243, 149). — Blättchen. Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether.

Apocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei 6–10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Cinchonidin oder Homocinchonidin mit 6 Thl. Salzsäure (spec. Gew. = 1,105) auf 140 bis 150° (HESSE, *A.* 205, 327). — Kleine, glänzende Blättchen (aus heißem, starkem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 225°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, verdünntem Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Aether. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 0,8$ ist $[\alpha]_D = -129,2^\circ$. Die Lösungen schmecken stark bitter; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. — $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, der mit der Zeit krystallinisch wird; sehr schwer löslich in Wasser. — Das Tartrat ist in Wasser leicht löslich.

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Linksdrehend; in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = -61,8^\circ$ (HESSE, *A.* 205, 338). — $C_{21}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber Niederschlag. — $C_{21}H_{24}N_2O_2(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

Hydrochlorapocinchonidin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von Apocinchonidin mit bei -17° gesättigter Salzsäure auf 140–150° (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 253; HESSE, *A.* 205, 346). — *D.* Der Röhreninhalt wird concentrirt, die ausgeschiedenen Krystalle in heißer, verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und dann alkoholisches Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagirt. Beim Verjagen des Alkohols krystallisirt dann freies Hydrochlorapocinchonidin. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Linksdrehend. Das saure Sulfat krystallisirt in Nadeln und löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser (Unterschied vom amorphen Apocinchonidinsulfat). — $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot 2HCl$. Krystalle. — $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot 2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag (H.).

Acetylderivat $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 = C_{19}H_{23}(C_2H_3O)ClN_2O$. Prismen (aus Aether) (HESSE, *A.* 205, 353). Schmelzp.: 150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von alkoholischem Kali sehr leicht verseift. Linksdrehend. — $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 \cdot 2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Tetrahydrocinchonidin $C_{19}H_{26}N_2O$. *B.* Aus 10 g Cinchonidin, gelöst in 300 g siedendem Fuselöl, und 30 g Natrium, wie beim Tetrahydrocinchonin (KONEK, *B.* 29, 802). — Gelbes Oel. Löslich in Aether.

Nitrosoderivat $C_{19}H_{25}N_3O_2 = C_{19}H_{25}N_2(NO)O$. *B.* Das Nitrit fällt aus beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Tetrahydrocinchonidin mit der wässrigen Lösung von 2 Mol. $NaNO_2$ und verd. H_2SO_4 (KONEK, *B.* 29, 803). — $C_{19}H_{25}N_3O_2.HNO_2$. Gelbe, glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt, bei 192–193°, unter Zersetzung.

8. Homocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ (HESSE, A. 205, 203). 17. Findet sich in sehr kleiner Menge, neben Cinchonidin, in vielen Chinarinden, namentlich in *Cinchona rosulenta* und in einigen Carthagenarinden. Am meisten in einigen rothen, südamerikanischen Rinden (HESSE, B. 14, 1891). — *B.* Entsteht, neben Apocinchonidin, bei sechsständigem Erhitzen von Cinchonidin mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,105) auf 140° (HESSE, A. 205, 327; 258, 142). Bei 6–8ständigem Erhitzen auf 140° von 1 g Cinchonidinsulfat mit 8 cem Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 , 3 Thle. H_2O) (HESSE, A. 243, 148; 258, 141). — *D.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Chininsulfates und Cinchonidinsulfates. Das (käufliche) neutrale Cinchonidinsulfat wird in 25 Thln. heissem Wasser gelöst und die Lösung abfiltrirt, sobald die Temperatur auf 35° gesunken ist. Das Filtrat scheidet, beim völligen Erkalten, ein Salz ab, das man in 20 Thln. heissem Wasser löst. Ist die Lösung auf 35° erkaltet, so filtrirt man und erhält nun, bei weiterem Erkalten, Homocinchonidinsulfat, das man in gleicher Weise noch einige Male behandelt, bis beim ersten Erkalten keine glänzende Prismen von Cinchonidinsulfat mehr, sondern mattweiße Nadeln auftreten. — Derbe, kurze Prismen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: $207,6^\circ$ (H., A. 258, 140). Löslich bei 13° in 20,5 Thln. Alkohol (von 97 $\frac{0}{10}$); bei 15° in 216 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ (H.; vgl. SKRAUP, A. 199, 365). Die alkoholische Lösung reagirt basisch. Linksdrehend; in Alkohol (von 97 $\frac{0}{10}$) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = -107,3^\circ$. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3 , keine Färbung. Wandelt sich, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° , in Apocinchonidin und dann in Hydrochlorapocinchonidin um. Bei wiederholtem Umkrystallisiren von Homocinchonidinsulfat aus verd. H_2SO_4 entsteht Cinchonidinsulfat. Mit $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure und Cinchonidin.

Nachweis unter dem Mikroskop: BEHRENS, *Fv.* 35, 134.

$C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$. Rhombische Oktaëder. Scheidet sich, aus konc. Lösungen, mit $2H_2O$ in Nadeln ab. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -138,0^\circ$ (HESSE, B. 14, 1891). — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbenes Krystallpulver. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, orangefarbene Prismen (HESSE, A. 207, 310). — $C_{19}H_{22}N_2O.HNO_3 + H_2O$. Krystallkörner. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2S_2O_8 + 2H_2O$. Lange Nadeln; löslich bei 13° in 199 Thln. Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Scheidet sich, aus heissem Wasser, meist als eine käsig oder gallertartige Masse dünner Nadeln aus. Aus einer Lösung in 50 Thln. heissem Wasser krystallisirt es in zarten Nadeln. Bildet auch mattweiße Prismen (vgl. HESSE, B. 14, 1892). Löslich bei 22° in 69 Thln. Wasser (HESSE, B. 14, 46). Linksdrehend; für die Lösung von 2 g in 25 cem Wasser (20 cem Normalsalzsäure haltend) ist $[\alpha]_D = -137,96^\circ$. Verwittert sehr rasch. Quillt in $CHCl_3$ gallertförmig auf, unter Bildung einer Verbindung von wasserfreiem Sulfat und $CHCl_3$.

Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 10° in 1330 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{19}H_{22}N_2O.CNSH$ Prismen. — Chinarsaures Salz $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_2O_6$. Nadeln; löslich bei 15° in 90 Thln. Wasser und in 3,7 Thln. Alkohol (von 97 $\frac{0}{10}$). — Piperonylsaures Salz $C_{19}H_{22}N_2O.C_8H_6O_4$. Lange, seidenglänzende Nadeln (HESSE, A. 243, 147). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$. — Phenolsulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylhomocinchonidin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Gleicht ganz dem Acetylcinchonidin. In Alkohol von 97 $\frac{0}{10}$ und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = -34^\circ$ (HESSE, A. 205, 320). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegeber, amorpher Niederschlag, der sich allmählich in dunkelorangefarbene Krystalle umwandelt. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Cinchotenidin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. *B.* Entsteht, neben Ameisensäure, bei der Oxydation von Homocinchonidin (SKRAUP, VORTMANN, A. 197, 235) oder Cinchonidin (HESSE, B. 14, 1892) mit $KMnO_4$. — *D.* Wie bei Cinchotenin (S. 840). — Fadenförmige Krystalle (aus absolutem Alkohol); monokline Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 256° (kor.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich gut in heissem; löslich in 600 Thln. siedendem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Erden; wird, aus der Lösung in Kali oder Baryt, durch CO_2 gefällt. Verhält sich gegen Silber-, Kupfer- und Bleisalze wie Cinchotenin. Die Lösungen in verd. Schwefel- oder Salpetersäure fluoresciren nicht. Linksdrehend; in salzsaurer Lösung ist $[\alpha]_D = -201,4^\circ$ (HESSE). Liefert, bei der Oxydation durch CrO_3 (und verd. H_2SO_4), Cinchoninsäure und Cincholoiponsäure (SCHNIEDERSCHITZ, M. 10, 54). $C_{18}H_{20}N_2O_3 + O_3 = C_{10}H_7NO_2 + C_8H_{13}NO_4$. — $(C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, rhombische Tafeln (aus verdünnter Salzsäure). — $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt sehr schwer in kleinen Prismen. Außerst löslich in Wasser.

9. **Aricin** $C_{23}H_{26}N_2O_4$ (HESSE, A. 185, 320). *V.* Neben Cusconin in der Cuscorinde (vgl. PELLETIER, CORRIOL, *Berz. Jahrb.* 9, 222; 13, 265; MANZINI, *Berz. Jahrb.* 24, 403). — *D.* Man zieht die zerkleinerte Rinde mit Alkohol aus, übersättigt das alkoholische Extrakt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherschicht wird mit starker Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung mit NH_3 neutralisirt. Es scheidet sich Arcinacetat aus, das Filtrat giebt mit Ammoniumsulfat einen Niederschlag von Cusconinsulfat (H.). Darstellung nach MOISSAN und LANDRIN: *Bl.* [3] 4, 258. — Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 188° . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$; löslich bei 18° in 20 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) und in 235 Thln. Alkohol (von 80%). Die alkoholische Lösung reagirt kaum alkalisch; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Wird von concentrirter Salpetersäure dunkelgrün gefärbt und löst sich mit grünlichgelber Farbe. Wird von concentrirter Salpetersäure dunkelgrün gefärbt und löst sich mit grünlichgelber Farbe. Ist in alkoholischer oder ätherischer Lösung linksdrehend, in salzsaurer inaktiv. Für die Lösung in Aether (spec. Gew. = 0,72) ist $[\alpha]_D = -94,7^\circ$ (H.); für die alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -53^\circ 18'$ (M., L.). Schmeckt nicht bitter. Charakteristisch für Aricin sind die Eigenschaften des Dioxalates und Acetates.

Ar = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Ar.HCl + $2H_2O$. Zarte Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol und $CHCl_3$. Lauwarmes Wasser scheidet aus dem Salz amorphes Aricin ab. — (Ar.HCl) $_2$.PtCl $_4$ + $5H_2O$. Orangefarbener, amorpher Niederschlag. — Ar.HJ. Zarte Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Jodkaliumlösung. — Ar.HNO $_3$. Zarte Prismen, fast unlöslich in kalter, verdünnter Salpetersäure, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Ar.H $_2$ SO $_4$. Gallertartige Masse aus zarten Nadeln bestehend; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Ar.H $_2$ SO $_4$. Kleine Prismen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetat $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2H_4O_2 + 3H_2O$. Kleine Krystallkörner; äußerst schwer löslich in kaltem Wasser. — Dioxalat $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der sich später in Rhomboëder umwandelt. Löst sich bei 18° in 2025 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CNSH$. Kleine Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Salicylat $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_6H_6O_3 + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Salzsaures Aricin verbindet sich mit Phenol.

10. **Cusconin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2H_2O$. *V.* Siehe Aricin (HESSE, A. 185, 301). — *D.* Das Cusconinsulfat wird auf Tüchern gesammelt, mit NH_3 zerlegt und die freie Base wiederholt aus Aether umkrystallirt. — Mattglänzende Blättchen (aus Aether). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 110° . Fast unlöslich in Wasser; löslich bei 18° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72), leichter in Alkohol und Aceton, sehr leicht in $CHCl_3$; sehr schwer in Benzol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung reagirt sehr schwach alkalisch. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Linksdrehend; in salzsaurer Lösung stärker als in alkoholischer. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = -54,3^\circ$. Wird von concentrirter Salpetersäure dunkelgrün gefärbt und löst sich darin mit grünlichgelber Farbe. Die Salze des Cusconins reagiren meist sauer und scheiden sich häufig als Gallerten ab, besonders gilt dies für das charakteristische Sulfat. Isomer mit Cuscusconin.

Cu = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Das salsaurer Salz ist ein gallertartiger Niederschlag. — Cu.HCl.HgCl $_2$ + $2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — (Cu.HCl) $_2$.PtCl $_4$ + $5H_2O$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag. — Cu $_2$.H $_2$ SO $_4$ (bei 100°). Gallerte, die zu einer gelben, hornartigen Masse austrocknet. Leicht löslich in starkem Alkohol; beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft scheidet sich das Salz in blättrig-krystallinischen, dann in gallertartigen Massen ab. — Rhodanid $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CNSH + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag.

11. **Cuscconidin**. *V.* In der Cuscorinde (HESSE, B. 10, 2162; A. 200, 303). Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Cusconinsulfates und wird daraus durch NH_3 gefällt (HESSE, A. 185, 301). — Blassgelbe, amorphe Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind amorph.

12. **Cuscamin**. *V.* In der Rinde von *Cinchona pubescens* Vahl. (HESSE, A. 200, 304). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung des Aricins, entfernt das Aricin durch Essigsäure und fällt dann mit sehr wenig Salpetersäure, in der Kälte. Der nach 24 Stunden gesammelte Niederschlag wird mit Natron zerlegt, die freien Alkaloïde in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand in wenig kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Cuscamin, während Cuscamidin gelöst bleibt. — Platte Prismen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 218° . Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, mäÙig in kaltem Alkohol. — Das salzsaure Salz ist eine Gallerte, das Sulfat und Oxalat krystallisiren.

13. Cuscaminid. *V.* und *D.* Siehe Cuscamin (HESSE). — Gleich sehr dem Cusconidin. Ist vielleicht ein Umwandlungsprodukt des Cuscamins.

14. Chinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$ (HESSE, *A.* 207, 288). *V.* In der Rinde von *Cinchona succirubra* (HESSE, *A.* 166, 266) von Britisch-Indien und Java; in der Rinde von *C. officinalis*, *C. Calisaya* u. s. w.; besonders reich ist die Rinde von *C. Calisaya* var. *Ledgeriana* (HESSE); in vielen südamerikanischen Rinden (HESSE, *B.* 10, 2157). In der Chinarinde von Sikkhim (DE VRIJ, *J.* 1874, 874). — *D.* Die aus den Rinden ausgezogenen Basen werden an H_2SO_4 gebunden, die mit NH_3 neutralisirte Lösung mit Seignettesalz gefällt und das Filtrat davon mit Natron. Dem Niederschlage der freien Basen wird, durch Aether, das Chinamin entzogen (HESSE, *A.* 166, 266). Man reinigt es durch Lösen in absolutem Aether, Umkrystallisiren aus starkem Alkohol und Binden an Salpetersäure (OUDEMANS, *A.* 197, 50). — Oder man löst die Basen in Essigsäure und versetzt die neutralisirte, warme Lösung mit Rhodankaliumlösung, bis nach dem Erkalten der Lösung in derselben kein Cinchonin mehr nachzuweisen ist. Die filtrirte Lösung wird dann mit Natron gefällt und der Niederschlag in der kleinsten Menge Alkohol (von 80%) kochend gelöst. Das beim Erkalten auskrystallisirende Chinamin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Lange Prismen (aus kochendem, verdünntem Alkohol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 172° . Löst sich bei 16° in 1516 Thln. Wasser; bei 20° in 105 Thln. Alkohol (von 80%); bei 20° in 32 Thln., bei 15° in 55 Thln. (H.) und bei 16° in 48,5 Thln. reinen Aethers (O.). Sehr leicht löslich in starkem Alkohol und in siedendem Aether, leicht in kochendem Benzol und Ligroin. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +104,5^\circ$ (H.); für die Lösung in $CHCl_3$ und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +93,5^\circ$ (H.; O.). Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Wird von Oxydationsmitteln lebhaft angegriffen. Das salzsaure Salz giebt mit $AuCl_3$ einen gelblichweissen, amorphem Niederschlag, der sich bald purpurroth färbt und Gold abscheidet; gleichzeitig färbt sich die Lösung roth. Wird von $PtCl_4$ nur in ganz concentrirter Lösung gefällt; der Niederschlag zersetzt sich leicht. Beim Kochen mit Alkohol und Aethyljodid entsteht ein Amorphes Additionsprodukt, das, bei anhaltendem Behandeln mit kochendem Wasser, jodwasserstoffsäures Chinamin abspaltet. Liefert, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Acetylapochinamin. Wandelt sich, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, in Chinamidin um; erhitzt man das trockne Sulfat auf 100° , so entsteht Chinamin und bei 120 – 130° Protochinamin. Beim Kochen mit konc. Salzsäure wird Apochinamin gebildet und beim Erhitzen mit höchst concentrirter Salzsäure auf 140° eine kautschukähnliche, unlösliche Masse, aber kein CH_3Cl . Verbindet sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163).

Reaktion auf Chinamin. Man schreibt mit einer viel überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Chinaminlösung auf Papier und setzt dieses den Dämpfen von ClO_2 aus. Die Schriftzüge färben sich olivenfarbig und beim Aussetzen an die Luft azur- bis schwarzblau; auf Zusatz von Wasser werden sie rosaroth (OUDEMANS).

Salze: HESSE, *A.* 207, 290. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$. Derbe Prismen, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ (H.). Blassgelber Niederschlag. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in reinem Wasser, aber nach dem Trocknen nur sehr schwer. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HClO_3$. Rhombische Krystalle. Löst sich bei 16° in 137 Thln. Wasser, viel leichter in Alkohol (O.). — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HBr + H_2O$ Prismen. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ$. Krystalle. Löst sich bei 16° in 71 Thln. Wasser (O.); bei 15° in 79 Thln. (H., *A.* 199, 335). — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HNO_3$. Monokline Krystalle; löst sich bei 15° in 16,53 Thln. Wasser (O.). — Das Oxalat krystallisirt nicht und ist in Wasser sehr leicht löslich (OUDEMANS, *A.* 209, 42).

Chinamidin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Chinamin mit Salzsäure in der Kälte, rascher beim Erhitzen mit (4 Mol.) Salzsäure (von 13%), Essigsäure oder mit Weinsäure auf 130° ; bei längerem Kochen von Chinamin mit 1procentiger Schwefelsäure (HESSE, *A.* 207, 299). — *D.* Man erhitzt zwei Stunden lang 4 g Chinamin mit 2 g Weinsäure und 18 g Wasser auf 130° . Die noch warme Lösung fällt man mit $NaCl$, zerlegt den Niederschlag mit Natron und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um. — Warzen. Schmelzpt.: 93° . Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in $CHCl_3$ und Aether. Reagirt stark basisch und wird, aus saurer Lösung, nur durch Natron völlig ausgefällt, nicht aber durch NH_3 oder Soda. Schwach rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +4,5^\circ$. Die salzsaure Lösung giebt mit $AuCl_3$ eine eben solche purpurrothe Fällung wie Chinamin, wird aber von concentrirter Salzsäure nicht in Apochinamin umgewandelt. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$. Derbe Prismen; leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Kochsalzlösung. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 6H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, wenig löslich in

Wasser, leicht in Säuren. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 11Br + H_2O$. Derbe Prismen. — Oxalat ($C_{19}H_{24}N_2O_2$) $_2 \cdot C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Rhombische Blättchen, aus kochendem Wasser, worin das Salz ziemlich leicht löslich ist.

Chinamiein $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chinamin mit verdünnten Mineralsäuren oder mit organischen Säuren (Essigsäure, Weinsäure) auf 130° (HESSE, A. 207, 303). — *D.* Man löst gleiche Moleküle Chinamin und H_2SO_4 in Alkohol, verdunstet bei 60 bis 80° und erhitzt den Rückstand einige Stunden auf 100°. Wird, durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit $NaHCO_3$, von etwa beigemengtem Chinamidin befreit. — Scheidet sich, aus der Lösung in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, amorph ab. Wird, durch Fällung, in Flocken erhalten, die bald krystallinisch werden und dann bei 109° schmelzen. Die amorphe Base schmilzt um einige Grade niedriger. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ ist $[\alpha_D] = +38,1^\circ$. Kräftige Base. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber Niederschlag.

Protochinamiein $C_{17}H_{20}N_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von festem Chinaminsulfat $C_{17}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$ auf 120–130° entsteht in Wasser unlösliches Protochinaminsulfat (HESSE, A. 207, 305). Das Salz wird durch Baryumacetat zerlegt. — Die freie Base wird in hellbraunen, amorphen Flocken gefällt. — $(C_{17}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Brauner, flockiger Niederschlag.

Apochinamin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei drei Minuten langem Kochen von 1 Thl. Chinamin oder Chinamiein mit 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) oder mit 10 Thln. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 , 3 Vol. H_2O) (HESSE, A. 207, 294). — Blättchen oder flache, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und ist inaktiv; die salzsaure Lösung ist linksdrehend. Wird aus den Lösungen, durch Alkalien, in Flocken gefällt, welche bald krystallinisch werden. Schwache Base; die Salze reagiren sauer. — $Ap = C_{19}H_{22}N_2O$. — $Ap \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Scheidet sich, aus alkoholischen Lösungen, in Körnern ab. — $(Ap \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. — $Ap \cdot HNO_3$. Derbe Krystallkörner, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$. Kurze, dicke Prismen oder Körner, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem. — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_6 + xH_2O$. Sternförmig gruppirte Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Acetapochinamin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Apochinamin mit Essigsäureanhydrid auf 60–80° (HESSE). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in verdünnten Säuren. Wird, aus sauren Lösungen, durch Alkalien harzig gefällt. Wird von alkoholischem Kali rasch verseift. — $(C_{21}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Orange gelber, amorpher Niederschlag.

15. **Hydrocinchonidin, Cinchamidin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *V.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Homocinchonidinsulfates (HESSE, A. 214, I; vgl. FOUSS, BÖHRINGER, B. 14, 1270; 15, 520). Die Lauge wird mit NH_3 gefällt, der Niederschlag wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, dann in überschüssiger Salzsäure gelöst und fraktionirt mit Dinatriumtartrat gefällt. Die letzten Niederschläge halten das Cinchamidin, das man in schwefelsaurer Lösung mit $KMnO_4$ behandelt, um eine Beimengung zu zerstören (HESSE). Oder: man stellt aus dem Tartrat das salzsaure Salz dar, zerlegt dieses durch NH_3 und kocht die freie Base wiederholt mit kleinen Mengen $CHCl_3$ aus, welche Hydrocinchonidin ungelöst hinterlassen. — Sechseckige Blättchen oder platte Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 229–230°. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether; in Alkohol viel schwerer löslich als Cinchonidin und Homocinchonidin. Sehr wenig löslich in kochendem Chloroform. Entfärbt, in schwefelsaurer Lösung, Kaliumpermanganat erst nach einiger Zeit. Unlöslich in Natronlauge und Barytwasser. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ und $t = 15^\circ$ ist $[\alpha_D] = -98,4^\circ$. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Giebt mit Chlor und NH_3 nicht die Chininreaktion. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4 , Cinchoninsäure. Wird beim Erhitzen mit 8–10 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 160° nicht angegriffen. Starke Base; neutralisirt die Säuren vollständig. Die Salze schmecken äußerst bitter.

Salze: HESSE. — $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$. Kurze, sechseckige Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und besonders in Alkohol. — $(C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orange-farbene, sechseckige Blättchen. — $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot H_2S_2O_8 + H_2O$. Nadeln. Löslich bei 10° in 117 Thln. Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$. Glänzende, platte Prismen. Ziemlich

schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$. Nadeln. Löslich bei 10° in 57 Thln. Wasser, leicht in Alkohol. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Kleine, glänzende Nadeln. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_6$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Seignettesalzlösung. — Chinat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_7H_{12}O_6$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. — Rhodanid $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCN$. Krystallinischer Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Phenolsulfat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot SO_3 \cdot C_6H_6O + 5H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Amorphes Hydrocinchonidin. *B.* Das Sulfat entsteht beim Schmelzen von Hydrocinchonidinsulfat (Hesse). — Amorph. Schmilzt unter 100° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Natronlauge. Reagirt basisch. — $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher, flockiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Das neutrale Oxalat ist amorph und leicht löslich in Wasser und $CHCl_3$.

Acetylhydrocinchonidin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{23}(C_2H_3O)N_2O$. *D.* Aus Hydrocinchonidin und Essigsäureanhydrid bei $60-80^\circ$ (Hesse). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 42° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Säuren. Die alkoholische Lösung reagirt basisch. — Die Salze sind amorph und in Wasser leicht löslich. — $C_{21}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Erbgelber, flockiger, amorpher Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser.

16. **Cinchotin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *V.* In den Chinarinden; begleitet das Cinchoninsulfat (SKRAUP, *A.* 197, 362). Wurde zuerst von CAVENTOU und WILLM (*A. Spl.* 7, 248) beobachtet und für ein Oxydationsprodukt des Cinchonins (durch $KMnO_4$) gehalten (vgl. BÖHRINGER, FORST, *B.* 14, 1266; *B.* 15, 520; HESSE, *A.* 166, 256). — *D.* Man behandelt eine verdünnte Lösung von rohem Cinchoninsulfat, in der Kälte, mit Chamäleonlösung. Hierbei wird das Cinchonin oxydirt, während das Cinchotin unverändert bleibt. Vom Cinchonin trennt man es durch Darstellung des Disulfates; Cinchonindisulfat ist in Alkohol weniger löslich als Cinchotiusulfat (*B., F., B.* 15, 520). Zur Trennung vom Cinchonin werden die Hydrochloride in wenig conc. HCl gelöst und mit wenig überschüssigem KJ versetzt, wobei sich nur jodwasserstoffsäures Cinchotin ausscheidet (*PUM, M.* 16, 68). — Feine Prismen und Schüppchen. Schmelzp.: 268° (*W., C.*); kor. $277,3^\circ$ (SKRAUP, *A.* 197, 369). Löst sich bei 16° in 1360 Thln. Wasser; bei 20° in 534 Thln. Aether (Hesse); 11 Alkohol (von 90%) löst bei 15° 7,25 g (*W., C.*) Rechtsdrehend. Giebt, mit Chomsäuregemisch, Cincholoipon und Cinchonsäure. Durch Behandeln mit PCl_5 und dann mit alkoholischem Kali entsteht Dihydrocinchen. Wird, in der Kälte, von $KMnO_4$ nur sehr langsam angegriffen. Wird, beim Kochen mit HJ (spec. Gew. = 1,7), nicht verändert.

Salze: FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 436, 1266. — $Ca = C_{19}H_{24}N_2O$. — $Ca \cdot HCl + 2H_2O$. Feine Nadelchen. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 10° in 47,2 Thln. Wasser. — $Ca \cdot 2HCl$. Krystalle. Schwer löslich in Weingeist, sehr leicht in Wasser. Molek.-Brechungsvermögen = 105,5° (MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1076). — $Ca \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orangerothe Krystallkörner (SKRAUP). — $Ca \cdot HBr + 2H_2O$. — $Ca \cdot 2HBr$. Nadel förmige Prismen. — $Ca \cdot HJ + H_2O$. Nadeln. — $Ca \cdot 2HJ$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei $260-262^\circ$ unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. — $Ca \cdot HNO_3 + H_2O$. Scheidet sich als Oel ab, das allmählich zu Krystalltafeln erstarrt. — $Ca \cdot H_2SO_4 + 12H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Tafelförmige, hexagonale Prismen (aus Alkohol). 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 13° in 30,5 Thln. Wasser. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$ (*F., B.*). Krystalldrusen. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 10° in 86 Thln. Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadel förmige Prismen, in Wasser leicht löslich. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 16° in 56,8 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Nadeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 16° in 78 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{19}H_{24}N_2O \cdot CNSH$. Lange Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in konzentrierter Rhodankaliumlösung. — Benzoat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_6H_5O_2$. Kleine Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Jodmethylat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$. Krystalle. Wird von kalter Kalilauge nicht zerlegt (*F. B.*).

Cinchotinchlorid $C_{19}H_{23}ClN_2$. *B.* Man trägt allmählich (1 Thl.) bei 110° getrocknetes, salzsaures Cinchotin, gelöst in (100 Thln.) $CHCl_3$, in (1,3 Thle.) gepulvertes PCl_5 , übergossen mit $CHCl_3$, ein, erhitzt und lässt einige Zeit stehen (KÖNIGS, HÖRMAN, *B.* 27, 2291). — Krystalle (aus Aether). Schmilzt gegen $85-87^\circ$. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Dihydrocinchen $C_{19}H_{22}N_2$.

17. **Hydrocinchonin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *V.* In der China cuprea (Hesse, *B.* 15, 855). — Schmelzp.: 256° . — $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 21H_2O$. Gelbes, amorphes Pulver.

18. **Conchinamin** $C_{19}H_{24}N_2O_3$. *V.* Begleitet das Chinamin in den Rinden von *Cinchona succirubra* und *C. rosulenta* (HESSE, A. 209, 62; Oudemans, A. 209, 38). — *D.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Chinamins wird verdampft, der Rückstand mit Ligroin ausgekocht und die erkaltete und filtrirte Ligroinlösung mit verdünnter Essigsäure behandelt. Die saure Lösung übersättigt man mit verdünnter Natronlauge, löst den mit lauwarmem Wasser gewaschenen Niederschlag in heissem Alkohol und sättigt die Lösung mit Salpetersäure (gleiche Volume Säure und Wasser). Das nach einigen Tagen auskrystallisirte Conchinaminnitrat krystallisirt man aus kochendem Wasser um, löst es in heissem Alkohol (von 60%) und fällt mit NH_3 (HESSE). Nach Oudemans bindet man das Gemenge von Chinamin und Conchinamin an Oxalsäure. Das Conchinaminsalz ist bedeutend schwerer löslich als das Chinaminsalz. — Trikline Krystalle (aus Weingeist von 80%). Schmelzpt.: 121° (H.), 123° (O.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in starkem Weingeist und $CHCl_3$. 100 Thle. Weingeist (von 91%) lösen bei 19° 13,5 Thle.; 100 Thle. (von 41%) lösen bei 18° 0,38 Thle. (O.). 100 Thle. Aether lösen bei 15° 13,5 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 18° 24,4 Thle.; 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 6,05 Thle. Conchinamin (O.). Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol von 97% bei 15° und $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +204,6^\circ$ (H.). Das Drehungsvermögen schwankt je nach dem angewandten Lösungsmittel von $178-205^\circ$ (O.). Verhält sich gegen $PtCl_4$, $AuCl_3$, Salpeterschwefel säure wie Chinamin.

Salze: HESSE; Oudemans. — $Co = C_{19}H_{24}N_2O_3$. — $Co.HCl$. Oktaëdrische Krystalle; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (H.). Ist amorph (O.). — $Co.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (H.). Hält $3H_2O$ (O.). — $Co.HClO_3$. Monokline Nadeln. Löst sich bei 16° in 104 Thln. Wasser; wenig löslich in kaltem Alkohol (O.). — $Co.HClO_4$. Lange, monokline Nadeln. Löst sich bei 16° in 396 Thln. Wasser (O.). — $Co.HBr$. Monokline Krystalle. Löslich bei 16° in 25,8 Thln. Wasser (O.). — $Co.HJ$. Blättchen. Löst sich bei 16° in 106 Thln. Wasser, viel leichter in heissem Wasser und Weingeist. — $Co.HNO_3$. Rhombische Krystalle. Löslich bei 15° in 76,1 Thln. und bei 100° in 8,1 Thln. Wasser (O.). Etwas leichter löslich in Alkohol. — $(Co)_2.H_2SO_4$. Sehr lange Prismen (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Formiat $Co.CH_2O_2$. Monokline Krystalle; löslich bei 15° in 10,77 Thln. Wasser (O.). — Acetat $Co.C_2H_3O_2$. Große, tetragonale Krystalle. Löst sich bei $13,5^\circ$ in 10,11 Thln. Wasser; viel leichter in Alkohol (O.). — Oxalat $(Co)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle; löslich in 82,33 Thln. Wasser von 17° (O.); viel leichter löslich in Weingeist. Schmilzt bei 105° und verwandelt sich zunächst in Chinaminoxalat und dann in Apoehinaminsalz (H.). — Das Dioxalat ist amorph. — Das Tartrat ist amorph und in kaltem Wasser sehr löslich (O.). — Chinasaures Conchinamin $C_{19}H_{24}N_2O.C_4H_{12}O_6 + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.).

19. **Hydrochinin** $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2H_2O$. *V.* Begleitet das Chinin in den Chinarinden (HESSE, B. 15, 856; A. 241, 257). — *D.* Zur Trennung von Chinin bindet man die Basen an ein Mol. H_2SO_4 ; dann krystallisirt zunächst das Chinarsalz aus. Den Rest an Chinin zerstört man durch $KMnO_4$, fällt dann mit $NaOH$ und schüttelt mit Aether aus. — Wird aus saurer Lösung, durch Alkalien, amorph gefällt und erstarrt allmählich krystallinisch. Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Aether). Schmilzt, nach dem Entwässern, bei $172,3^\circ$ (kor.) (LENZ, *Fr.* 27, 561). Schwer löslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Aceton, leicht in NH_3 , aber nicht in Natronlauge. Reagirt basisch. Schmeckt bitter. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 95%) bei $p = 2,4$ und $t = 20^\circ$ ist $[\alpha]_D = -142,2^\circ$. Für die Lösung in 1 Vol. Alkohol (von 97%) und 2 Vol. $CHCl_3$ bei $p = 1,901$ und $t = 17,8^\circ$ ist $[\alpha]_D = -160^\circ 15'$ (LENZ). Gibt mit Chlor und NH_3 die Chininreaktion. Wird von angesäuertem Chamäleonlösung schwer angegriffen. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt blau, wie Chinin. Beim Erhitzen des Sulfates für sich auf 140° entsteht Hydrochininsulfat. Beim Erhitzen des Sulfates mit überschüssiger Schwefelsäure (auf 140°) erfolgt aber keine Umwandlung. Beim Auflösen von Hydrochinin in kaltem Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure. Salzsäure spaltet Hydrochinin bei 150° in CH_3Cl und Hydrocuprein $C_{19}H_{24}N_2O_2$. — Wirkt fiebertreibend wie Chinin.

Salze: HESSE, A. 241, 261. — $Hch. = C_{20}H_{26}N_2O_2$. — $Hch.HCl + 2H_2O$. Lange, platte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $2(Hch.HCl) + HgCl_2$. Kleine, platte Nadeln. — $(Hch.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Hch.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in HCl . — $Hch.2HCl.2AuCl_3$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $Hch.HBr + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Hch.2HBr + 3H_2O$. Lange Nadeln, sehr leicht

löslich in Wasser. — $\text{Hch.}2\text{HJ} + 4\text{H}_2\text{O}$. Gelbe, glänzende Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. Hält $3\text{H}_2\text{O}$ (VUM, *M.* 16, 72). — $2\text{Hch} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2\text{Hch} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6$ und $8\text{H}_2\text{O}$. Kurze Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 348 Thln. Wasser. Unlöslich in Aether, kaum löslich in CHCl_3 . Leicht löslich in einem Gemisch aus 2 Vol. CHCl_3 und 1 Vol. Alkohol (von $97\frac{9}{10}$). Für die wässrige Lösung mit 4 Mol. HCl , bei $p = 4$ und $t = 15^\circ$, ist $[\alpha]_D = -220^\circ$. — $2\text{Hch} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (Phenol) + $2\text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $\text{Hch.}\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Lange, dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in heißem Aceton. — $2\text{Hch.}\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Lange, goldglänzende Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 663 Thln. Wasser (DE VRIJ, *Fr.* 27, 112). — $2\text{Hch.}\text{H}_3\text{PO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $3\text{Hch.}2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Lange Nadeln.

Acetat $\text{Hch.}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Oxalat $2\text{Hch.} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Lange, glänzende Nadeln. Unlöslich in Aether, leicht löslich in heißem Alkohol. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 470 Thln. Wasser. — Tartrat $2\text{Hch.} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 17° in 545 Thln. Wasser; $[\alpha]_D = -176,35^\circ$. — Citrat $3\text{Hch} + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Benzoeat $\text{Hch.}\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Salicylat $\text{Hch.}\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Piperonat $\text{Hch.}\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in CHCl_3 .

Additionsprodukte des Hydrochinins (HESSE, *A.* 241, 259) Anetholhydrochinin $2\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. Glasglänzende Prismen. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Conchinhydrochinin $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (aus Aether).

Cupreïnhydrochinin $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Glasglänzende Nadeln (aus Aether).

Methylhydrochinin. Bei 24stündigem Stehen einer mit (1 Mol.) CH_3J versetzten alkoholischen Hydrochininlösung scheidet sich die Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{CH}_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ aus (HESSE, *A.* 241, 275). Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in blassgelben Prismen, verliert bei 100° den Alkohol und schmilzt bei 218° . Sie löst sich nicht in Wasser und wenig in kaltem Alkohol. — Die daraus dargestellte freie Base ist firnissartig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und CHCl_3 . — $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Lange Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in orangerothe Nadeln umwandelt. — $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{CH}_3\text{Cl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Blassgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{CH}_3\text{J} + \text{CH}_3\text{OH}$. Prismen.

Acetylhydrochinin $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$. *B.* Aus Hydrochinin und Essigsäureanhydrid bei 80° (HESSE, *A.* 241, 278). — Firniss. Schmilzt gegen 40° . Wenig löslich in Wasser und NH_3 , leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und in Säuren. Für die Lösung in 4 Mol. HCl und bei $p = 3$, $t^\circ = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = -73,9^\circ$. Färbt sich mit Chlorkalk und NH_3 intensiv grün. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt grün. — $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Feinpulveriger Niederschlag. — $(\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$. Lange Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether.

Hydrochininsulfonsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Auflösen von Hydrochinin in kaltem Vitriolöl (HESSE, *A.* 241, 283). Man gießt die Lösung in Wasser und neutralisirt nahezu mit NH_3 . — Kleine Würfel (aus Wasser oder Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 239° unter Dunkelfärbung. Unlöslich in Aether und CHCl_3 , schwer löslich in NH_3 und Natron, sehr leicht in verd. Säuren. Schmeckt intensiv bitter. — $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SO}_3)_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Blassgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

Hydrochinicin $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrochininsulfat $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ auf 140° (HESSE, *A.* 241, 273). — Gelblicher Firniss. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 und in verdünnten Säuren. Für die Lösung in 3 Mol. HCl und bei $p = 3$ und $t^\circ = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = -17^\circ$. Reagirt stark basisch. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 ist intensiv gelb gefärbt und fluorescirt nicht. Mit Chlorwasser und NH_3 entsteht eine gelblichgrüne Färbung. — $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine, orangefarbene Krystalle setzt. Unlöslich in Wasser. — Das Oxalat ist gelbbraun, amorph und löst sich leicht in CHCl_3 (Unterschied von Chincin).

Hydrocuprein $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *B.* Bei 6–8stündigem Erhitzen auf 140–150° von 1 Thl. Hydrochininsulfat mit 8 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,125) entstehen CH_3Cl und Hydrocuprein (Hesse, *A.* 241, 280). Man übersättigt das Produkt mit verdünnter Natronlauge, schüttelt mit Aether aus und neutralisirt dann die Natronlösung durch H_2SO_4 . Das ausfallende Hydrocupreinsulfat zerlegt man durch NH_3 . Das Hydrojodid entsteht bei 3stündigem Erhitzen auf 100° von 5 g jodwasserstoffsäurem Hydrochinin mit 50 g HJ (spec. Gew. = 1,7) (Pum, *M.* 16, 73; SKRAUP, *M.* 12, 431). — Scheidet sich aus der Aetherlösung als ein Firniss aus. Die aus den Salzen, durch NH_3 gefüllte Base bildet ein Krystallpulver und hält $2H_2O$. Schmelzpt.: 168–170°. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Natronlauge, ziemlich leicht in Aether. Lässt sich der Lösung in Natron nicht durch Aether entziehen. Reagirt stark basisch. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. Färbt sich mit Chlorkalk und NH_3 intensiv grün. Die Lösung in verd. H_2SO_4 fluorescirt nicht. Sehr beständig gegen $KMnO_4$. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + H_2O$. Nadeln oder rhombische Oktaëder. Sehr leicht löslich in reinem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orangerother Niederschlag, aus kleinen, platten Nadeln bestehend. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HJ$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 239–240° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

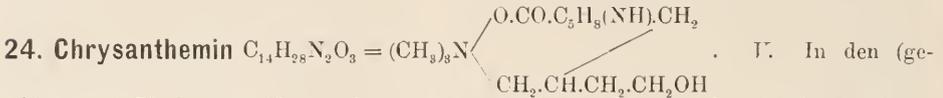
20. Dicinchonin $C_{38}H_{44}N_4O_2$. *V.* Findet sich, neben Cinchonin, Cinchonidin und Homocinchonidin, in der Rinde von *Cinchona rosulenta* und von *C. succirubra* (Hesse, *A.* 227, 154). — *D.* Man zieht die Alkaloide aus der Rinde von *C. rosulenta* wie gewöhnlich aus und fällt die neutrale, schwefelsäure Lösung derselben durch Seignettesalz. Das Filtrat vom Niederschlage wird mit NH_3 übersättigt und mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt. Die erhaltene ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure, neutralisirt die saure Lösung und fällt fraktionnirt mit Rhodankalium. Hierbei fällt zunächst das Dicinchoninrhodanat aus, anfangs zugleich mit Beimengungen. Der erste Niederschlag wird beseitigt, die folgenden aus Wasser umkrystallisirt, dann mit Natron und Aether behandelt und die ätherische Lösung, nach dem Waschen mit Wasser, an der Luft verdunstet. Den Rückstand löst man in etwas Alkohol, sättigt die Lösung mit HCl und verdunstet. — Amorph. Schmelzpt.: 40°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton, weniger in Wasser und Ligroin, unlöslich in Natronlauge. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $t = 15^\circ$ und $p = 1,516$ ist $[\alpha]_D^{25} = +91,7^\circ$; für die wässrige Lösung des Hydrochlorids in Wasser, bei $p = 5$ und $t = 15^\circ$, ist $[\alpha]_D^{25} = 58,7^\circ$. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt intensiv bitter. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine Färbung. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure entweicht kein Methylchlorid. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140–160°, völlig in Diapocinchonin um. — $C_{38}H_{44}N_4O_2 \cdot 2HCl$. Vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{38}H_{44}N_4O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 4H_2O$. Orangejelber, flockiger Niederschlag. Wenig löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in Salzsäure. — Das Rhodanat ist amorph, ziemlich löslich in heissem Wasser und sich daraus ölig abscheidend. Sehr schwer löslich in Rhodankaliumlösung.

21. Diconchinin $C_{40}H_{46}N_4O_3$. *V.* Findet sich in fast allen Chinarinden und ist der wesentliche Bestandtheil des käuflichen Chinoïdins. Das „amorphe Alkaloid“ aus den Chinarinden ist hauptsächlich Diconchinin (Hesse, *B.* 10, 2155). Lässt sich am leichtesten aus der Cuprea-Rinde (von *Remijia pedunculata*, Santander) darstellen (Hesse, *B.* 16, 59). — Amorph. Rechtsdrehend. Verhält sich gegen Chlorwasser und NH_3 wie Chinin. Die schwefelsäure Lösung fluorescirt. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Schwefelsäure, nicht in Chinicin um. Bildet amorphe Salze. — $C_{40}H_{46}N_4O_3 \cdot 4HCl \cdot 2PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbes, dichtes Pulver (H., *B.* 16, 60).

22. Javanin. *V.* In der Rinde von *Cinchona Calisaya* var. *javanica* (Hesse, *B.* 10, 2162). — Rhombische Blättchen (aus Wasser). Löst sich sehr leicht in Aether, krystallisirt aber nicht beim Verdampfen desselben. Löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. — Das neutrale Oxalat krystallisirt in Blättchen.

23. Paricin $C_{16}H_{18}N_2O + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* Neben Chinin, Cinchonin, Chinamin u. s. w. in der Rinde von *Cinchona succirubra* von Darjeeling (Hesse, *A.* 166, 263; *J.* 1879, 793; vgl. WINKLER, *Berz. Jahreshb.* 27, 338; *J.* 1852, 536). — *D.* Die aus der Rinde dargestellten Basen werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Hierbei fällt Paricin aus, das man mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt. Dadurch bleibt Paricinsulfat ungelöst; man zerlegt es mit Soda, löst die freie Base in Aether und fällt, durch wenig Ligroin, Un-

reinigkeiten und dann durch mehr Ligroïn, Paracin aus (Hesse, J. 1879. 793). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. sehr schwer in Wasser und Ligroïn. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt schwach alkalisch und ist inaktiv. — $(C_{16}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblicher, amorpher Niederschlag (H.).



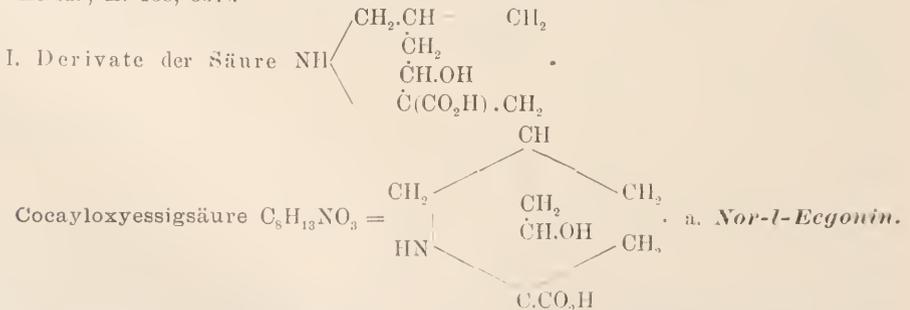
schlossenen) Blüten von Chrysanthemum cinerariaefolium *Trevir.* (dalmatisches Insektentpulver) (Zucco, G. 21, 517). — D. Die Blüten (1 Thl.) werden wiederholt mit Wasser ausgekocht, die wässrigen Auszüge (bis auf 3 Thle.) eingeeignet und mit Bleizucker gefällt. Das Filtrat neutralisirt man mit NaOH und fällt mit Bleiessig (zuletzt unter Zusatz von etwas NaOH). Das durch H₂S entbleite Filtrat wird bis auf $\frac{1}{5}$ Thl. eingedunstet und anhaltend mit verd. H₂SO₄ (1:5) gekocht. Man fällt die filtrirte Lösung durch Jodwismuth-Jodkalium, zerlegt den gewaschenen Niederschlag durch H₂S und entfernt den gelösten H₂S durch PbCO₃ und HJ durch Ag₂O. — Syrup, der allmählich in Nadelchen krystallisirt. Unlöslich in Aether, CHCl₃ und Benzol; sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. Inaktiv. Geht durch Oxydation in Oxychrysanthemine über. Wird von konc. HCl bei 180° nicht zerlegt. Zerfällt, beim Destilliren mit höchst konc. HJ, in CH₃J, C₂H₅J, N(CH₃)₃J und Methylpiperidincarbonensäure C₇H₁₃NO₂ (Z., G. 25 [1] 257). Beim Erhitzen im Wasserdampfströme auf 230° entstehen: CO₂, N(CH₃)₃, Amylenglykol, Hexahydropyridincarbonensäure und Dioxyamylpiperidin. Verdünnte Kalilauge wirkt nicht ein. Beim Kochen mit konc. Kalilauge erfolgt Spaltung in Trimethylamin und eine Base C₁₁H₂₁NO₄ und dann in Wasserstoff, CO₂, N(CH₃)₃, γ-Oxybuttersäure und Hexahydropyridincarbonensäure. — Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser. — C₁₄H₂₈N₂O₃.2HCl.2PtCl₄. Orangegelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — C₁₄H₂₈N₂O₃.2HCl.2AuCl₃. Goldgelbe Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in absol. Alkohol.

Jodmethylat C₁₄H₂₈N₂O₃.2CH₃J (Zucco). — C₁₄H₂₈N₂O₃.2CH₃Cl.PtCl₄. Orangegelbe Nadelchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Oxychrysanthemine $C_{14}H_{26}N_2O_4 = (CH_3)_3N \begin{cases} O.CO.C_5H_8.NH \\ CH_2.C(CH_3).CH_2.CO_2H \end{cases}$. B. Beim Eintröpfeln von Brom in eine kalt gehaltene Lösung von 10 g Chrysanthemine und 100 g NaOH in 1 l Wasser (Zucco, G. 24, 523). Nach 24 Stunden zerstört man das Brom durch SO₂, säuert mit verd. H₂SO₄ an und fällt durch Jodwismuth-Jodkalium. Der gewaschene Niederschlag wird durch H₂S zerlegt und der HJ durch Ag₂O entfernt. — Syrup, der langsam krystallinisch erstarrt. Zerfällt, beim Kochen mit sehr konc. Kalilauge, in Wasserstoff, CO₂, N(CH₃)₃, Bernsteinsäure und Hexahydropyridincarbonensäure. — C₁₄H₂₆N₂O₄.HCl. Nadeln (aus absol. Alkohol). — C₁₄H₂₆N₂O₄.2HCl.2AuCl₃. Niederschlag; goldglänzende Tafeln (aus heissem Wasser).

Verbindung C₁₁H₂₁NO₄. B. Bei 10 tägigem Kochen, am Kühler, von 20 g Chrysanthemine mit 90 g KOH und 200 ccm H₂O (Zucco, G. 21, 535). — C₁₁H₂₁NO₄.AuCl₃. Gelbe Nadelchen.

25. Alkaloïde der Coca-Blätter (Erythroxyton Coca *Lam.*) (Niemann, J. 1860, 365; W. Lossen, A. 133, 351).



B. Beim Erhitzen von Cocaylbenzoyloxyessigsäure mit konc. HCl, im Rohr, auf 100° (Einhorn, B. 21, 3031). Beim allmählichen Eintragen von 900 ccm einer 3 procentigen

Chamäleonlösung in die Lösung von 6 g salzsaurem Egonin in 1 $\frac{1}{2}$ l Wasser und etwas Soda (EINHORN). Man stellt das Golddoppelsalz dar und zerlegt dieses durch H₂S und hierauf durch Ag₂O. — Lange Nadeln (aus Holzgeist und etwas Aether). Schmelzpz.: 233°. — C₈H₁₃NO₃.HCl + H₂O. Krystalle. — C₈H₁₃NO₃.HCl.AuCl₃ + 2H₂O. Glänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser); monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzpz.: 211°. Schwer löslich in Wasser.

Nitroso-Nor-l-Egoninäthylesterbenzoat C₁₇H₂₆N₂O₅ = NO.C₇H₁₀N(O.C₇H₅O).CO₂.C₆H₅. Zähes Oel (EINHORN, FRIEDLÄNDER, B. 26, 1486).

b. **Nor-d-Egonin**. B. Beim Eintröpfeln von 1800 cem einer 3procentigen KMnO₄-Lösung in eine eiskalte, schwach alkalische Lösung von 12 g d-Egoninhydrochlorid in 3 l Wasser (EINHORN, FRIEDLÄNDER, B. 26, 1484). Man zerstört nach 12 Stunden überschüssiges KMnO₄ durch Alkohol, filtrirt und dampft das durch HCl neutralisirte Filtrat ein. Den Rückstand kocht man mit $\frac{3}{4}$ l absol. Alkohol und 20 cem Vitriolöl und verseift den entstandenen Aethylester durch 12stündiges Kochen mit Wasser. — Nadeln (aus Aetheralkohol). — C₈H₁₃NO₃.HCl. Große Krystalle.

Methylester C₉H₁₅NO₃ = C₈H₁₂NO₃.CH₃. Krystalle (aus Essigäther). Schmelzpz.: 160° (EINHORN, FRIEDLÄNDER, B. 26, 1485). Unlöslich in Aether und Ligroin, äußerst löslich in Alkohol.

Aethylester C₁₀H₁₇NO₃ = C₈H₁₂NO₃.C₂H₅. Nadeln (aus Essigäther). Schmelzpz.: 137° (EINHORN, FRIEDLÄNDER). Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Nitrosoderivat C₁₀H₁₆N₂O₄ = C₈H₁₁(NO)NO₃.C₂H₅. Oel (EINHORN, FRIEDLÄNDER).

Benzoat C₁₅H₁₇NO₄ = NH.C₆H₁₀(O.C₇H₅O)C.CO₂H. B. Bei 16stündigem Kochen von 2 g des Aethylesters (Nor-d-Cocäthylin) (s. u.) mit 300 cem Wasser (EINHORN, FRIEDLÄNDER, B. 26, 1488). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol).

N-Methyl-Nor-d-Egoninäthylesterjodmethylat C₁₂H₂₂JNO₃ = J.N(CH₃)₂.C₇H₁₁O.CO₂.C₂H₅. B. Aus Nor-d-Egoninäthylester oder d-Egoninäthylester und CH₃J, gelöst in Essigäther, in der Kälte (EINHORN, FRIEDLÄNDER, B. 26, 1489). — Nadeln (aus Alkohol und Benzol). Schmelzpz.: 190°. Unlöslich in Aether, Essigäther, Ligroin und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Natron, in Dimethylamin, C₂H₅.OH, HJ und eine Säure C₈H₈O₂.

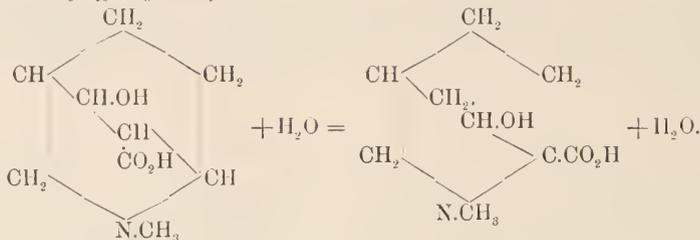
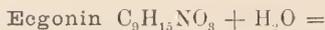
Nor-d-Egoninäthylesterbenzoat, Nor-d-Cocäthylin C₁₇H₂₁NO₄ = NH.C₆H₁₀(O.C₇H₅O)C.CO₂.C₆H₅. B. Bei dreistündigem Kochen von 1 Thl. Nor-d-Egoninäthylester mit einer Lösung von 3 Thln. Benzoylchlorid in CHCl₃ (EINHORN, FRIEDLÄNDER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 127°. Sehr leicht löslich in CHCl₃, Essigäther und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in CS₂ und Ligroin. — C₁₇H₂₁NO₄.HCl. Blättchen (aus Alkohol). — (C₁₇H₂₁NO₄.HCl)₂.PtCl₄. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzpz.: 142°.

Cocaylbenzoyloxyessigsäure C₁₅H₁₇NO₄ = C₆H₁₀N.CH(O.C₇H₅O).CO₂H. B. Beim Eintröpfeln, unter beständigem Umrühren, einer 3procentigen Lösung von KMnO₄ in eine mit Soda versetzte Lösung von 5 g Benzoylegonin in 1 l Wasser (EINHORN, B. 21, 3030). — Große Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 230°. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100° (theilweise auch schon beim Kochen mit HCl), in Benzoësäure und Cocayloxyessigsäure. — Einbasische Säure; verbindet sich auch mit Säuren. — C₁₅H₁₇NO₄.HCl + 2H₂O. Blättchen. Schmelzpunkt: 217–218°. — (C₁₅H₁₇NO₄.HCl)₂.PtCl₄ (bei 100°). Gelbrothe Warzen. Schmilzt gegen 233°. — C₁₅H₁₇NO₄.HCl.AuCl₃. Gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 228°.

Methylester C₁₆H₁₉NO₄ = C₁₅H₁₆NO₄.CH₃. B. Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (EINHORN, B. 21, 3032, 3441). — Oelig. — C₁₆H₁₉NO₄.HCl.AuCl₃. Lange Nadeln. Schmelzpz.: 181–182°. Schwer löslich in Wasser. — C₁₆H₁₉NO₄.HJ. Feine, schwerlösliche Nadeln.

Aethylester C₁₇H₂₁NO₄ = C₁₅H₁₆NO₄.C₂H₅. Oelig. — C₁₇H₂₁NO₄.HCl. Nadelchen. — C₁₇H₂₁NO₄.HCl.AuCl₃. Bernstein gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpz.: 160,5° (EINHORN). Sehr schwer löslich in Wasser. — C₁₇H₂₁NO₄.HBr. Nadeln (aus Essigäther). — C₁₇H₂₁NO₄.HJ. Lange Prismen.

Propylester C₁₈H₂₃NO₄ = C₁₅H₁₆NO₄.C₃H₇. Feine Nadeln. Schmelzpz.: 56–58° (EINHORN, B. 21, 3443). — C₁₈H₂₃NO₄.HCl. Prismatische Nadeln (aus Essigäther). — C₁₈H₂₃NO₄.HBr. Feine Nadeln (aus Essigäther).



B. Man erhitzt Cocaïn mit concentrirter Salzsäure auf 100° , im Rohr (LosSEN). Isotropylcocaïn zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in Ecgonin, Holzgeist, γ - und δ -Isotropasäure (LIEBERMANN, *B.* 21, 2351). Ecgonin entsteht beim Behandeln von Anhydroecgonin mit verdünnter Chamäleonlösung (EINHORN, *B.* 21, 3036). Die in den Cocablättern vorkommenden Nebenalkaloïde des Cocaïns liefern sämmtlich, bei einstündigem Kochen mit Salzsäure, Ecgonin (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 21, 3197). — Monokline (TSCHERMAK; FOCK. *B.* 21, 2352) Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 198° unter Bräunung. Schmilzt, nach dem Trocknen bei 140° , bei 205° (LIEBERMANN). Spec. Gew. = 1,3696 bei $12,3^{\circ}/4^{\circ}$; Molekularrefraktion = 79,90 (EYKMAN, *B.* 25, 3073). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird, beim Kochen mit Kali, in Rechts Ecgonin übergeführt. Mit CrO_3 (und Schwefelsäure) entstehen Tropinsäure und Ecgoninsäure $C_7H_{11}NO_3$. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Nor-1-Ecgonin $C_8H_{13}NO_3$. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Alkohol auf 200° entsteht Jodwasserstoffsäures Ecgonin, aber kein Methylderivat. Beim Glühen von Ecgonin mit BaO entstehen CO_2 und Methylamin (MERCK, *B.* 19, 3002; vgl. CALMELS, GOSSIN, *J.* 1885, 1715). Bei der Destillation mit Kalk und Zinkstaub entstehen Methylamin und α -Aethylpyridin. Beim Erhitzen von salzsaurem Ecgonin mit PCl_5 und $CHCl_3$, im Rohr, auf 100° entsteht Anhydroecgonin. — $Ba(C_9H_{14}NO_3)_2 + xH_2O$ (CALMELS, GOSSIN, *J.* 1885, 1715). — Verbindung mit Bariumbenzoat $2Ba(C_9H_{14}NO_3)_2 + Ba(C_7H_5O_2)_2 + xH_2O$. Entsteht bei 12stündigem Erhitzen von 1 Thl. Cocaïn mit 10 Thln. Barythydrat und 20 Thln. Wasser auf 120° (CALMELS, GOSSIN). Leicht löslich. — $C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl$. Triklone (LEHMANN, *B.* 21, 3036) Tafeln. Schmelztp.: 246° (LIEBERMANN); schmilzt unter Schäumen, bei 234 — 238° (HESSE, *B.* 22, 668). $[\alpha]_D = -57^{\circ}$ (EINHORN, *B.* 22, 1495). Schwer löslich in Alkohol. — $(C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 140°). Schmelztp.: 226° (LIEBERMANN). In Wasser leicht löslich; wird aus der wässrigen Lösung, durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol, in langen, orangerothen Spiessen abgeschieden. — Das Golddoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in regulären Würfeln, aus wasserhaltigem Alkohol in trimetrischen oder monoklinen Prismen (LEHMANN, *B.* 21, 3037).

Jodmethylat $C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_3J$. *B.* Aus Ecgonin, CH_3J und Holzgeist bei 100° (GINTL, STORCH, *M.* 8, 79). — $(C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Methylester $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot HCl + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung von Ecgonin in Holzgeist (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3336). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 212° unter Zersetzung.

Isovaleryleecgoninmethylester $C_{15}H_{25}NO_4 = C_6H_{10}N \cdot CH(OC_4H_9O) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Ecgoninmethylester und Isovalerylchlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3337). — Oel. — $(C_{15}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 100°). Große Blättchen.

1-Ecgoninamid $C_9H_{16}N_2O_2 = N(CH_3) \cdot C_7H_{11}O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 100° von 1-Ecgoninmethylester mit, bei 100° gesättigtem, alkoholischem NH_3 (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 963). — Glänzende, trimetrische (GROTH, *B.* 26, 963) Prismen oder Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmelztp.: 198° . Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Aceton und Benzol. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid (+ Natronlauge) entsteht Benzoyl-1-Ecgoninimid. — $C_9H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$. Nadelchen oder Täfelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 275° . Außerst löslich in Wasser. — $(C_9H_{16}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen oder Nadelchen. Schmilzt bei 239° , unter Zersetzung. — $C_9H_{16}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag; lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelztp.: 70 — 80° . Verliert im Vakuum das Krystallwasser und schmilzt dann bei 140 — 142° . — $C_9H_{16}N_2O_2 \cdot HBr + H_2O$. Große Prismen. Außerst löslich in Wasser. Schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. — $C_9H_{16}N_2O_2 \cdot HJ + H_2O$. Glänzende Tafeln oder Blättchen. Schmelztp.: 245° . — Pikrat $C_9H_{16}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7 + H_2O$. Feine Nadeln (aus wasserhaltigem Alkohol). Schmelztp.: 150° .

Jodmethylat $C_9H_{16}N_2O_2 \cdot CH_3J$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° (EINHORN, KONEK).

1-Ecgoninnitril $C_8H_{14}N_2O = CH_3 \cdot N \cdot C_7H_{11}O \cdot CN$. *B.* Man trägt 1 g 1-Ecgoninamid allmählich in 10 g 100–105° heißes Benzoylchlorid ein und erhitzt 1–2 Stunden lang auf 100° (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 968). — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 145,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_9H_{14}N_2O \cdot HCl$. Flimmernde Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

1-Ecgonnitrilbenzoat $C_{16}H_{18}N_2O_3 = CH_3 \cdot N \cdot C_7H_{11}(O \cdot C_7H_5O) \cdot CN$. *D.* Man schüttelt 1 g 1-Ecgoninamid, gelöst in 20 cm Wasser, mit 20 cm Natronlauge (von 20 %) und 4–5 g Benzoylchlorid (EINHORN, KONEK). — Farnkrautähnliche Krystalle. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{16}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl$. Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). — $C_{16}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 188°.

Rechts-Ecgonin. *B.* Man erwärmt 50 g der rohen Nebenalkaloide des Cocaïns mit (15 g) Kali und (100 g) Wasser 18–24 Stunden auf dem Wasserbade (EINHORN, MARQUARDT, *B.* 23, 470). Man schüttelt die abfiltrirte Lösung mit $CHCl_3$, säuert sie dann mit Salzsäure an und filtrirt. Das Filtrat schüttelt man mit Aether aus und verdampft es hierauf zur Trockne. Entsteht auch beim Stehen einer Lösung von Nor-R-Ecgonin in verd. Alkohol mit CH_3J und alkoholischem Kali (EINHORN, FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 1491). — Glänzende, schiefe Tafeln (aus absol. Alkohol) oder Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 257° (E., M., *B.* 23, 979). Viel schwerer löslich in absol. Alkohol als 1-Ecgonin. Geht, beim Erhitzen auf 140°, mit Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist, in Anhydroecgonin über. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Nor-R-Ecgonin $C_8H_{13}NO_3 = C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl$ (bei 105°). Schmelzp.: 233–234° (E., M., *B.* 23, 979). Lange, monokline Prismen. Für eine wässrige Lösung von 4,4 % und $l = 2$ dm ist $[\alpha]_D = +1,6^\circ$. Sehr schwer löslich in Alkohol, äusserst leicht in Wasser. — $C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220°.

Methylester $C_{10}H_{17}NO_3 = C_9H_{14}NO_3 \cdot CH_3$. Lange, monokline (?) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (E., M., *B.* 23, 472). Für eine 6,7procentige Lösung in verd. Alkohol von 2 dm Länge ist $\alpha_D = +2,9^\circ$ (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 23, 928).

Aethylester $C_{11}H_{19}NO_3 = C_9H_{14}NO_3 \cdot C_2H_5$. — $C_{11}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 115° (EINHORN, MARQUARDT, *B.* 23, 985); dünne Blättchen, Schmelzpunkt: 153° (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 969).

Propylester $C_{12}H_{21}NO_3 = C_9H_{14}NO_3 \cdot C_3H_7$. — $C_{12}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 132° (E., M., *B.* 23, 985).

Isobutylester $C_{13}H_{23}NO_3 = C_9H_{14}NO_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — $C_{13}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Orangefarbene Blättchen. Schmelzp.: 130° (E., M.).

d-Ecgoninamid $C_9H_{16}N_2O_2 = N(CH_3) \cdot C_7H_{11}O \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 8–10stündigem Erhitzen auf 140–150° von d-Ecgoninmethylester mit gesättigtem, methylalkoholischem NH_3 (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 970). — Glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 173°. Außerst löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid entsteht Benzoyl-d-Ecgoninnitril. — $C_9H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$. Große, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 268°. — Pikrat $C_9H_{16}N_2O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°.

Jodmethylat $C_9H_{16}N_2O_2 \cdot CH_3J + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 220° (EINHORN, KONEK).

d-Ecgoninnitrilacetat $C_{11}H_{16}N_2O_2 = CH_3 \cdot N \cdot C_7H_{10}(O \cdot C_2H_5O) \cdot CN$. *B.* Bei 1–2stündigem Kochen von d-Ecgoninamid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 972). — Oel. — $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HJ$. Atlasglänzende Nadelchen. Schmilzt bei 243°, unter Zersetzung.

d-Ecgoninnitrilbenzoat $C_{16}H_{18}N_2O_2 = CH_3 \cdot N \cdot C_7H_{10}(O \cdot C_7H_5O) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 1 g d-Ecgoninamid mit 10 g Benzoylchlorid (auf 100° (EINHORN, KONEK). — Krystalle. Außerst löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_{16}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Fleischfarbener Niederschlag; feine Nadeln (aus Alkohol). — $C_{16}H_{18}N_2O_2 \cdot HBr$. Nadelchen. Schmelzp.: 210°. — Pikrat $C_{16}H_{18}N_2O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$. Nadelchen. Schmelzp.: 227°.

Methylecgonin $C_{10}H_{17}NO_3$. *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von Methylcocaïn mit verd. Salzsäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 23, 511). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 264°. Außerst leicht löslich in Wasser, schwer in Holzgeist, unlöslich in absol. Alkohol. — $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot HCl$. Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 236°. Für eine wässrige Lösung von 9,6 % und 2 dm Länge ist $\alpha_D = +4^\circ$. — $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°.

Isovaleryl-d-Egonin $C_{14}H_{23}NO_4 = C_5H_7N(CH_3).CH(OC_5H_9O).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus d-Egoninhydrochlorid und Isovalerylchlorid bei 114–117° (DECKERS, EINHORN, *B.* 24, 11). Man zersetzt das Hydrochlorid durch Silberoxyd. — Nadelchen (aus Holzgeist und Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 216°. — $C_{14}H_{23}NO_4.HCl$. Kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 236°. — $(C_{14}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 216°.

Methylester $C_{15}H_{25}NO_4 = C_{14}H_{22}NO_4.CH_3$. *B.* Aus d-Egoninmethylester und Isovalerylchlorid bei 112–114° (DECKERS, EINHORN). — Oel. — $C_{15}H_{25}NO_4.HCl$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 192°. Für eine 2,01 procentige alkoholische (?) Lösung ist, bei $l = 2$ dm, $\alpha = +1,02^\circ$. — $(C_{15}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Citronengelbe Nadelchen. Schmelzp.: 202°. — $C_{15}H_{25}NO_4.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe Nadelchen. Schmelzp.: 88°. — $C_{15}H_{25}NO_4.HNO_3$. Perlmutterglänzende Nadelchen. Schmelzpunkt: 163°.

Benzoylegonin $C_{16}H_{19}NO_4 + 4H_2O = CH_3.N.C_6H_5.C_2H_5(OC_6H_5O).CO_2H + 4H_2O$. *V.* In den Cocablättern (MERCK, *B.* 18, 1594; SKRAUP, *M.* 6, 556). — *B.* Bei 10stündigem Kochen von Cocaïn mit Wasser (EINHORN, *B.* 21, 48). — *D.* In eine heifsigehaltene Lösung von 2 Thln. Egonin in 1 Thl. Wasser trägt man allmählich 1 Mol. Benzoësäureanhydrid ein, digerirt dann noch 1 Stunde lang, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus. Das vom Aether nicht gelöste Benzoylegonin wird mit etwas Wasser angerieben und abgeseigt (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 21, 3198). — Flache Säulchen (aus Wasser). Trimetrische (FOCK, *B.* 21, 3199 Krystalle. Schmilzt, wasserhaltig, bei 86–87° (LIEBERMANN, GIESEL), 92° (HESSE, *A.* 271, 182), wird bei 125° allmählich fest und schmilzt dann bei 195° (L., G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, leicht in heifsem Wasser, in verdünnten Säuren und Alkalien. Unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, im Rohr auf 100°, in Benzoësäure und Egonin. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Cocaylbenzoyloxyessigsäure $C_{15}H_{17}NO_3$. — $C_{16}H_{19}NO_4.HCl.AuCl_3$. Gelbe, schmale Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

Cocaïn, Benzoylegoninmethylester $C_{17}H_{21}NO_4 = N(CH_3).C_7H_{10} \begin{matrix} < O.C_6H_5 \\ < CO_2.CH_3 \end{matrix}$. *V.* In den Cocablättern. — *B.* Aus Benzoylegonin, Natriummethylat und CH_3J bei 100° (SKRAUP, *M.* 6, 561; W. MERCK, *B.* 18, 2264). Aus Egonin, Benzoësäureanhydrid und Methyljodid bei 100° (MERCK, *B.* 18, 2953). Beim Erhitzen auf dem Wasserbade gleicher Gewichtstheile salzsauren Egoninmethylesters und Benzoylchlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3337). — *D.* Die Cocablätter werden mit Wasser bei 60–80° ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat vom Bleiniederschlag, durch Glaubersalz, vom Blei befreit. Man giebt dann Soda bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und schüttelt mit Aether aus, welcher das Cocaïn aufnimmt. Man bindet dasselbe an Salzsäure, reinigt das salzsaure Salz durch Dialyse und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um (LOSSEN; vgl. SQUIBB, *J.* 1885, 1713; BRONON, *J.* 1885, 1714). — Monokline, vier- bis sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Wird, aus der wässrigen Lösung seiner Salze, durch NH_3 (oder Soda) gefällt. Der Niederschlag löst sich wieder auf Zusatz von Wasser. Aus dieser Lösung scheiden sich bald kleine, glänzende Nadeln von wasserfreiem Cocaïn ab (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 21, 3201). Schmelzp.: 98°. Löslich bei 12° in 704 Thln. Wasser (L.). 1 Thl. löst sich in 1300 Thln. kalten Wassers (PAUL, *J.* 1885, 1719). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei 20° $[\alpha]_D = -(15,827 + 0,005848 \cdot q)$, wo q = die Procente $CHCl_3$ in 100 Thln. Lösung bedeutet (ANTRICK, *B.* 20, 321). Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder mit Baryhydrat, in Benzoësäure, Egonin und Holzgeist. $C_{17}H_{21}NO_3 + 2H_2O = C_6H_5O_2 + C_9H_{15}NO_3 + CH_3.OH$. Beim Erhitzen mit Essigsäure, die mit Salzsäure gesättigt ist, auf 140°, entsteht Anhydroegonin.

Salze: LOSSEN. $Co = C_{17}H_{21}NO_4$. — $Co.HCl$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 181,5° (ANTRICK, *B.* 20, 311), 186° (HESSE, *A.* 276, 343). Für die Lösung in verdünntem Alkohol ist bei 20° $[\alpha]_D = -(52,18 + 0,1588 \cdot q)$ wo q = die Procente verdünnten Alkohols in 100 Thln. Lösung. — $Co.HCl.HgCl_2$. Schmelzp.: 122,5 bis 123°. 100 ccm Wasser lösen bei 20° 0,513 g (BALBIANO, TARTUFERI, *J.* 1887, 2167). — $(Co.HCl)_2.PtCl_4$. Flockiger, weißgelber Niederschlag. Krystallisirt, aus heifser, verdünnter Salzsäure, in mikroskopischen Blättchen. — $Co.HCl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; scheidet leicht metallisches Gold ab. — Dioxalat $C_{17}H_{21}NO_4.C_2H_2O_4$. Federartige Krystalle. — Saureres dibrombernsteinsaures Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4.C_4H_4Br_2O_4$ (LIEBERMANN, *B.* 26, 251). — $C_{17}H_{21}NO_4.HSCN.Cr(NH_3)_2(SCN)_3$ (bei 100°) (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 368).

Jodmethylat $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3J$. *B.* Durch Erhitzen der Komponenten auf 100° (EINHORN, *B.* 21, 3041). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Schwer

löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Benzoesäure und Anhydroecgoninmethylesterjodmethylat. Beim Erhitzen mit HCl (gelöst in Eisessig) auf 140° resultirt Anhydroecgoninjodmethylat. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HI \cdot Cl$. Kleine Nadeln oder Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 152,5°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Rechts-Cocain. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Darstellung des Cocains aus rohem Egonin (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 23, 508, 926). Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 150–160° von (2 Thln.) Rechts-Ecgoninmethylester mit (4 Thln.) Benzoylchlorid (EINHORN, MARQUARDT, *B.* 23, 473, 981). — Strahlig-kristallinisch. Schmelzp.: 46–47° (L., G.), 43–45° (E., M., *B.* 23, 981). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$. Monokline (?) Blätter. Schmelzp.: 205–207° (E., M.); Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 209–210° (L., G.). Für eine wässrige Lösung von 5,4% und 2 dm Länge ist $\alpha_D = +4,5^\circ$. — $(C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Feine, glänzende, gelbliche Nadelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 218° (E., M.). — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 147–148°. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + H_2O$. Lange Nadeln (E., M.). — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HJ + xH_2O$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HNO_3$. Glänzende, rechteckige Blättchen. 100 Thele. Wasser lösen bei 20° 1,5 Thele. Salz (L., G.). — $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot H_2SO_4$. Undeutliche Krystalle.

Aethylester $C_{18}H_{23}NO_4 = C_9H_{18}(C_9H_5O)NO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-ecgonin, C_9H_5J und Aethylalkohol bei 100° (MERCK, *B.* 18, 2954). Aus Benzoyl-ecgonin, Alkohol und HCl (EINHORN, *B.* 21, 48). Man kocht schliesslich eine Stunde lang, dampft ein und fällt den Rückstand durch Soda. — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108 bis 109°. — $(C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Bromäthylester $C_{18}H_{22}BrNO_4 = C_7H_5O \cdot C_9H_{13}NO_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$. *B.* Aus Benzoyl-ecgonin, Aethylenbromid und Alkohol bei 95° (Novy, *Ann.* 10, 147). — Syrup.

Propylester $C_{19}H_{25}NO_4 = C_7H_5O \cdot C_9H_{15}NO_3 \cdot C_3H_7$. Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78–79,5° (Novy).

Isobutylester $C_{20}H_{27}NO_4 = C_7H_5O \cdot C_9H_{13}NO_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61–62° (Novy).

Rechts-Benzoyl-ecgonin. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 90° von Rechts-Cocain mit einer zur Lösung in der Hitze gerade hinreichenden Menge Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 23, 510). — $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot HCl$. Trimetrische (Fock, *B.* 23, 927) Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 236° (L., G., *B.* 23, 927), bei 244 bis 245° (EINHORN, MARQUARDT, *B.* 23, 984). — $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot HNO_3$. 100 Thele. Wasser lösen bei 19° 1,1 Thl. Salz (L., G.).

Aethylester $C_{18}H_{23}NO_4 = C_{16}H_{18}NO_4 \cdot C_2H_5$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 57° (E., M.). — $C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl + H_2O$. Dreieckige Blättchen. Schmelzp.: 215° (E., M.). Für eine zweiprocentige wässrige Lösung von 2 dm Länge ist $\alpha_D = +1,6^\circ$.

Propylester $C_{19}H_{25}NO_4 = C_{16}H_{18}NO_4 \cdot C_3H_7$. — $C_{19}H_{25}NO_4 \cdot HCl + H_2O$. Flache Prismen. Schmelzp.: 220° (E., M.). Für eine 2,6 procentige wässrige Lösung von 2 dm Länge ist $\alpha_D = +2,4^\circ$.

Isobutylester $C_{20}H_{27}NO_4 = C_{16}H_{18}NO_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — $C_{20}H_{27}NO_4 \cdot HCl + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 217° (E., M.). Für eine 2,5 procentige wässrige Lösung von 2 dm Länge ist $\alpha_D = +2,3^\circ$.

Isoamylester $C_{21}H_{29}NO_4 = C_{16}H_{18}NO_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — $C_{21}H_{29}NO_4 \cdot HCl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 217° (E., M.). Für eine 2,2 procentige wässrige Lösung von 2 dm Länge ist $\alpha_D = +1,7^\circ$.

o-Chlorcocain $C_{17}H_{20}ClNO_4 = C_{10}H_{16}NO_3 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* a. 1-Cocainderivat. Das Hydrochlorid entsteht bei 3stündigem Erwärmen auf 100° von (1 Thl.) salzsaurem l-Ecgoninmethylester mit (2 Thln.) o-Chlorbenzoylchlorid (EINHORN, *HIS.* *B.* 27, 1874). — Krystälchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 63–64°. — $(C_{17}H_{20}ClNO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). — $C_{17}H_{20}ClNO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Blättchen. — $C_{17}H_{20}ClNO_4 \cdot HJ$. Lamellen. Schmelzp.: 196–197°.

b. d-Cocainderivat. *B.* Aus d-Ecgoninmethylester und o-Chlorbenzoylchlorid (EINHORN, *HIS.* *B.* 27, 1874). — $C_{17}H_{20}ClNO_4 \cdot HCl$. Prismatische Blättchen. Schmilzt bei 208° unter Zersetzung. — $(C_{17}H_{20}ClNO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe Nadelchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt bei 210–211° unter Zersetzung. — $C_{17}H_{20}ClNO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 152°.

m-Nitrococain $C_{17}H_{20}N_2O_8 = C_{10}H_{16}NO_3 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)$. a. 1-Cocainderivat. *B.* Man trägt 5 g gepulvertes Cocain bei 10° in ein Gemisch von 30 ccm HNO_3 und 30 ccm Vitriolöl ein und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen (EINHORN, *HIS.* *B.* 27,

1877). Man gießt auf Eis und fällt in der Kälte mit NH_3 . — Prismen (aus Alkohol). Schmelzpz.: $76-77^\circ$. — $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\cdot\text{HCl}$. Nadelchen. — $(\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 237° . — $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\cdot\text{HNO}_3$. Nadeln. Schmelzpz.: 164° .

b. d-Cocainderivat. *B.* Analog dem m-l-Nitrococain (EINHORN, HIS, *B.* 27, 1880). — Syrup. — $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\cdot\text{HCl}$. Blätter (aus absol. Alkohol). Schmelzpz.: $196-197^\circ$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Gelbe, glänzende Kryställchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: 163° . — $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\cdot\text{HBr} + x\text{H}_2\text{O}$. Blättchen. Schmelzpz.: $198-199^\circ$. — $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\cdot\text{HJ}$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzpz.: $205-206^\circ$.

m-Aminococain $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$. a. l-Cocainderivat. *B.* Aus m-Nitrococain mit Sn (+ konc. HCl) (EINHORN, HIS, *B.* 27, 1877). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpz.: 125° . — $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HCl}$. Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: $227-228^\circ$. — $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HJ}$. Gelbliches Pulver. Schmelzpz.: 219° .

b. d-Cocainderivat. *B.* Aus m-Nitro-d-Cocain mit Sn und HCl (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1881). — Tetraeder (?) und Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: $116-117^\circ$. — $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HCl}$. Schmelzpz.: $208-209^\circ$. Sehr zerfiesslich. — $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HCl}\cdot 2\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Gelbe, glänzende Kryställchen. Schmilzt bei 98° unter Zersetzung.

Jodmethylat $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzpz.: $197-198^\circ$ (EINHORN, FAUST).

Acetylderivat $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: $44-45^\circ$. — $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\cdot\text{HCl}$. Blättchen (aus Alkohol und Ligroin). Schmelzpz.: $196-197^\circ$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

m-Cocainurethan $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3$. a. l-Cocainderivat. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Durchschütteln von m-Aminococain mit Chlorkohlensäureäthylester, gelöst in Essigester (EINHORN, HIS, *B.* 27, 1878). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: 143° . — $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\cdot\text{HBr}$. Krystalle (aus Methylalkohol + Aether).

b. d-Cocainderivat. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus (1 Mol.) m-Amino-d-Cocain und (1 Mol.) Chlorkohlensäureäthylester (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1884). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: $100-101^\circ$. — $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\cdot\text{HCl}$. Krystallpulver (aus absol. Alkohol + Aether). Schmilzt bei 214° unter Zersetzung.

d-Cocainharnstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. *B.* Bei dreitägigem Stehenlassen von (1 Mol.) salzsaurem m-Amino-d-Cocain mit (1 Mol.) CNOK (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1884). — Schüppchen (aus Aether). Schmelzpz.: 72° . — $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_5\cdot\text{HCl}$. Schmelzpz.: 135° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Di-d-Cocainthioharnstoff $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{S}_2 = (\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH})_2\cdot\text{CS}$. Pulver (aus Alkohol). Schmelzpz.: 63° (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1885).

d-Cocainphenylthioharnstoff $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{SO}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Mikroskopische Kryställchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt gegen $190-193^\circ$ (E., F., *B.* 27, 1885).

m-Benzolsulfamino-d-Cocain $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SO}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Blättchen (aus Aether). Schmelzpz.: 69° (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1884). — $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SO}_6\cdot\text{HCl}$. Gelbliche Kryställchen (aus Alkohol + Ligroin).

m-Benzoylamino-d-Cocain $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Syrup (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1883). — $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5\cdot\text{HCl}$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpz.: $216-217^\circ$.

m-Oxycocain $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. a. l-Cocainderivat. *B.* Aus m-Aminococain mit HNO_2 (EINHORN, HIS, *B.* 27, 1879). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzpz.: 123° . Löslich in Aether und Natronlauge. — $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_5\cdot\text{HCl}$. Kryställchen (aus Aether). — $(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Orangefarbene Blättchen. — $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Gelbe Krystalle. Schmelzpz.: $181-182^\circ$.

b. d-Cocainderivat. *B.* Aus m-Amino-d-Cocain und HNO_2 (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1886). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.: 82° . — $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{HCl}$. Kryställchen. Schmilzt bei 201° unter Zersetzung.

Phenylacetecgoninmethylester $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_4 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$. *B.* Aus salzsaurem Ecgoninmethylester und α -Toluylsäurechlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3337). — Oel. — $(\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_4\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Cinnamylecgonin $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_2(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

a. l-Derivat. *B.* Aus Ecgonin, Zimmtsäureanhydrid und Wasser (LIEBERMANN, *B.* 21, 3373). — Glasglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt bei 216° unter Zersetzung. — $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Niederschlag.

b. d-Derivat. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen auf 150–160° von (3 g) d-Egoninhydrochlorid mit (5 g) Cinnamylchlorid (DECKERS, EINHORN, *B.* 24, 8). Bei allmählichem Versetzen einer heifsgesättigten, wässrigen Lösung von Rechts-Egonin mit Zimmtsäureanhydrid bei 100° (D.; E.). — Allmählich erstarrendes Oel. — $C_{15}H_{21}NO_4 \cdot HCl$. Nadelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 236°. — $(C_{15}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 225°. — $C_{15}H_{21}NO_4 \cdot HNO_3$. Mikrokristallinisch.

c. δ -Isatropyllegonin, β Truxillegonin. *B.* Man erhitzt auf dem Wasserbade 1–2 Stunden lang (1 Thl.) höchst fein gepulvertes Egonin mit (1 Thl.) δ -Isatropasäureanhydrid und (2 Thln.) Benzol. Die erhaltene Krystallmasse zieht man erst mit Benzol, dann mit lauwarmem Wasser aus. Dem Rückstande entzieht man, durch siedenden Alkohol, die gebildete δ -Isatropasäure (LIEBERMANN, DRORY, *B.* 22, 680). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 202°. Unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin und Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Ammoniak und Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in seine Komponenten. — $(C_{15}H_{21}NO_4)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Verbindungen $C_{19}H_{23}NO_4$. a. *l*-Cinnamylcocain $C_9H_7O \cdot C_9H_{13}NO_3 \cdot CH_3$. *V.* In den Cocablättern (LIEBERMANN, *B.* 22, 2661; HESSE, *A.* 271, 184). — *B.* Beim Einleiten von Salzsäure in die Lösung von Cinnamyllegonin in Holzgeist (LIEBERMANN, *B.* 21, 3374). — Glasglänzende, monokline (Fock, *B.* 22, 132) Prismen (aus Benzol und Ligroin). Schmelzpt.: 121°. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei $p = 10 + t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = -4,7^\circ$. — $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$. Lange Blätter (HESSE). Schmilzt, nach dem Entwässern, bei 176°. — $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzpt.: 217°. — $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzpt.: 156° (H.).

b. *d*-Cinnamylcocain. *B.* Aus d-Egoninmethylester und Cinnamylchlorid bei 150–160° (DECKERS, EINHORN). — Lange Prismen. Schmelzpt.: 68°. — $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl$. Nadeln. Schmelzpt.: 186–188°. Löslich in Wasser. Für eine 2,11 procentige Lösung in Alkohol ist, bei $l = 2$ dm, $\alpha = +2^\circ$. — $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelbe, kleine Nadeln. Schmelzpt.: 208–210°. — $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Kleine, orangefarbige Nadeln. Schmelzpunkt: 164°. — $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HBr$. Kleine Nadeln. Schmelzpt.: 209°. — $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HNO_3$. Lange Nadeln. Schmelzpt.: 197°. Schwer löslich in Wasser.

c. δ -Isatropylcocain, β -Truxillin, Isococamin $C_{19}H_{23}NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* In den Cocablättern (LIEBERMANN, *B.* 21, 2342; HESSE, *A.* 271, 191). — *B.* Durch Methylierung von δ -Isatropyllegonin (LIEBERMANN, DRORY, *B.* 22, 681). — Amorph. Zersetzt sich oberhalb 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroin (Unterschied von Cocain). In NH_3 schwerer löslich als Cocain. Linksdrehend; für die alkoholische Lösung ist bei $p = 4$ und $t = 23$ $[\alpha]_D = -29,3^\circ$. Beim Kochen mit HJ entweicht CH_3J . Wird von konc. HCl , schon in der Kälte, zersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 , in Holzgeist, δ -Isatropasäure und Egonin. Die Salze sind amorph und meist in Wasser löslich. Sehr giftig. — $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 100°) (LIEBERMANN, *B.* 21, 3196). — $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (bei 125°).

d. γ -Isatropylcocain, α -Truxillin, Cocamin $C_{19}H_{23}NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* In den Cocablättern (HESSE, *B.* 22, 665; *A.* 271, 187). — *B.* Aus γ -Isatropyllegonin mit Holzgeist und HCl (LIEBERMANN, DRORY, *B.* 22, 682). — Kreideartiges Pulver. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Egonylcocasäure $C_{27}H_{29}NO_6$, welche dann weiter in Egonin und α -Truxillsäure zerfällt.

e. ϵ -Isatropylcocain, γ -Truxillin $C_{19}H_{23}NO_4$. *V.* In den Cocablättern. — *D.* Man erhitzt 3 Stunden lang (2 Thle.) Egonin mit (2 Thln.) γ -Isatropasäureanhydrid und (1 Thl.) Wasser auf 100° und löst die, durch Ausziehen mit kaltem Wasser von Egonin befreite und getrocknete, Mischung von Isatropasäure und Isatropyllegonin in wenig Holzgeist. Diese Lösung sättigt man mit Salzsäuregas, lässt 12 Stunden stehen und filtrirt. Das Filtrat wird im Vakuum (über CaO und H_2SO_4) eingedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Aether ausgeschüttelt und die wässrige Lösung mit Sodalösung gefällt (LIEBERMANN, *B.* 22, 130). — Kreidig. Sintert bei 63°. Außerst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, weniger in Ligroin. Liefert, bei der Spaltung durch Salzsäure, ϵ -Isatropasäure.

Base $C_{26}H_{32}ClN_3O$. *B.* Bei 3–4 tägigem Kochen der amorphen Nebenalkaloide des Cocains mit konzentrierter Salzsäure (EINHORN, *B.* 22, 399). — Glänzende Nadelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzpt.: 220,5°. Scheidet, beim Erwärmen mit $AgNO_3$, kein $AgCl$ ab. — $C_{26}H_{32}ClN_3O \cdot 0,3 HBr$. Prismen (aus Holzgeist). Schmeckt intensiv bitter.

f. Allocinnamylcocain $C_{19}H_{23}NO_4$. *B.* Durch 2 stündiges Erhitzen auf 100° von 3 Thln. Allozimmtsäureanhydrid mit 2 Thln. Egonin und 1 Thl. Wasser erhält man Allocinnamyllegonin. Dieses wird, in methylalkoholischer Lösung, mit HCl -Gas gesättigt

und 36 Stunden stehen gelassen (LIEBERMANN, *B.* 27, 2046). — Oel. — $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 80°). Leder gelber Niederschlag.

Anisylecgonin $C_{17}H_{21}NO_5 = C_9H_{14}NO_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Ecgonin mit Anissäureanhydrid und Wasser (LIEBERMANN, *B.* 22, 132). — Nadeln aus Alkohol und Aether). Schmelzp.: 194°.

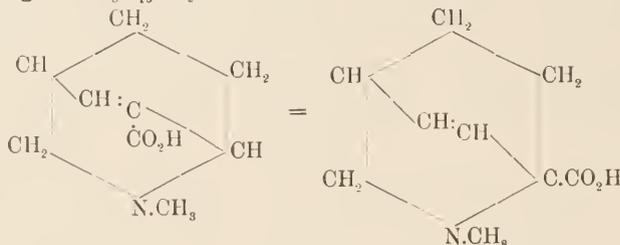
Anisylcocain $C_{18}H_{23}NO_6 = C_8H_7O_2 \cdot C_9H_{13}NO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der methylalkoholischen Lösung von Anisylecgonin mit Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* 22, 132). — Zähflüssig. — $C_{18}H_{23}NO_6 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und verd. Alkohol.

o-Phtalyldi-d-Ecgonin $C_{26}H_{32}N_2O_8 = C_8H_4O_2 [O \cdot CH(C_6H_{10}N) \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Phtalsäureanhydrid in eine heisse, gesättigte, wässrige Lösung von d-Ecgonin (DECKERS, EINHORN, *B.* 24, 12). — Oel. — $C_{26}H_{32}N_2O_8 \cdot 2HJ$. Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 103°.

Dimethylester $C_{25}H_{36}N_2O_8 = C_{20}H_{40}N_2O_8 (CH_3)_2$. Oel (DECKERS, EINHORN). — $C_{25}H_{36}N_2O_8 \cdot 2HJ$. Kleine Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 226°.

o-Phtalydiecgonindimethylester $C_{25}H_{36}N_2O_8 = [C_9H_{10}N \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. $C_8H_4O_2$. *B.* Aus salzsaurem Ecgoninmethylester und Phtalylchlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3338). — Krystallinisch. — $C_{25}H_{36}N_2O_8 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Blättchen.

Anhydroecgonin $C_9H_{13}NO_2 =$



B. Aus Ecgonin und PCl_5 bei 100° (MERCK, *B.* 19, 2003). Entsteht leichter bei zwei-stündigem Kochen von 20 g salzsaurem Ecgonin mit 100° $POCl_3$ (EINHORN, *B.* 20, 1221). Man trägt das Produkt in Wasser ein und fällt die Lösung durch eine Lösung von Jod in HJ. B im Kochen des gefällten Perjodides mit Wasser hinterbleibt das Salz $C_9H_{13}NO_2 \cdot HJ$, das man durch Ag_2O zerlegt. Bei 8stündigem Erhitzen auf 140° von Cocain mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (EINHORN, *B.* 21, 3035). — Krystalle (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt bei 235° und ist in Alkohol viel schwerer löslich als Ecgonin; salzsaures Anhydroecgonin ist in siedendem Alkohol viel löslicher als salzsaures Ecgonin (LIEBERMANN, GIESEL). Außerst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol. Nimmt direkt Brom auf. Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht Bernsteinsäure (E., *B.* 21, 49). Bei der Oxydation von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entsteht Dioxyanhydroecgonin $C_9H_{16}NO_4$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird Methylamin abgespalten. Beim Glühen des salzsauren Salzes mit Zinkstaub wird Pyridin gebildet (EINHORN, *B.* 22, 1365). Liefert, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 280°, Ammoniak, Methylamin, Pyridin und Tropidin (EINHORN).

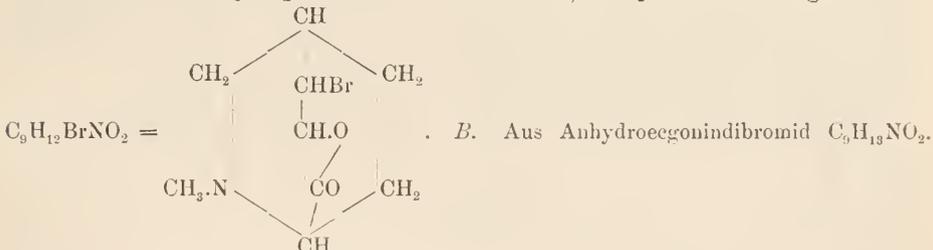
Salze: EINHORN. — $C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Rhombisch-hemimorphe Krystalle (LEHMANN, *B.* 21, 3036). Schmelzp.: 240–241°. $[\alpha]_D = -61,5^\circ$ (EINHORN, *B.* 22, 1495). Hält $1H_2O$ (HESSE, *A.* 271, 183). — $(C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. Schmilzt bei 223° unter Zersetzung. — $C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schwefelgelbe Krystalle. — $C_9H_{13}Br_2NO_2 \cdot HCl$. *B.* Aus salzsaurem Anhydroecgonin und Brom bei 100°, im Rohr (E.). Besser aus $C_9H_{15}Br_2NO_2 \cdot HBr$ und $AgCl$ (EICHENORÜN, EINHORN, *B.* 23, 2871). — Monokline Prismen (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 173–174°; kristallisiert mit xH_2O in tetragonalen Oktaedern, die bei 169–170° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Natron oder Soda, bei 0°, Anhydro- α -Bromecgonin; bei höherer Temperatur entstehen Dihydrobenzaldehyd, Methyltetrahydropyridylacetylen $C_8H_{11}N$ und Methylamin. — $C_9H_{13}NO_2 \cdot HBr$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 222°. — $C_9H_{13}NO_2 \cdot HBr \cdot Br_2$. Wird durch Fällen von salzsaurem Ecgonin mit Brom und HBr oder durch Einleiten eines starken Dampfstromes in das mit Wasser übergossene Perbromid $C_9H_{13}Br_4NO_2$ (EICHENORÜN, EINHORN, *B.* 23, 2870) bereitet. — Orangefarbene, monokline Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 187–188°; kristallisiert mit $3H_2O$ in tetragonalen Pyramiden, die bei 181–182°, unter Zersetzung, schmelzen. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Verliert, beim Auflösen in Essigäther, zwei

Atome Brom. — Perbromid $C_9H_{13}Br_2NO_2.HBr$. Bei 3–4stündigem Kochen von (100 g) Anhydroecgoninhydrochlorid mit (75 g) Eisessig und (200 g) Brom (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2873). Man gießt die heisse Lösung in flache Schalen. — Rothe, pleochroitische, trimetrische Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 145° . Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Ligroin. Spaltet sehr leicht Brom ab. — $C_9H_{13}NO_2.HJ$. Krystalle (aus absol. Alkohol). — $C_9H_{13}NO_2.HJ.J_3$. Braunviolette Blättchen (aus Eisessig). Schmelzpt.: 185 bis 186° . Verliert 2 Atome Jod durch SO_2 , Hg oder Kochen mit Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{17}NO_2 = C_9H_{12}NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Anhydroecgoninhydrojodid, Alkohol und HCl (EINHORN, *B.* 20, 1225). Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von p-Dimethyldihydrobenzylaminocarbonsäure $N(CH_3)_2.CH_2.C_6H_5.CO_2H$ (EINHORN, TAHARA, *B.* 26, 329). — $C_{11}H_{17}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmelzpt.: $243-244^\circ$. — $(C_{11}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzpt.: 211° . Schwer löslich in Wasser.

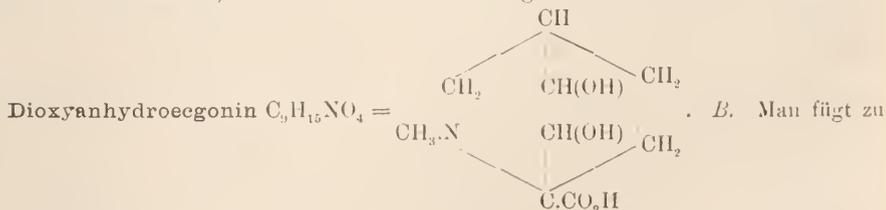
Jodmethylat $C_{11}H_{17}NO_2.CH_3J$. Blättchen. Schmelzpt.: 177° (EINHORN, TAHARA, *B.* 26, 327; EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 27, 2450). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Feuchtes Silberoxyd erzeugt Anhydroecgoninmethylbetaïn $(CH_3)_2N.CH_2.C_6H_5.CO_2H$. Bei der Destillation mit verd. Natronlauge entstehen Methylamin und p-Methyldihydrobenzoesäure $CH_2.C_6H_5.CO_2H$. — $C_{11}H_{17}NO_2.CH_3Cl.AuCl_3$. Ündeutliche Krystalle. Schmelzpt.: 167° .

Bz-3-Brom-2-Oxytropidin-Carbonsäurelakton, Anhydro- α -Bromecgonin



HBr.Br₂ mit konc. Natron oder Ammoniak bei 0° (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2877). — Würfel (aus Aceton). Zerfällt, beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, in ω -Brommethyltetrahydropyridyläthylen $C_8H_{12}BrN$ und CO_2 . Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entsteht, in geringer Menge, ein Körper $C_9H_{13}NO_3.HBr$. — $C_9H_{12}BrNO_2.HCl$. Monokline Prismen; schmilzt, unter Zersetzung, bei $203-204^\circ$. Krystallisiert mit $3H_2O$ in tetragonalen Oktaëdern, die bei $197-198^\circ$, unter Zersetzung, schmelzen. Außerst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. — $C_9H_{12}BrNO_2.ICl.AuCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Das wasserfreie Salz schmilzt, unter Zersetzung, bei 216° . — $C_9H_{12}BrNO_2.HBr$. Monokline Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 179° . Krystallisiert mit $3H_2O$ in tetragonalen Pyramiden, die bei 174° schmelzen.

Anhydroecgoninhydrobromid $C_9H_{14}BrNO_2$. Das Salz $C_9H_{14}BrNO_2.HBr$ entsteht bei 6tägigem Erhitzen auf 100° von 5 g salzsaurem Anhydroecgonin mit 25 g Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt ist (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2888). — Das Salz bildet Prismen, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen und schwer löslich sind.



einer mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzten Lösung von (90 g) salzsaurem Anhydroecgonin in (1500 cem) Wasser bei 0° , innerhalb 3 Stunden, 778 cem $KMnO_4$ -Lösung (von 1%) , filtrirt vom MnO_2 ab und engt das mit HCl angesäuerte und mit etwas Alkohol versetzte Filtrat ein. Man fügt nun Barytwasser hinzu und entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2 , kocht auf und filtrirt. Das zum Syrup eingedampfte Filtrat extrahirt man mit Holzgeist (EINHORN, RASSOW, *B.* 25, 1395). — Krystallmasse (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 280° . Leicht löslich in Wasser und Holzgeist, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_9H_{15}NO_4.HCl$. Kleine Krystalle. Schmelzpunkt: 251° .

Methylester $C_{10}H_{17}NO_4 = C_9H_{14}NO_4 \cdot CH_3$. Prismatische Täfelchen (aus Aether). Schmelzpt.: 138—139° (EINHORN, RASSOW, *B.* 25, 1396). Ziemlich schwer löslich in Aether. — $(C_{10}H_{17}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadelchen. Schmelzpt.: 210°.

Benzoylderivat des Methylesters $C_{17}H_{21}NO_5 = C_{10}H_{16}NO_4 \cdot C_7H_5O$. *B.* Entsteht, neben dem Dibenzoylderivat, beim Erwärmen von Dioxyanhydroecgoninmethylester mit 3—4 Thln. Benzoylchlorid (EINHORN, RASSOW, *B.* 25, 1397). — Man stellt die Nitrate dar und behandelt diese mit heissem Wasser, worin sich nur das Salz des Monobenzoylderivats leicht löst. — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 107—108°. — $C_{17}H_{21}NO_5 \cdot HCl$. Schmilzt bei 202—203°, unter Zersetzung. — $(C_{17}H_{21}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Nadeln. Schmelzpt.: 207—208°. — $C_{17}H_{21}NO_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Glänzende Nadelchen. — $C_{17}H_{21}NO_5 \cdot HNO_3$. Große, glänzende Tafeln. Schmelzpt.: 215—216°. Leicht löslich in heissem Wasser.

Dibenzoylderivat des Methylesters $C_{24}H_{25}NO_6 = C_{10}H_{15}NO_4 \cdot (C_7H_5O)_2$. *B.* Siehe das Monobenzoylderivat (EINHORN, RASSOW, *B.* 25, 1397). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 99—100°. Spaltet leicht Benzoësäure ab. — $C_{24}H_{25}NO_6 \cdot HCl$. Krystalle. Schmelzpt.: 280°. — $C_{24}H_{25}NO_6 \cdot HNO_3$. Lange Nadeln. Schmelzpt.: 189—190°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in absol. Alkohol.

Egoninsäure $C_7H_{11}NO_3$. *B.* Entsteht, neben Tropinsäure, bei der Oxydation von Rechts- und Links-Ecgonin oder Tropigenin durch CrO_3 (und Schwefelsäure) (LIEBERMANN, *B.* 23, 2519; 24, 607). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzpt.: 117—118°. Für eine Lösung von 1,113 g Egoninsäure in 9 ccm Wasser ist $[\alpha]_D = -43,2^\circ$. In Wasser viel löslicher als Tropinsäure. Leicht löslich in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ -Lösung, in der Kälte, nicht verändert. — $Ca(C_7H_{10}NO_3)_2$ (bei 110°). — $Ba \cdot \bar{A}_2$ (bei 120°). — $Ag \cdot \bar{A}$.

Aethylester $C_9H_{15}NO_3 = C_7H_{10}NO_3 \cdot (C_2H_5)$. Oel (LIEBERMANN, *B.* 24, 611).

Eine mit der Egoninsäure aus Ecgonin wahrscheinlich identische Säure erhielt LIEBERMANN (*B.* 24, 613) bei der Oxydation von Tropin mit CrO_3 und H_2SO_4 . — Schmelzpunkt: 90°.



α -Egonin $C_9H_{15}NO_3 + H_2O = CH_3 \cdot N \cdot C_8H_{10} : C(OH) \cdot CO_2H + H_2O$. *B.* Man sättigt 1 Thl. Tropinonhydrocyanid, gelöst in 8 Thln. Salzsäure (von 33%), bei 0° mit Salzsäuregas und lässt 1 Tag stehen (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2220). Man verdunstet zur Trockne, übergießt den Rückstand mit absol. Methylalkohol (10 Thle. auf 1 Thl. Rückstand), leitet, unter Erwärmen, 1 Stunde lang HCl hindurch, lässt 1 Tag stehen und verdunstet. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen, die Flüssigkeit, unter Abkühlen, mit K_2CO_3 gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Den in den Aether übergegangenen Ester zerlegt man durch Kochen mit Wasser. — Seideglänzende Blätter (aus Wasser). Beim Einengen der wässrigen Lösung oder beim Versetzen mit absol. Alkohol fällt das α -Egonin mit $\frac{1}{2} H_2O$ aus. Schmilzt bei 305° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, äusserst schwer löslich in absol. Alkohol, erheblich löslich in kaltem Wasser. Entwickelt, beim Kochen mit PbO , und Wasser, sofort CO_2 . — $(C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 5 H_2O$. Niederschlag, aus orangegelben Täfelchen bestehend. Schmilzt bei 223—224° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol. — $C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$. Bernsteingelbe Säulen. Schmilzt bei 183 bis 184°, unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_3J$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von α -Egoninmethylesterjodmethylat mit konc. HCl (*W.*, *B.* 29, 2222). — Glänzende Blättchen (aus Holzgeist). Schmilzt bei 225°, unter Zersetzung. — $C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$. Blättchen. Schmilzt bei 212°, unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Methylester $C_{10}H_{17}NO_3 = C_9H_{14}NO_3 \cdot CH_3$. Prismen (aus Aceton). Schmelzpt.: 114° (WILLSTÄTTER). Schwer löslich in Aceton, leicht in Wasser, äusserst leicht in Alkohol und $CHCl_3$. — $(C_{10}H_{17}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2 H_2O$. Rothgelbe Tafeln. Schmilzt bei 204°, unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in heissem Wasser. — $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Orangegelbe, glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzpt.: 95 bis 96°. Ungemein löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Würfelchen (aus Holzgeist). Schmelzpt.: 189—191°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot CH_3J$. Seideglänzende Blätter (*W.*, *B.* 29, 2222). Schmelzpunkt: 201—202°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge oder HCl entsteht α -Egoninjodmethylat. — $C_{10}H_{17}NO_3 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$. Gold-

gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 120°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heissem Methylalkohol.

Benzoyl- α -Eegonin $C_{16}H_{19}NO_4 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.N.C_6H_{10}.C(OC_7H_5O).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von 1 g α -Eegonin mit 1,5 Thln. Benzoesäureanhydrid (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2223). — Kugeln oder Blätter. Wird bei 130° wasserfrei und schmilzt bei 209°, unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

α -Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4 = CH_3.N.C_7H_{10}(O.C_7H_5O).CO_2.CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 4stündigem Kochen von α -Eegoninmethylester mit Benzoylchlorid und Benzol (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2224). — Lange, glasglänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87—88°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$. Feine Nadeln und Prismen (aus Amylacetat). Schmilzt bei 180°, unter Zersetzung. — $(C_{17}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag; feine Nadelchen (aus heissem Wasser). Schmilzt bei 220°, unter Zersetzung. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Glänzende Blätter (aus Holzgeist). Schmilzt bei 222°, unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Holzgeist. — $C_{17}H_{21}NO_4.HJ + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Das bei 130° entwässerte Salz schmilzt bei 192°, unter Zersetzung. — Pikrat $C_{17}H_{21}NO_4.C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe Säulen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 195°. Sehr schwer löslich in kaltem Holzgeist.

Jodmethylat $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3J + H_2O$ (über H_2SO_4). Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 202° (W., *B.* 29, 2227).

α -Cocäthylin $C_{18}H_{23}NO_4 = CH_3.N.C_7H_{10}(O.C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. *B.* Wie α -Cocaïn (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2227). — Oel. — $(C_{18}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelber Niederschlag, Blättchen (aus heissem Wasser). Schmilzt bei 215°, unter Zersetzung. — $C_{18}H_{23}NO_4.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe Blätter (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 188°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

26. Colchicin $C_{22}H_{25}NO_6 = (CH_3O)_3.C_{15}H_9(NH.C_2H_5O).CO_2.CH_3$. *V.* In den Samen der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*) (GEIGER, *A.* 7, 274). — *B.* Aus Colchiceïn, Natriummethylat und CH_3J bei 100° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 368). — *D.* Man erschöpft 100 Thle. Colchicumamen mit heissem Alkohol von 90%, destillirt aus den Auszügen den Alkohol ab, vermischt den Rückstand mit 20 Thln. H_2O und schüttelt mit (säurefreiem) $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird verdunstet, der Rückstand mit 3 Thln. Wasser übergossen und wiederholt mit kleinen Mengen $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Man vereinigt die Chloroformlösungen, verjagt das Chloroform, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt wieder mit $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird fast verdunstet, der Rückstand mit absolutem Aether versetzt, solange sich der gebildete Niederschlag noch löst, und dann unter 0° abgekühlt. Hierbei krystallisirt chloroformhaltiges Colchicin aus, das man durch Wasserdampf vom Chloroform befreit (ZEISEL, *M.* 7, 568; vgl. HÜBLER, *J.* 1864, 450). — Hellgelbe, gummiartige Masse. Schmilzt, unter vorhergehendem Erweichen, bei 143—147° (Z.). Langsam, aber in jedem Verhältniss löslich in kaltem Wasser, weniger in heissem; die bei 82° gesättigte Lösung hält 12% Colchicin. In jedem Verhältnisse löslich in Alkohol und $CHCl_3$, kaum löslich in kaltem Benzol, fast gar nicht in absolutem Aether. Schmeckt intensiv bitter. Linksdrehend. Starke Mineralsäuren färben die Colchicinlösung intensiv gelb. Löst sich in concentrirter Salpetersäure mit violetter Farbe. Die Lösung in Alkohol wird durch $FeCl_3$ granatroth gefärbt; die Lösung in wässriger Salzsäure wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt (ZEISEL, *M.* 9, 4). Die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid, erst beim Kochen, grün bis schwarzgrün gefärbt. Schüttelt man, nach dem Erkalten, mit Chloroform, so wird dieses bräunlich, granatroth oder undurchsichtig dunkel. Wird nicht gefällt durch $PtCl_4$. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich, in Berührung mit Colchicin, gelb; fügt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so wird die Lösung grün, blau, violett, weinroth und zuletzt wieder gelb. Entwickelt, mit HJ, 4 Mol. CH_3J (Z., *M.* 9, 6). Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 100° das Amid $C_{21}H_{24}N_2O_6$ (S. 874). Wandelt sich, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, um in Colchiceïn, unter Abspaltung von Methylalkohol. Sehr giftig (SCHROFF, *J.* 1856, 550). — $C_{22}H_{25}NO_6.HCl.AuCl_3$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Leicht löslich in Alkohol (Z.).

Eigenschaften und Nachweis des Colchicins: DANNENBERG, *Nr.* 18, 129; BARILLOT, *Bl.* [3] 11, 155. Krystallisirtes Colchicin: HOUDÉ, *Bl.* 42, 298.

Verbindung mit Chloroform $C_{22}H_{25}NO_6.2CHCl_3$. Nadeln, die an der Luft rasch opak und perlmuttarglänzend werden (ZEISEL). Verliert bei 100° nur langsam alles Chloroform, sehr rasch aber beim Erwärmen mit Wasser.

Methylcolchicin $C_{23}H_{27}NO_6 = CH_3.N(C_2H_5O).C_{16}H_9(OCH_3)_3.CO_2.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Colchicin, bei 4stündigem Erhitzen auf 100° von 10 g Colchiceïn mit 50 cem wasser-

freiem Methylalkohol, 1 g Natrium und 7,2 g CH_3J (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 870). Man bindet das gebildete Colchicin an CHCl_3 ; in den Mutterlaugen des Colchicinchloroforms findet sich Methylcolchicin. — Amorph; gelb. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit verd. HCl in Methylcolchicein verwandelt.

Colchicein, Acetotrimethylcolchicinsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{NH.C}_2\text{H}_3\text{O})\text{CO}_2\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Kochen von Colchicin mit schwefelsäurehaltigem Wasser (ZEISEL, *M.* 7, 585; vgl. OBERLIN, *J.* 1856, 548; HÜBLER). $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_6 + \text{CH}_3\text{OH}$. Beim Erhitzen von Trimethylcolchicinsäure mit Essigsäureanhydrid auf 110° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 873). — Glänzende Nadelchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei $140\text{--}150^\circ$, aber nicht bei 100° ; erweicht bei 161° und schmilzt bei 172° . Das wasserhaltige Colchicein schmilzt bei $139\text{--}141^\circ$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und CHCl_3 , fast gar nicht in absolutem Aether und Benzol. Linksdrehend. Löslich in Mineralsäuren mit intensiv gelber Farbe. Reagirt neutral. Löslich in Alkalien und kohlsäuren Alkalien. Verhält sich gegen Vitriolöl und salpetersäurehaltiges Vitriolöl und auch beim Kochen mit Eisenchlorid, in salzsaurer Lösung, wie Colchicin. Entwickelt mit HJ drei Moleküle CH_3J (*Z.*, *M.* 9, 6). Beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150° werden 1 Mol. NH_3 und 1 Mol. Essigsäure gebildet. Erhitzt man nur kurze Zeit mit HCl , so entsteht Trimethylcolchicinsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_5$; bei längerem Erhitzen mit conc. HCl entstehen Dimethylcolchicinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ und Colchicinsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Liefert mit Natrium-methylat und CH_3J Colchicin. — $\text{Ba}(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_6)_2$. Amorph (H.). — $\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_6)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Matt laubgrüne, mikroskopische Krystalle. Wird im Vakuum, über H_2SO_4 , wasserfrei. Löslich in Alkohol. — $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_6\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Orangegelber, amorpher Niederschlag oder (aus verdünnten Lösungen) orangefarbene Nadeln.

Amid $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5 = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{NH.C}_2\text{H}_3\text{O})\text{CO.NH}_2$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 100° von 10,5 g Colchicin mit 15 cem alkoholischem NH_3 (mit 5% NH_3) (ZEISEL, *M.* 9, 25). — Krystallisiert, aus Alkohol, mit $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verdünnter HCl . Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch FeCl_3 intensiv braun gefärbt. Die Lösung in starker Salzsäure wird durch wenig KNO_2 violett gefärbt. Entwickelt mit HJ drei Moleküle CH_3J . Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge, in NH_3 und Colchicein.

Methylcolchicein $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_6 = \text{CH}_3\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{OCH}_3)_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *B.* Beim Kochen von Methylcolchicin mit verdünnter HCl (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 8, 870). — Glänzende Nadeln. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 165° wird Methylamin abgespalten.

Trimethylcolchicinsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$. *B.* Entsteht, neben Colchicinsäure und Dimethylcolchicinsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Colchicin mit 3—4 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,15) auf dem Wasserbade (ZEISEL, *M.* 9, 10). Sowie die Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt wird, verdünnt man sie mit wenig Wasser und schüttelt dreimal mit CHCl_3 , wodurch freies Colchicein und salzsaure Trimethylcolchicinsäure aufgenommen werden. Man verdunstet das CHCl_3 , übergießt den Rückstand mit Wasser und befördert die Ausscheidung des Colchiceins durch Einwerfen eines Krystalles von Colchicein. Man filtrirt, schüttelt das Filtrat mit CHCl_3 aus, das jetzt nur Colchicein aufnimmt, und verdunstet die wässrige Lösung. Das ausgeschiedene Hydrochlorid zerlegt man durch 1 Mol. Kali. — Beim Fällen des Hydrochlorids mit KOH scheidet sich die freie Trimethylcolchicinsäure, in der Kälte, als hellgelbe Gallerte aus, in der Hitze, in gelben, mikroskopischen Prismen. Krystallisiert, aus absolutem Methylalkohol, mit 2 Mol. CH_3OH , in feinen Nadeln (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 875). Schmelzpt.: 159° . Liefert, mit CH_3J und $\text{CH}_3\text{O.Na}$, Trimethylcolchidimethinsäure. Die wässrige Lösung wird durch wenig FeCl_3 granatroth gefärbt, durch mehr FeCl_3 (oder durch HCl) grün. Geht, durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, in Colchicein über. — $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{HCl} + 1\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$. Glänzende Blättchen. Mäsig löslich in kaltem Wasser. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_5\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadelchen.

Trimethylcolchidimethinsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{OCH}_3)_3\text{CO}_2\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *B.* Man erhitzt 2 g Trimethylcolchicinsäure mit der Lösung von 0,16 g Natrium in 15 cem absolutem Methylalkohol und (1 Mol.) CH_3J 4 Stunden lang auf 110° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 876). — Säulen. Erweicht bei 124° und schmilzt bei 126° .

Methylesterjodmethylat $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{NO}_5\text{J} + \text{H}_2\text{O} = \text{J.N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{OCH}_3)_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Aus 5 g Trimethylcolchicinsäure, 1,2 g Natrium, gelöst in 30 cem Holzgeist, und 9 g CH_3J bei 110° . — Krystalle. Verkohlt bei 237° , ohne zu schmelzen (JOHANNY, ZEISEL). Bei der Einwirkung von Silberoxyd wird sofort Trimethylamin abgespalten.

Dimethylcolchicinsäure $C_{18}H_{19}NO_5 + 4\frac{1}{2}H_2O = (CH_3O)_2.C_{15}H_9(OH)(NH_2).CO_2H + 4\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Entsteht, neben Trimethylcolchicinsäure und Colchicinsäure, bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, von 1 Thl. Colchicin mit 3 Thln. HCl (von 30%) (ZEISEL, *M.* 9, 17). Man schüttelt die Lösung mit $CHCl_3$ aus, verdunstet das Filtrat zur Trockne und verdampft den Rückstand wiederholt mit Wasser, um HCl zu entfernen. Dann löst man in Wasser und lässt die Lösung einige Tage offen stehen, wobei salzsaure Dimethylcolchicinsäure auskristallisirt, die man durch 1 Mol. NaOH zerlegt. — Hellgelbe, mikroskopische Prismen. Schmilzt bei 141—142° zu einem braungelben Oele. Verhält sich gegen $FeCl_3$ wie Trimethylcolchicinsäure. — $C_{18}H_{19}NO_5.HCl + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Colchicinsäure $C_{16}H_{15}NO_5 = (OH)_3.C_{15}H_9(NH_2).CO_2H$. *B.* Siehe Dimethylcolchicinsäure (ZEISEL, *M.* 9, 22). Die Mutterlaugen von der Darstellung der Dimethylcolchicinsäure werden eingedampft und der Rückstand mit (4 Thln.) HCl (spec. Gew. = 1,15) auf 140° erhitzt. Die gebildeten Hydrochloride werden durch KOH fraktionirt gefällt. — Braune Flocken. Die Lösung in verdünnter HCl wird durch $FeCl_3$ intensiv braunroth gefärbt.

27. Conessin, Wrightin $C_{24}H_{40}N_2$. *V.* In den Samen und in der Rinde („Conessinrinde“) von *Wrightia antidysenterica* *R. Br.* (Indien, Ceylon) (STENHOUSE, *J.* 1864, 456; HAINES, *J.* 1865, 460; WARNECKE, *B.* 19, 60; *J.* 1888, 2237). Wird den Samen durch Alkohol entzogen. In der Rinde von *Holarrhena africana* *D. C.* (POLSTORFF, SCHIRMER, *B.* 19, 78) und im Samen von *Holarrhena antidysenterica* (POLSTORFF, *B.* 19, 1683). Man digerirt die zer kleinerte Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser, concentrirt den Auszug und fällt, durch wenig NH_3 , zunächst Beimengungen und dann durch mehr NH_3 Conessin. Dieses wird aus wässrigem Alkohol umkristallisirt (P., *Sch.*). — Seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 121,5—122°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol und Fuselöl. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, an der Luft, allmählich gelbgrün und schließ lich hellviolett.

Salze: POLSTORFF, SCHIRMER. — Con = $C_{24}H_{40}N_2$. — Con.2HCl + 2H₂O. Nadeln, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung von Conessin mit etwas absolutem Alkohol und concentrirter Salzsäure. — Con.2HCl.2HgCl₂. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — Con.2HCl.PtCl₄ + $\frac{1}{2}H_2O$. Gelbrothe Nadeln (aus heisser, alkoholhaltiger, concentrirter Salzsäure). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Con.2HCl.2AuCl₃ + 2H₂O. Lange, goldgelbe Nadeln (aus Weingeist). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Con.2HNO₃. Kleine Nadeln (P.). — Pikrat $C_{24}H_{40}N_2.2C_6H_5(NO_2)_3O + 2H_2O$. Goldgelbe, breite Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (P.).

Jodmethylat $C_{24}H_{40}N_2.2CH_3J + 3H_2O$. Täfelchen (aus Wasser) (POLSTORFF, SCHIRMER, *B.* 19, 82). Sehr leicht löslich in heissem Wasser. Wird von Kalilauge nicht zerlegt. Ag₂O scheidet das freie Methylconessin ab, als eine strahlig-kristallinische stark basische Masse, die sich sehr leicht in Wasser löst. Methylconessin zerfällt bei 150° in Conessin und Methylalkohol. — $C_{24}H_{40}N_2.2CH_3Cl + 5H_2O$. Nadeln. — $C_{24}H_{40}N_2(CH_3)_2.CO_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln.

Jodäthylat $C_{24}H_{40}N_2.2C_2H_5J + H_2O$. Glänzende Tafeln (POLSTORFF, SCHIRMER, *B.* 19, 82).

Oxywrightin $C_{12}H_{21}NO = C_{24}H_{42}N_2O_2$ (?). *B.* Bei 24stündigem Stehen von 10 g Conessin, gelöst in 100 g Schwefelsäure (von 5%), mit 5 g KJO_3 , gelöst in 150 g H₂O (WARNECKE, *J.* 1888, 2237). Man entfernt das Jod durch Schütteln mit $CHCl_3$, fällt dann mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus verd. Alkohol um. — $(C_{12}H_{21}NO).HCl$. — $(C_{12}H_{21}NO).HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangerothe Krystalle. — $(C_{12}H_{21}NO)_2.H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — Oxalat $(C_{12}H_{21}NO)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol).

Jodmethylat $C_{12}H_{21}NO.CH_3J$. Rhombische Tafeln (aus Holzgeist) (WARNECKE, *J.* 1888, 2238). — $(C_{12}H_{21}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Blätter.

28. Corydalin $C_{22}H_{27}NO_4$. *V.* In den Wurzelknollen von *Corydalis cava* *L.* (*Bulbocapnus cava* *Bernh.*) (WACKENRODER, *Berz. Jahrb.* 7, 220; RUCKHOLDT, *A.* 64, 369; J. MÜLLER, *J.* 1859, 570; H. WICKE, *A.* 137, 274; DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 61, 244, 605; FREUND, JOSEPHI, *A.* 277, 6). — *D.* Die zer kleinerte Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand filtrirt, das Filtrat mit NH_3 gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, löst die auskristallisirten Basen in HCl und fällt, durch überschüssige Natronlauge (von 5%), Cory-

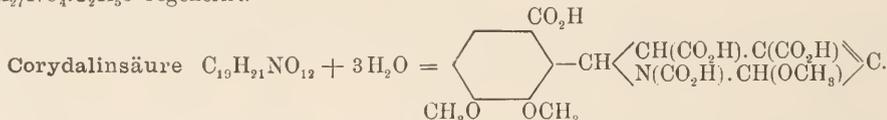
dalin und aus dem Filtrate davon, durch CO₂, Bulbocapnin. Das gefällte Corydalin reinigt man durch Darstellung des Hydrochlorids (FREUND, JOSEPH). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, CHCl₃, schwerer in Alkohol. Wird, aus sauren Lösungen, durch Alkalien gefällt. Für die Lösung von 0,983 g in 15 cem CHCl₃ ist [α]_D = 300,1°; für die Lösung in Alkohol (p = 0,946%) ist [α]_D = +311° (D., L., Soc. 67, 17). Färbt sich am Lichte und in der Hitze gelb. Beim Erhitzen mit rauch. HJ entstehen 4 Mol. CH₃J und Apocorydalinhydrojodid C₁₈H₂₁NO₄.HJ, das sich leicht in Wasser und Alkohol löst und bei 270–280° unter Zersetzung schmilzt. Chamäleonlösung oxydirt zu Corydalinsäure C₁₉H₂₁NO₁₂, Corydalin (CH₃O)₂.C₉H₇NO (Schmelzp.: 175°) und Hemipinsäure (D., L., Soc. 67, 18). Beim Erhitzen mit Jod (+ Alkohol) entsteht Dehydrocorydalinhydrojodid.

Salze: DOBBIE, LAUDER; ZIEGENBEIN, *Privatmitth.* — Cor = C₂₂H₂₇NO₄. — Cor.HCl + 2H₂O. GroÙe Säulen. Schmelzp.: 206–207° (Fr. J.). — (Cor.HCl)₂.PtCl₄ (bei 100°). Braune Krystalle (aus heißem Wasser). — (Cor.HCl)₂.AuCl₃. Hellrothe Nadeln (aus salzsäurehaltigem, absol. Alkohol). Schmelzp.: 207° (Z.). — Cor.HBr (bei 100°). Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Cor.HJ (bei 100°). Citronengelbe, kurze Prismen. — Cor.HNO₃. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 198° (Z.). Schwer löslich in heißem Wasser. — Cor + (C₂H₅)HSO₄ + H₂O. GroÙe Prismen, erhalten durch Verdunsten einer mit Vitriolöl versetzten alkoholischen Corydalinlösung. Schmelzp.: 152,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und CHCl₃, unlöslich in Aether.

Jodmethylat C₂₂H₂₇NO₄.CH₃J (bei 100°). Nadeln (aus absol. Alkohol) (D., L.; Fr., J.). Das daraus, durch Kali, abgeschiedene Methylcorydalin C₂₃H₂₉NO₄ krystallisirt, aus Alkohol, in Säulen, die bei 112° schmelzen (Fr., J.). — C₂₃H₂₉NO₄.HCl + 6H₂O. Nadeln.

Methylcorydalinjodmethylat C₂₃H₂₉NO₄.CH₃J. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 195–196° (FREUND, JOSEPH).

Aethylcorydalin. Das Jodür C₂₂H₂₇NO₄.C₂H₅J (?) entsteht leicht aus Corydalin und C₂H₅J (WICKE). Es bildet Krystalle, die sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol lösen. Es wird aus der wässrigen Lösung, durch Natron, unverändert gefällt. Mit Ag₂O liefert es das stark alkalische Aethylcorydalin, das mit Aethyljodid wieder das Jodür C₂₂H₂₇NO₄.C₂H₅J regenerirt.



OCH₃. B. Beim Eintragen von 27 g KMnO₄, gelöst in 2,5 l Wasser, in ein kochend erhaltenes Gemisch aus 8 g Corydalin und 2 l Wasser (DOBBIE, LAUDER, Soc. 65, 57). Man verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit absol. Alkohol, füllt durch die theoretische Menge H₂SO₄ und verdunstet das Filtrat vom K₂SO₄. — Sechseckige Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 175–180°, unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit HJ entstehen Protocatechusäure, Corydalsäure C₁₉H₁₉O₆ und NH₃. — K₂.C₁₉H₁₉NO₁₂ — Ba.C₁₉H₁₉NO₁₂ (bei 100°). — Ba₂.C₁₉H₁₇NO₁₂. — Pb₂.C₁₉H₁₇NO₁₂ (bei 100°). Gelatinöser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleizucker. — Ag₂.C₁₉H₁₉NO₁₂. — Ag₄.C₁₉H₁₇NO₁₂. Niederschlag, erhalten aus dem Ammoniaksalz und Ag₂NO₃.

Dehydrocorydalin C₂₂H₂₃NO₄ = (CH₃O)₄.C₁₈H₁₁N. Das Perjodid entsteht bei dreistündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von je 5 g Corydalin mit 10 g Jod und 100 g Alkohol (von 96%) (ZIEGENBEIN, *Privatmitth.*). Man zerlegt das gebildete Perjodid durch NaHCO₃ und Na₂S₂O₃. Beim Behandeln des resultirenden Hydrojodids mit Aceton (oder CHCl₃) und Natronlauge entstehen Verbindungen des Dehydrocorydalins mit Aceton (oder CHCl₃). — Wird von Zink + verd. H₂SO₄ zu Isocorydalin reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit HJ, in 4 Mol. CH₃J und C₁₈H₁₇NO₄.HJ (?). — C₂₂H₂₃NO₄.HCl + 4H₂O. Gelbe Blättchen und Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — (C₂₂H₂₃NO₄.HCl)₂.PtCl₄ + 6H₂O. Hellgelbe, lange Nadeln (aus kaltem, salzsauerm Alkohol). — C₂₂H₂₃NO₄.HCl.AuCl₃ (bei 100°). Niederschlag; rothbraune Nadelchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 219°. — C₂₂H₂₃NO₄.HBr + 4H₂O. Gelbbraune Nadeln. Schmilzt gegen 126°. — C₂₂H₂₃NO₄.HJ + 2H₂O. Hellgelbe, glänzende Nadelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. — C₂₂H₂₃NO₄.HNO₃ + 2H₂O. Nadeln, erhalten aus dem Hydrochlorid und AgNO₃. — C₂₂H₂₃NO₄.H₂SO₄ + 3H₂O. Gelbe Prismen.

Verbindung mit Chloroform. C₂₂H₂₃NO₄.CHCl₃. Krystalle. Schmelzp.: 162 bis 163°. Verliert bei 100° nichts an Gewicht.

Isocorydalin $C_{22}H_{27}NO_4$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von Aceton-Dehydrocorydalin mit Zinkpulver und verd. H_2SO_4 (ZIEGENBEIN). — Gleich sehr dem Corydalin. Schmelzp.: 135° . — $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 4H_2O$. Feine, hellgelbe Säulen, leicht löslich in Alkohol.

Corytuberin $C_{19}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{19}NO_2(OCH_3)_2$. *V.* In der Wurzel von *Corydalis cava* (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 63, 485). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 200° . Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem und in Alkalien, schwer in Benzol, fast gar nicht in Aether und $CHCl_3$. — $C_{19}H_{25}NO_4 \cdot HCl$. Kleine Rhomboëder. — $(C_{19}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Blassgelber, krystallinischer Niederschlag. — $(C_{19}H_{25}NO_4)_2 \cdot H_2SO_4$ (bei 100°). Leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{19}H_{25}NO_4 \cdot CH_3J$. Nadeln (DOBBIE, LAUDER).

Bulbocapnin $C_{19}H_{19}NO_4 = CH_3O \cdot C_{18}H_{19}N(OH)_3$. *V.* In der Wurzel von *Bulbocapnus cava* (FREUND, JOSEPHI, *A.* 277, 10). — *D.* Siehe Corydalin. — Rhombische, hemiëdrische Prismen (TRAUBE, *A.* 277, 11) (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 199° . Leicht löslich in $CHCl_3$. Für die Lösung von 0,672 g in 15 cc $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 237,1^\circ$. — $C_{19}H_{19}NO_4 = Cor.$ — $Cor \cdot HCl$. Nadeln. — $(Cor \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Niederschlag. — $Cor \cdot HBr$. Nadeln. — $Cor \cdot HJ$. Feine Nadelchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cor \cdot HNO_3$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cor \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Körner.

Jodmethylat $C_{19}H_{19}NO_4 \cdot CH_3J$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 257° (FREUND, JOSEPHI, *A.* 277, 14); $235-240^\circ$ (ZIEGENBEIN). Schwer löslich in heißem Wasser.

Triacetylbulbocapnin $C_{25}H_{25}NO_6 = C_{19}H_{16}NO_4(C_2H_3O)_3$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen von 2 g Bulbocapnin mit 15 g Essigsäureanhydrid und 0,2 g Natriumacetat (ZIEGENBEIN, *Privatmitth.*). — Nadelchen (aus verd. Alkohol).

Corycavin $C_{23}H_{23}NO_6$. *V.* In der Wurzel von *Bulbocapnus cava* (FREUND, JOSEPHI, *A.* 277, 15; ZIEGENBEIN, *Privatmitth.*). Die in Natronlauge löslichen Alkaloïde der Wurzel bindet man an HCl. Erst krystallisiert das Hydrochlorid des Corycavins, dann jenes des Corydalins. — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $214-215^\circ$. Schwer löslich in kaltem absol. Alkohol. — $C_{23}H_{23}NO_6 \cdot HCl$. Breite Nadeln. Schmelzp.: 219° . Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{23}H_{23}NO_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelblicher, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{23}NO_6 \cdot HJ$. Blättchen.

Jodmethylat $C_{23}H_{23}NO_6 \cdot CH_3J + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol) (FR., J.).

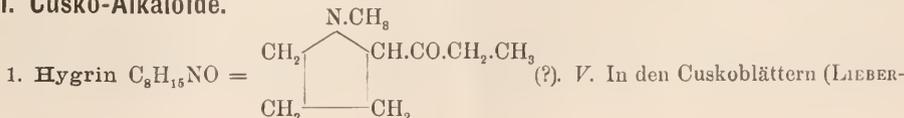
Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4 = (CH_3O)_3 \cdot C_{18}H_{16}NO$. *V.* In der Wurzel von *Corydalis cava* (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 67, 25). Wird von Corytuberin, durch Ankochen mit Wasser, und vom Corydalin, durch heißen Alkohol befreit. Man stellt zur Reinigung, das Hydrochlorid dar. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: $238-240^\circ$. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in CS_2 , $CHCl_3$ und in heißem Benzol. Löslich in Natronlauge. — $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl$. Dicke Prismen. Schwer löslich in kochendem Wasser. — $(C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber, amorpher Niederschlag (ZIEGENBEIN, *Privatmitth.*). — $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot H_2SO_4$. Lange Prismen.

Jodmethylat $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot CH_3J$ (bei 100°). Große, gelbe Prismen (D., L.).

29. Crossopterin. *V.* In der Rinde von *Crossopterix Kotschyana Fenzl.* (Abessinien) (HESE, *B.* 11, 1548). — Amorph, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Platin- und Golddoppelsalz sind amorphe, gelbe Niederschläge.

30. Curarin $C_{18}H_{35}N$ (SACHS, *A.* 191, 254). *V.* An Schwefelsäure gebunden im Curare (dem Pfeilgift der Indianer), welches durch Auskochen von Strychnosarten (*Str. toxifera*, *Str. Schomburghii*, *Str. cogens*, *Str. Castelnacana*, *Str. Gubleri* und *Str. Crevauxii* (PLANCHON, *J.* 1880, 1072) mit Wasser bereitet wird (vgl. PREYER, *Z.* 1865, 381). — *D.* Der wässrige Auszug des Curare wird mit nicht überschüssigem Kaliumquecksilberjodid gefällt und der Niederschlag, unter Wasser, bei 60° durch H_2S zerlegt. — Färbt sich mit Vitriolöl roth. — Wirkt, in Wunden eingeführt, stark giftig. — $(C_{18}H_{35}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelblichweißer Niederschlag. Zersetzt sich sehr bald unter Violettfärbung. — Pikrat $C_{18}H_{35}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3O$. Gelber Niederschlag.

31. Cusko-Alkaloïde.



MANN, *B.* 22, 677). — *D.* Man kocht 200 g Rohhygrin, nach Entfernung des Cuskhygrins durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit HNO_3 , 1 Stunde lang mit 150 g HCl (von 33%), versetzt die mit Aether ausgeschüttelte Lösung mit 250 g Kalilauge (2 Thle. KOH + 1 Thl. Wasser), und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird nach dem Trocknen verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionirt (LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* 28, 578). — Flüssig. Siedep.: 92–84° bei 20 mm; 111–113° bei 50 mm. Spec. Gew. = 0,935 bei 17/4°. Zersetzt sich am Licht. Wird von rauchender Salzsäure, bei 120°, nicht verändert. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) zu Hygrinsäure $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ oxydirt. — $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO.HCl}$. Nadeln, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base. — $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO.HJ}$. — Pikrat $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO.C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 148°.

Oxim $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N:N.OH}$. Nadeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzpt.: 116–120° (LIEBERMANN, KÜHLING, *B.* 26, 852). Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroin. Verbindet sich mit CH_3J . — Pikrat $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O.C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$. Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 160°.

Jodmethylat des Oxims $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O.CH}_3\text{J}$. Nadeln (LIEBERMANN, KÜHLING).

2. Base $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. *V.* In den Cuskoblättern (LIEBERMANN, *B.* 22, 678). — Flüssig. Siedep.: 215° bei 50 mm. Spec. Gew. = 0,982 bei 18°. Wird von rauchender Salzsäure, bei 120°, nicht verändert. — $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.2HCl}$. Krystallmehl. — $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.2HCl.2AuCl}_3$. Eigelber, flockiger Niederschlag. — $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.2HBr}$ (LIEBERMANN, KÜHLING, *B.* 24, 409). — $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.2HJ}$. Nadeln (L., K.). — Pikrat $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.2C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$. Krystalle (aus siedendem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.2CH}_3\text{J}$. Krystallinisches Pulver (aus Aether). Sehr schwer löslich in Alkohol (LIEBERMANN).

3. Cuskhygrin $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_{11}\text{H}_{18}(\text{N.CH}_3)_2\text{O}$. *V.* In den Cuskoblättern (LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* 28, 578). — Öl. Siedep.: 185° (i. D.) bei 32 mm; spec. Gew. = 0,9767 bei 17°. Mischbar mit Wasser. Inaktiv. Bei der Oxydation durch viel Chromsäuregemisch entsteht Hygrinsäure. — $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.HCl}$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag (aus absol. Alkohol). — $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.2HCl.PtCl}_5$. Niederschlag. — $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.2HCl.2AuCl}_3$. Gelber Niederschlag. — Das Nitrat ist äußerst leicht löslich in Wasser.

32. Cytisin, Ulexin $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{CH:CH.C.CH(C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH:N.Ü.NH.CH}_2 \end{matrix} \text{CO (?)}$. *V.* In den Samen von *Cytisus Laburnum L.* (HUSEMANN, *Z.* 1869, 677; PARTHEIL, *Arch. der Pharm.* 230, 1; *B.* 23, 3202; 24, 635; BUCHKA, MAGALHAËS, *B.* 24, 255, 676; MOER, *R.* 10, 47). In den Samen von *Ulex Europaeus* (GERRARD, *B.* 19 [2] 838; GERRARD, SYMONS, *B.* 22 [2] 694; PARTHEIL). In den Samen von *Sophora tomentosa* (PLUGGE, *R.* 13, 486). In *Sophora speciosa* und *S. secundiflora*; in *Baptisia tinctoria*; in *Euchresta Horsfieldii* (PLUGGE, *R.* 15, 187). Im Samen von *Euchresta Blossfieldii* (PLUGGE, *Privatmitth.*). In den Samen verschiedener Papilionaceen (PLUGGE, *B.* 29 [2] 36). — *D.* Man extrahirt die gemahlene Samen mit essigsäurehaltigem Alkohol (von 60%) (PARTHEIL) und schüttelt die einge-dampfte und dann mit Natron übersättigte Lösung mit CHCl_3 (BUCHKA, MAGALHAËS; vgl. PARTHEIL). — Große Krystalle. Schmelzpt.: 152–153°. Sublimirt unzersetzt in dünnen Nadeln und Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, CHCl_3 und Benzol, schwer in Aceton, unlöslich in CS_2 , CCl_4 , absol. Aether und Ligroin. Benzol löst 1,26%, Fuselöl 0,30% (MOER). Für eine 2procentige, wässrige Lösung ist bei 17° $[\alpha]_D = -119^{\circ} 57$ (P.). Wird durch FeCl_3 blutroth gefärbt. Bei der Destillation mit Natronkalk oder mit Zinkstaub entsteht Pyrrol. Beim Erwärmen mit conc. HNO_3 und Fällen der Lösung mit Wasser entsteht ein bei 237° schmelzendes Nitrosinitroderivat $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{NO})(\text{NO}_2)\text{O}$. Sehr starke Base; treibt das Ammoniak, schon in der Kälte, aus seinen Salzen aus. Brom erzeugt, selbst bei großer Verdünnung, einen orangegelben Niederschlag $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$. HBr.Br_2 . Giftig.

Salze: BUCHKA, MAGALHAËS; PARTHEIL, *B.* 24, 636. — $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O.HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Lange Krystallfäden. Krystallisirt, aus Alkohol, mit $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O.H}$ in monoklinen (TÖENQUIST, *B.* 24, 257) Krystallen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O.2HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heissem Wasser. — $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O.2HCl.ZnCl}_2$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O.2HCl.PtCl}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Goldgelbe Nadeln. Krystallisirt auch krystallwasserfrei. — $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O.HCl.AuCl}_3$. Rothbraune Nadeln. Schmilzt, unter Schäumen, bei 212–213°. Sehr wenig löslich in heissem Wasser. — $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O.HBr} + \text{H}_2\text{O}$. Nadelchen (P.). Monokline (STANGE) Prismen. — $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O.HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Weingelbe Prismen. — $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O.HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Große Nadeln oder Blättchen. Monokline (CALDERON,

J. 1880, 370). Tafeln. — $(C_{11}H_{14}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Feine Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Cytisintartrat $C_{11}H_{14}N_2O \cdot C_4H_8O_6 + 2H_2O$. Monoklinge (STANGE) Tafeln (PARTHEIL). Leicht löslich in Wasser.

Cytisinjodmethylat $C_{11}H_{14}N_2O \cdot CH_3J + 2H_2O$. Krystalle (BUCHKA, MAGALMAËS, *B.* 24, 677; PARTHEIL, *Arch. Pharm.* 230, 30). Schmelzpt.: 270°. Kalilauge scheidet daraus Methylcytisin $C_{11}H_{13}N_2(CH_3)O$ ab, das (aus Ligroïn) in Nadelchen krystallisirt und bei 134° schmilzt (P.). — $C_{11}H_{13}N_2(CH_3)O \cdot 2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Schmelzpt.: 249—250°. — $C_{11}H_{13}N_2(CH_3)O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Orangegelbe, monokline Blättchen. — $C_{11}H_{13}N_2(CH_3)O \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schmelzpt.: 196°.

Methyleytisinjodmethylat $C_{11}H_{13}N_2(CH_3)O \cdot CH_3J = C_{11}H_{12}N_2(CH_3)_2O \cdot HJ$. *B.* Aus Methylcytisin und CH_3J (PARTHEIL). — Täfelchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Dimethyleytisin $C_{11}H_{12}N_2(CH_3)_2O$. — $C_{13}H_{18}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{18}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Röthlichgelbe Nadelchen.

Dimethyleytisinjodmethylat $C_{11}H_{12}N_2(CH_3)_2O \cdot CH_3J$. *B.* Aus Dimethyleytisin und CH_3J (PARTHEIL). — Amorph. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Trimethylamin und eine Base $C_{10}H_{13}NO_2$, die amorphe Salze ($(C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$; — $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$) liefert. — $C_{11}H_{12}N_2(CH_3)_2O \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Röthlichgelb, amorph.

Cytisinjodäthylat $C_{11}H_{14}N_2O \cdot C_2H_5J$. Krystalle (PARTHEIL). — $C_{11}H_{13}N_2(C_2H_5)O$. $2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Braunrothe Nadeln. — $C_{11}H_{13}N_2(C_2H_5)O \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbbraune Blättchen.

Dibromcytisin $C_{11}H_{12}Br_2N_2O + 3H_2O$. *B.* Das Perbromid des Hydrobromids fällt aus beim Eintröpfeln einer abgekühlten Lösung von 50 g Brom in 200 g absol. Alkohol, in die Lösung von 5 g Cytisin in 100 g absol. Alkohol (PARTHEIL, *Privatmitth.*). — Heiße, wässrige (nicht zu verdünnte) Lösungen erstarren, beim Erkalten, gallertartig. Scheidet sich, beim Einengen bis zur theilweisen Fällung, beim Erkalten, in Warzen aus. Schmelzpunkt: 63°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Silberoxyd (und Wasser) nicht zersetzt. — $(C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gleicht ganz dem Platinsalmiak. — $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Citronengelber Niederschlag; braunrothe Schuppen (aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser). — $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen oder feine Nadeln. Schmelzpt.: 223°. — $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HBr \cdot Br_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. — $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HNO_3$. Lange, atlasglänzende Krystalle. Schmilzt, bei 196—197°, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_{13}H_{14}Br_2N_2O_2 = C_{11}H_{11}Br_2N_2O \cdot C_2H_3O$. Nadelchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 164° (PARTHEIL).

Nitrosocyttisin $C_{11}H_{13}N_2O_2 = C_{11}H_{13}N_2(NO)O$. Feine Nadeln (aus $CHCl_3 + Aether$). Schmelzpt.: 174° (B., M., *B.* 24, 679).

Acetyleytisin $C_{13}H_{18}N_2O_2 = C_{11}H_{13}N_2O \cdot C_2H_5O$. Schmelzpt.: 208° (B., M., *B.* 24, 678).

33. Damascenin $C_{10}H_{16}NO_3$. *V.* In den Samenschalen von *Nigella damascena L.* (SCHNEIDER, *Dissertation*). — Schmelzpt.: 27°; Siedep.: 168°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w.; die Lösungen fluoresciren blau. Das Nitrat färbt sich, in der Hitze, dunkelblau. — $C_{10}H_{16}NO_3 \cdot HCl$. — $(C_{10}H_{16}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Goldgelbes Krystallmehl. — $C_{10}H_{15}NO_3 \cdot H_2SO_4$. Nadelchen. Schmelzpt.: 168—170°.

34. Alkaloïde in den Samen von **Delphinium Staphisagria**.

1. **Delphinin** $C_{29}H_{36}NO_6$. *V.* In den Samen von *Delphinium Staphisagria* (LASSAIGNE, FENEUILLE, *Berz. Jahrb.* 1, 97; 4, 191; COVERBE, *A.* 9, 101; J. EUDMANN, *J.* 1864, 450; MARQUIS, *J.* 1877, 894). — *D.* Man behandelt 1—2 kg der (grauen oder kastanienbraunen) Samen (die schwärzlichen sind sehr arm an Delphinin, COVERBE) mit 4—8 Thln. Alkohol (von 90%), dem 5—10 g Weinsäure zugesetzt sind, destillirt den Alkohol im Vakuum ab, schüttelt den Rückstand mit Ligroïn, übersättigt dann mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Der Aether entzieht dem Niederschlag Delphinin, Delphinoidin und Delphinin. Durch $CHCl_3$ wird dann Staphisagrin aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt zunächst Delphinin (MARQUIS). — Rhombische Krystalle. Löslich bei 20° in 50000 Thln. Wasser, 20,8 Thln. Alkohol (von 98%), 11,1 Thln. Aether und 15,8 Thln. $CHCl_3$ (M.). Inaktiv. Reagirt schwach alkalisch. Verreibt man eine kleine Menge Delphinin mit 1—2 Vol. Aepfelsäure und giebt etwas Vitriolöl hinzu, so wird die Masse orangefarben, nach einigen Stunden dunkelrosenroth und schliesslich schmutzig kobaltblau (TATTERSALL, *J.* 1880, 955). Spektralreaktion des Delphinins: HOCK, *J.* 1881, 977.

Salze: MARQUIS. — ERDMANN hatte dem Delphinin die Formel $C_{24}H_{85}NO_2$ gegeben. — $C_{22}H_{35}NO_6 \cdot 2HCl$. — $C_{22}H_{35}NO_6 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. — $C_{22}H_{35}NO_6 \cdot HJ \cdot HgJ_2$. — $(C_{22}H_{35}NO_6)_3 \cdot 2HNO_3$. — $(C_{22}H_{35}NO_6)_3 \cdot H_2SO_4$.

2. Delphinoïdin $C_{42}H_{63}N_2O_7$. *D.* Scheidet sich aus der ätherischen Mutterlauge von der Darstellung des Delphinins aus (MARQUIS). — In jedem Verhältniss löslich in Alkohol; löslich in 6475 Thln. Wasser und in 3 Thln. absoluten Aethers; leicht löslich in $CHCl_3$. Inaktiv. Versetzt man es mit einem Tropfen concentrirter Zuckerlösung und giebt dann einen Tropfen Vitriolöl hinzu, so entsteht ein gelbbrauner Fleck, der, auf Zusatz einer Spur Wasser, grün wird (R. SCHNEIDER, *Fr.* 12, 219). Mit Schwefelsäure und Bromwasser entsteht eine violette Färbung (M.). — Reaktion auf Delphinin (Delphinoïdin?): TATTERSALL, *Fr.* 20, 118.

Salze: MARQUIS. *De* = $C_{42}H_{63}N_2O_7$. — *De*·2HCl. — *De*·2HCl·2AuCl₃. — *De*·2HNO₃. — *De*·H₂SO₄. — Acetat $C_{42}H_{63}N_2O_7 \cdot 2C_2H_4O_2$.

3. Delphisin $C_{27}H_{46}N_2O_4$ (?). *V.* und *D.*: siehe Delphinin (M.). — Krystalle. Zeigt dieselben Farbenreaktionen wie das Delphinoïdin und hat auch annähernd dieselbe Löslichkeit in Alkohol und $CHCl_3$.

4. Staphisagrין $C_{22}H_{33}NO_6$. *V.* und *D.* Siehe Delphinin. — Unterscheidet sich von den übrigen Alkaloïden in den Delphiniumsamen durch seine geringe Löslichkeit in Aether (COUERBE; ERDMANN; MARQUIS). — Amorph; löslich in 200 Thln. Wasser und 855 Thln. Aether (M.); in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Inaktiv. Färbt sich, mit Schwefelsäure und Bromwasser, vorübergehend schwach röthlich.

Salze: MARQUIS. *St* = $C_{22}H_{33}NO_6$. — *St*·HCl. — *St*·HCl·AuCl₃. — *St*·HgJ₂ (?). — *St*·HNO₃. — *St*·H₂SO₄. — Acetat $C_{22}H_{33}NO_6 \cdot C_2H_4O_2$.

35. Alkaloïde der *Dita*-Rinde. Die Ditarinde stammt von der auf den Philippinen wachsenden Apocinee *Echites scholaris* L. (*Alstonia scholaris* Brown) und wird als Fiebermittel benutzt (JOBST, HESSE, *A.* 178, 49; HESSE, *A.* 203, 144).

1. Ditamin $C_{19}H_{19}NO_5$. *D.* Die durch Ligroïn entfettete Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung entzieht man das Ditamin durch verdünnte Essigsäure. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren und wird daraus durch NH_3 in Floeken gefällt. — $(C_{19}H_{19}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Blassgelber, amorpher, flockiger Niederschlag.

2. Echitamin, Ditain $C_{22}H_{28}N_2O_4 + 4H_2O$ (HESSE; HARNACK, *B.* 11, 2004). *D.* Die alkalisch gemachte Lösung des Ditarindenextraktes, aus welcher durch Aether das Ditamin extrahirt worden ist, wird mit festem Kali versetzt und mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich salzsaures Echitamin aus, das man aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und mit concentrirter Kalilauge zerlegt (HESSE). — Dieck, glasglänzende Prismen (aus absolutem Alkohol oder wässrigem Aceton). Verliert in Excicator 1H₂O und bei 80° noch 2H₂O. Verliert bei 105° alles Krystallwasser, reagirt aber dann nicht mehr alkalisch. Die entwässerte Base liefert, beim Lösen in HCl, dasselbe Salz, wie die wasserhaltige Base. Ziemlich leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, äußerst wenig löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aether. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzen bei 206°. Lit.ksdrehend; für die Lösung von $(C_{22}H_{28}N_2O_4 \cdot 4H_2O)_p = 2$ in Alkohol (von 97%) ist $[\alpha]_D = -28,8^\circ$. Reagirt stark alkalisch; fällt Kupfer- und Bleioxyd aus den Salzen; wird aus der Lösung seiner Salze durch NH_3 nicht gefällt (Unterschied von Ditamin). Beim Versetzen mit Chlornatrium wird Natron frei, indem salzsaures Echitamin ausfällt. Schmeckt sehr bitter. Färbt sich mit Vitriolöl intensiv purpurroth. Zersetzt sich, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, unter Bildung eines FEHLING'sche Lösung reducirenden Alkaloïds (HARNACK, *B.* 13, 1648; HESSE, *B.* 13, 1841). — Die Salze krystallisiren meist gut.

Salze: HESSE, *A.* 203, 156. *E* = $C_{22}H_{28}N_2O_4$. — *E*·HCl. Glänzende Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure und Kochsalzlösung. — $(E \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — *E*·HBr + 2H₂O. Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — *E*·HJ. Prismen; äußerst schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{22}H_{28}N_2O_4 \cdot H_2CO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Echitamin absorbirt, in Alkohol oder Aether gelöst, sehr leicht CO₂. Es scheidet sich das Dicarbonat ab, das sich beim Kochen mit Wasser etwas zersetzt. Bei 100–110° verliert es alle Kohlensäure und das Krystallwasser.

— Oxalat ($C_{22}H_{28}N_2O_4$). $C_2H_2O_4$. Krystallpulver; sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Oxyechitamin $C_{22}H_{28}N_2O_6$ (?). *B.* Beim Abdampfen einer wässrigen Echitaminlösung an der Luft oder beim Erhitzen der freien Base auf $110-120^\circ$ (HESSE, *A.* 203, 162). — Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Salzsäure. Löst sich in concentrirter Salpetersäure mit Purpurfarbe. Das salzsaure Salz bildet bräunliche Tropfen. Das Platindoppelsalz zersetzt sich leicht.

3. **Echitenin** $C_{20}H_{27}NO_4$. *D.* Wird aus dem alkoholischen Extrakt der Ditarinde zugleich mit Echitamin ausgezogen und bleibt beim Fällen des Echitamins mit Salzsäure in Lösung. Man übersättigt die Mutterlauge mit Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus (HESSE, *A.* 203, 147). — Bräunliche, amorphe Masse. Schmilzt oberhalb 120° . Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, fast gar nicht in Ligroin. Löst sich, frisch gefällt, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Reagirt alkalisch. Die Salze sind amorph. — $(C_{20}H_{27}NO_4.HCl)_2.HgCl_2 + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag. — $(C_{20}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag.

36. Emetin. *V.* Ist der wirksame Bestandtheil der Brechwurzel (*Radix Ipecacuanhae*) von *Cephaelis Ipecacuanha* (Brasilien, Neu-Granada) (PELLETIER, MAENDIE, *A. ch.* [2] 4, 172; GLÉNARD, *A. ch.* [5] 8, 233; LEFORT, *Z.* 1869, 414; LEFORT, F. WÜRTZ, *A. ch.* [5] 12, 277; PODWYSSOTZKI, *Fr.* 19, 481). — *D.* Ipecacuanhapulver wird erst mit Aether und dann mit Ligroin entfettet und hierauf mit etwas Salzsäure zum dicken Brei angerührt. Man giebt Eisenchlorid (10—13% vom Gewicht der Ipecacuanha) und überschüssige Soda hinzu, lässt längere Zeit stehen und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherlösung wird mit verdünnter Säure geschüttelt, die saure Lösung mit Soda übersättigt und das freie Emetin in kochendem Ligroin gelöst (PODWYSSOTZKI). Verfahren von KUNZ: *J.* 1887, 2213. — Scheidet sich, beim Verdunsten der Lösung, in Ligroin, an der Luft, in Krusten ab, aus Alkohol oder Aether in feinen Blättchen. Schmelzp.: $62-65^\circ$ (P.); 63° (K.). Leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 ; schwer löslich in kaltem Ligroin und Benzol: löslich in 1000 Thln. kalten Wassers. Sehr bitter. Färbt sich am Lichte rasch gelb. Wirkt stark brecheneregend; giftig.

Quantitative Bestimmung des Emetins: KELLER, *Fr.* 32, 262; KOTTMAYER, *Fr.* 32, 263.

Nach GLÉNARD kommt dem Emetin die Formel $C_{30}H_{44}N_2O_4$ zu, nach LEFORT und WÜRTZ $C_{28}H_{40}N_2O_5$, nach KUNZ $C_{30}H_{40}N_2O_5$. — $C_{30}H_{44}N_2O_4.2HCl$. Krystalle (G.). — $C_{28}H_{40}N_2O_5.2HNO_3$. Krystalle. Löslich in 100 Thln. kalten Wassers (L., W.).

Nach PODWYSSOTZKY sind die Emetinsalze amorph, glasartig und meist leicht löslich in Wasser und Alkohol, nur das Chromat und Nitrat sind schwer löslich.

Methylemetin (KUNZ). — $C_{30}H_{40}N_2O_5.CH_3Cl.HCl.PtCl_4$.

37. Alkaloid der Stengel und Blätter von *Ephedra vulgaris*. Pseudoephedrin $C_{10}H_{15}NO$. *D.* Man versetzt das alkoholische Extrakt der krautigen Theile von *Ephedra vulgaris* mit Ammoniak und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Nach dem Abdestilliren des $CHCl_3$ versetzt man den Rückstand mit Salzsäure, krystallisirt das gebildete Hydrochlorid mehrmals aus Aether-Alkohol um und zersetzt es durch Kaliumcarbonat (LADENBURG, OELSCHLÖGEL, *B.* 22, 1823). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: $114-115^\circ$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert ein Nitrosoderivat. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoësäure oxydirt. Liefert mit conc. Salzsäure bei 180° Methylamin. Giftig. Wirkt, innerlich angewandt, mydriatisch. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 176° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Lange Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{10}H_{15}NO.HBr$. Schmelzpunkt: $174-175^\circ$. — $C_{10}H_{15}NO.HJ$. Schmelzp.: 165° .

Nitrosoderivat $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_{10}H_{14}(NO)NO$. Schmelzp.: $80-82^\circ$ (LADENBURG, OELSCHLÖGEL).

Dibenzoylpseudoephedrin $C_{24}H_{23}NO_8 = (C_6H_5.CO)_2.C_{10}H_{15}NO$. Nadelbüschel (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: $119-120^\circ$ (LADENBURG, OELSCHLÖGEL).

38. Epiguanin $C_{10}H_{13}N_3O_2$. *V.* Im Harne von Irrsinnigen (KRÜGER, *J. Th.* 24, 679). — Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißer Natronlauge (von 33 %). Giebt (mit HNO_3 und Natronlauge) die Xanthinreaktion.

39. Ergotin $C_{35}H_{40}N_4O_6$. *V.* Im Mutterkorn (TANRET, *A. ch.* [5] 17, 493). — *D.* Man zieht das Mutterkorn mit Alkohol von (95 %) aus, versetzt den alkoholischen Aus-

zug mit Natron bis zur alkalischen Reaktion, destillirt dann allen Alkohol ab und schüttelt den Rückstand mit Aether. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Wasser entfärbt, dann mit concentrirter Citronensäure geschüttelt und der sauren Lösung, durch K_2CO_3 und Aether, das Ergotin in entzogen. Man concentrirt die ätherische Lösung, lässt das Ergotin im Dunkeln auskrystallisiren und krystallisirt es aus Alkohol um. Oder man verdampft die ätherische Lösung ganz zur Trockne, löst das freie Ergotin in der kleinsten Menge kalten Alkohols und giebt das 30—40fache Volumen Aether hinzu. Das krystallisirte Ergotin wird dann gefällt, während das amorphe gelöst bleibt. — Kleine prismatische Nadeln. Färbt sich rasch am Lichte, namentlich in alkoholischer Lösung. Unlöslich in Wasser; löslich bei 20° in 200 Thln. Alkohol (von 95 %) und in 50—60 Thln. siedendem Alkohol; etwas weniger löslich in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark violett. Rechtsdrehend; in alkoholischer Lösung ist $\alpha_D = +335^\circ$; in saurer Lösung ist das Drehungsvermögen bedeutend geringer. Schwache Base; reagirt nicht alkalisch; die Salze reagiren sauer. Wird aus den Salzen durch Natron gefällt; der Niederschlag löst sich im überschüssigen Natron. Die Salze mit Mineralsäuren sind schwer löslich in Wasser und meist amorph. Uebergießt man Ergotin mit etwas Essigäther und lässt Vitriolöl zufließen, so entsteht eine gelbrothe Färbung, die bald in violett und blau übergeht (charakteristisch) — Giftig. — $C_{35}H_{40}N_4O_6 \cdot HCl$. — $C_{35}H_{40}N_4O_6 \cdot HBr$.

Das amorphe Ergotin findet sich in größerer Menge im Mutterkorn wie das krystallisirte. Es ist wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des krystallisirten. Es gleicht ganz diesem, besitzt nur eine größere Löslichkeit und ein geringeres Drehungsvermögen nach rechts. Es löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol.

Bestandtheile des Mutterkorns: DRAGENDORFF, PODWYSSOTZKI, *J.* 1877, 943; DRAGENDORFF, *J.* 1877, 944.

40. Erythrophlein. *V.* In der Rinde von *Erythrophlaeum guineense* (GALLOIS, HARDY, *Bl.* 26, 39), welche den Eingeborenen an der Westküste Afrikas zum Vergiften der Pfeile dient. — Nach HARNACK (*C.* 1897 [1] 301) ist Erythrophlein $C_{28}H_{33}NO_5$ (?) amorph, unlöslich in Benzol und Ligroin und wird von konz. HCl in Methylamin und amorphe Erythrophleinsäure gespalten. Es ist krystallinisch, löslich in Alkohol und Essigäther, wenig in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giftig. Das salzsaure Salz krystallisirt.

41. Esenbeckin. *V.* In der Rinde von *Esenbeckia febrifuga Martius* (AM ENDE, *J.* 1870, 885). — Krystallisirt in Oktaëdern.

42. Eserin, Physostigmin $C_{15}H_{21}N_3O_2$. *V.* In den Calabarbohnen, den Samen von *Physostigma venenosum* (JOBT, HESSE, *A.* 129, 115; HESSE, *A.* 139, 82; vgl. VÉE, *J.* 1865, 456). — *D.* Der frisch bereitete alkoholische Extrakt der Calabarbohne wird mit $NaHCO_3$ und Aether behandelt, die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die filtrirte, saure Flüssigkeit mit $NaHCO_3$ und Aether behandelt (HESSE). — Flache, trimetrische (HÖFINGHOFF, *J.* 1889, 1970) Prismen (aus kalter Benzollösung). Schmelzp.: 105—106° (PETIT, POLONOWSKY, *Bl.* [3] 9, 1008). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 , $CHCl_3$, weniger leicht in kaltem Wasser. Reagirt stark alkalisch. Geschmacklos. Beim Glühen mit Zinkstaub entweicht Methylamin. Oxydirt sich sehr leicht, schon beim Kochen mit Wasser an der Luft. Seine Lösung wird von Chlorkalklösung intensiv roth gefärbt. Auch durch Säuren wird Eserin leicht verändert. Höchst giftig; bewirkt starke Kontraktion der Pupille. Reaktionen des Eserins: EBER, *Fr.* 28, 134; FERREIRA, *Bl.* [3] 9, 753. — $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot HJ \cdot HgJ_2$. Weißer Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und daraus in kleinen Prismen krystallisirend. Schmelzp.: 70° — Benzoat $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_6O_2$. Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 115—116° (PETIT, POLONOWSKY). Löslich in 4 Thln. Wasser bei 18°. — *m*-Kresotinat $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_8H_7O_3$. Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 156—157° (P., P.). Fast unlöslich in Aether. 100 cem Wasser lösen bei 15° 1,7 g.

Jodmethylat $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot CH_3J$. Zerfließliche Prismen. Schmilzt gegen 100°, unter Zersetzung (PETIT, POLONOWSKY). Unlöslich in Aether. Bei der Destillation mit Kali entsteht Methylamin.

43. Fleischbasen. 1. Xanthokreatinin $C_6H_{10}N_4O$. *V.* Im Fleische (A. GAUTIER, *alcaloïdes dérivés... des tissus animaux.* Paris, 1886, p. 47; *Bl.* 48, 16). Im Harn des Löwen (COLASANTI, *G.* 21 [2] 189). — *D.* 30 g zerkleinertes Ochsenfleisch werden 24 Stunden lang mit 60 l Wasser macerirt, denen vorher 15 g Oxalsäure und 60 cem käufliche Wasserstoffsperoxydlösung beigemischt wurden. Dann kocht man auf, kolirt, kocht das Filtrat nochmals auf, filtrirt durch Papier und verdunstet das Filtrat im

Vakuum bei 50°. Der Rückstand wird mit Alkohol von 99% ausgezogen, die alkoholische Lösung im Vakuum verdunstet, der Rückstand wieder mit Alkohol (von 99%) erwärmt und heifs filtrirt. Man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt dann und fällt das Filtrat mit Aether. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird für sich einige Zeit aufbewahrt, dann mit Aether angerührt und abgesogen. Es hinterbleiben Krystalle A, die man mit Alkohol von 99% wäscht und dann mit Alkohol von 93% auskocht. Hierbei bleiben Krystalle D ungelöst; aus dem alkoholischen Filtrat krystallisiert zunächst Xanthokreatinin und aus der Mutterlauge hiervon die Base $C_{11}H_{24}N_{10}O_5$. Xanthokreatinin findet sich besonders in ermüdeten Muskeln (MONARI, *G.* 17, 367, 385). — Dünne, schwefelgelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol von 99%. Entwickelt in der Hitze Bratengeruch; bei stärkerem Erhitzen werden NH_3 und Methylamin gebildet. Besitzt eine amphotere Reaktion (auf Lackmus). Verhält sich dem Kreatinin analog. Wird gefällt durch $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $AgNO_3$.

2. Chryso kreatinin $C_8H_8N_4O$. V. Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes* . . . p. 49; *Bl.* 48, 18). — D. Siehe Xanthokreatinin. Man löst die Krystalle D in heissem Wasser und erhält aus der Lösung, beim Erkalten, Amphikreatinin und, bei weiterem Einengen der Mutterlauge, Chryso kreatinin. — Orange gelbe Krystalle. Reagirt schwach alkalisch. Wenig löslich in Wasser. Verhält sich wie Kreatinin. Wird durch $ZnCl_2$ und $HgCl_2$ gefällt.

3. Amphikreatinin $C_8H_{19}N_7O_4$. V. Findet sich in sehr kleiner Menge im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes* . . . p. 50; *Bl.* 48, 19). — D. Siehe Chryso kreatinin. — Hellgelbe, schiefe Prismen. Wenig löslich in Wasser. Schwache Base. Verhält sich wie Kreatin.

4. Pseudo xanthin $C_4H_5N_5O$. V. Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes* . . . p. 52; *Bl.* 48, 19). — D. Die alkoholischen Filtrate von der Darstellung des Xanthokreatinins u. s. w. werden im Vakuum verdunstet, der Rückstand in H_2O gelöst, durch Kupferacetat gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Hellgelbes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Salzsäure und in verdünnter Natronlauge. Wird durch $HgCl_2$ und $AgNO_3$ gefällt. Giebt, mit Salpetersäure und Kali, dieselbe Reaktion wie Xanthin; verhält sich überhaupt ganz wie Xanthin.

5. Base $C_{11}H_{24}N_{10}O_5$. V. Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes* . . . p. 53; *Bl.* 48, 20). — D. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Xanthokreatinins. — Dünne Tafeln. Schwache Base.

6. Base $C_{12}H_{25}N_{11}O_5$. V. Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes* . . . p. 53; *Bl.* 48, 20). — D. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Chryso kreatinins. — Seide glänzende Tafeln. Schwache Base.

7. Carnin $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. V. Im Fleischextrakt (WEIDEL, *A.* 158, 353). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (LIPP MANN, *B.* 29, 2650). — D. Die Lösung von 1 Thl. Fleischextrakt in 6—7 Thln. warmem Wasser wird durch konzentrierte Barytlösung genau ausgefällt und das Filtrat, nach dem Abkühlen, mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag, welcher fast alles Carnin enthält, wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und die wässrigen Lösungen mit H_2S behandelt. — Krümliche, mikroskopische Krystalle. Bräunt sich bei 230° und verkohlt bei 239° (KRUKENBERG, WAGNER, *J. Th.* 1883, 69). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral. Verändert sich nicht beim Kochen mit Barytwasser. Geht, beim Erhitzen mit Bromwasser oder Salpetersäure, in Sarkin $C_5H_4NO_4$ über. — Reaktionen des Carnins: KRUKENBERG, WAGNER. — Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Carnin mit $NH_3.O.HCl$ und dann mit FEHLING'scher Lösung entsteht ein Niederschlag $C_7H_8N_4O_3.Cu_2O$ (BALKE, *J. pr.* [2] 47, 547). — $C_7H_8N_4O_3.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_8N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbes Krystallpulver. — $2C_7H_8N_4O_3.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag, kaum löslich in Salpetersäure oder Ammoniak. — Carnin giebt mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser völlig löst.

44. Fumarin $C_{21}H_{19}NO_4$. V. Im Krante von *Fumaria officinalis* (HANNON, *J.* 1852, 550; PREUSS, *Z.* 1866, 414; REICHWALD, *J.* 1889, 2010). In der Rinde, dem Holze von *Bocconia frutescens* (BATTANDIER, *Bl.* [3] 15, 541). — Schmelzp.: 199° (kor.). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 11,2 Thln. $CHCl_3$; in 78,7 Thln. Benzol; in 822,9 Thln. absol. Aether; in 829 Thln. absol. Alkohol und in 3183 Thln. Wasser (R.). Fast unlöslich in Ligroin. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe. — $(C_{21}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Amorph (R.). — $C_{21}H_{19}NO_4.HCl.AuCl_3$ (bei 110°). Brauner, amorpher Niederschlag. — $C_{21}H_{19}NO_4.HJ.HgJ_2$.

45. Gelsemin $C_{22}H_{38}N_2O_4$ oder $C_{24}H_{28}N_2O_4$ (?). *V.* In der Wurzel von *Gelsemium sempervirens* (WORMLEY, *J.* 1870, 884; SONNENSCHN, *B.* 9, 1184). — *D.* Die Wurzel wird mit einem Gemisch aus 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether ausgezogen, die Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und die wässrige Lösung durch Bleiessig gefällt. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Kali gefällt. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, versetzt die Lösung mit Kali und schüttelt mit Aether aus (SONNENSCHN). Darstellung nach GERRARD: *J.* 1883, 1354. — Amorphe, durchsichtige Masse. Krystallisirt schwer aus Alkohol. Schmelzp.: 45° (GERRARD). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Reagirt stark alkalisch. Trägt man $K_2Cr_2O_7$ in eine Lösung von Gelsemin in Vitriolöl ein, so tritt an den Berührungsflächen eine kirschrothe, ins Violette schillernde Färbung ein, die bald grün wird. Schmeckt sehr bitter; giftig. — Eigenschaften des Gelsemins: WORMLEY, *J.* 1882, 1173. — Reaktionen und Nachweis von Gelsemin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 153; RAIMONDI, *Fr.* 26, 743.

Salze: GERRARD. — $C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot HCl$. Prismen. — $C_{49}H_{63}N_5O_{14} \cdot 2HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CUSHNY, *B.* 26, 1715). — $(C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Löslich in heissem Wasser. — $C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot HCl \cdot 2AuCl_3$. — $C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot HBr$. THOMSON (*J.* 1887, 2218) ertheilt dem Gelsemin die Formel $C_{54}H_{69}N_4O_{12}$ (!); CUSHNY (*B.* 26, 1715) die Formel $C_{45}H_{63}N_5O_{14}$.

Gelseminin $C_{24}H_{28}N_2O_4$ oder $C_{22}H_{26}N_2O_8$. *V.* In *Gelsemium sempervirens* (SPIEGEL, *B.* 26, 1055). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 120° . Löst sich in NH_3 und Natron. Unlöslich in Wasser. Stark alkalisch. Sehr giftig. Verdünnte HNO_3 erzeugt eine Säure $C_{17}H_{20}N_3O_8$, die bei 350° noch nicht schmilzt. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. — $C_{22}H_{26}N_2O_8 \cdot HCl$. Mikroskopische Säulen oder Prismen. Bräunt sich bei 330° , ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem absol. Alkohol. Löst sich in 125 Thln. siedendem absol. Alkohols. — $C_{42}H_{47}N_8O_{14} \cdot HCl \cdot PtCl_4$. Bräunlichgelb, amorph. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (CUSHNY, *B.* 26, 1726). — $C_{22}H_{26}N_2O_8 \cdot HNO_3$. Tetraëder oder Oktaëder. Schmilzt bei 188° , unter Zersetzung. Schwer löslich in heissem Alkohol.

CUSHNY (*B.* 26, 1726) ertheilt dem Gelseminin die Formel $C_{42}H_{47}N_8O_{14}$.

Jodmethylat $C_{24}H_{28}N_2O_4 \cdot CH_3J + 2H_2O$ oder $C_{22}H_{26}N_2O_8 \cdot CH_3J + 2H_2O$. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 285° (SPIEGEL, *B.* 26, 1058). Schwer löslich in heissem Alkohol.

46. Alkaloïde in Glaucium luteum (PROBST, *A.* 31, 241). 1. **Glaucin**. *V.* Nur in dem Kraute von *Glaucium luteum*. — *D.* Die Pflanze wird mit Essigsäure zerstoßen, der Saft ausgepresst, erwärmt und, nach dem Filtriren, durch Bleinitrat (fumarsaures Blei) gefällt. Das Filtrat entbleit man durch H_2S , fällt das Glaucin durch Tannin und zerlegt den Niederschlag durch Kalk. — Kleine, schuppige Kryställchen (aus Wasser); scheidet sich, aus der ätherischen Lösung, terpeninartig ab. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bildet krystallisirte Salze.

2. **Glaucopikrin**. *V.* Findet sich, neben Chelerythrin, in der Wurzel von *Gl. luteum*. — *D.* Der essigsäure Auszug der Wurzel wird mit NH_3 gefällt, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt, durch Eichenrindeabsud gefällt und der Niederschlag durch Kalk zerlegt. — Krystallkörner (aus Aether). Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Färbt sich, beim Erhitzen mit überschüssigem Vitriolöl, dunkelgrasgrün. — Die Salze krystallisiren.

47. Harmala-Alkaloïde. *V.* In den Samen von *Peganum harmala* (südrussische Steppen) (FRITZSCHE, *A.* 64, 360). 1. **Harmalin** $C_{18}H_{14}N_2O$. *V.* Findet sich, an Phosphorsäure gebunden, in den Samen (GOEBEL, *A.* 38, 363), und zwar hauptsächlich in den Tegumenten des Samens und fast gar nicht im Kerne (FRITZSCHE). — *D.* Die Samen werden mit essig- oder schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und die Lösung mit festem Kochsalz gesättigt. Die gefällten salzsauren Salze werden in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann bei 50 – 60° partiell mit NH_3 gefällt. Erst schlägt sich Harmin nieder und dann Harmalin. Dieses wird in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, wieder mit $NaCl$ gefällt und der Niederschlag durch Kali zerlegt (F.). Man krystallisirt das Harmalin aus Holzgeist um (O. FISCHER, TAUBER, *B.* 18, 400). — Kleine Tafeln (aus Holzgeist); schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 238° (F., T.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol oder Aether. Wird, durch Oxydation in Harmin übergeführt; so beim Erhitzen des trockenen Chromates oder

beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Nitrates mit Salzsäure. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Nitroharmalin. Wird von Natrium und Alkohol zu Tetrahydroharmin reducirt. Die Salze sind gelb; die Lösung derselben fluorescirt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure, deren wässrige Lösung himmelblau fluorescirt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° entstehen Harmalol $C_{12}H_{12}N_2O$ (s. u.) und CH_3Cl . — $C_{18}H_{14}N_2O.HCl + 2H_2O$. Lange, feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Salzsäure. — $(C_{18}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{14}N_2O.H_2CrO_4$. Orangefarbener Niederschlag, erhalten durch Fällen einer sauren Harmalinlösung mit CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$. Ganz unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{18}H_{14}N_2O.CH_3J$. *B.* Aus Harmalin, CH_3J und Holzgeist (O. FISCHER, TÄUBER, B. 18, 405). — Schmelzpt.: 260° .

Hydrocyanharmalin $C_{18}H_{14}N_2O.CNH$. *D.* Durch Fällen eines Harmalinsalzes mit KCN (FRITZSCHE, A. 68, 351). — Dünne, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Spaltet sich bei 180° in HCN und Harmalin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol. Verhält sich, gegen Säuren, wie eine Base. — $C_{14}H_{16}N_3O.HCl$. Mikroskopische Rhombenoktaëder.

Nitroharmalin $C_{18}H_{13}N_3O_3 = C_{18}H_{13}(NO_2)_2N_2O$. *D.* Man übergießt die Lösung von 1 Thl. Harmalin in 6—8 Thln. Alkohol (von 80%) mit 2 Thln. Vitriolöl und gießt in die Lösung 2 Thle. mäßig concentrirte Salpetersäure. Durch Erwärmen wird der Eintritt der Reaktion befördert; kommt die Flüssigkeit in starkes Kochen, so kühlt man rasch ab, filtrirt das gefällte schwefelsaure Nitroharmalin ab und zerlegt die Lösung dieses Salzes in Wasser durch partiellen Zusatz von Kalilauge; hierbei fallen zunächst Beimengungen aus (FRITZSCHE, A. 68, 355). — Orangegelbe, feine, mikroskopische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether, viel leichter in Alkohol. — $C_{18}H_{13}N_3O_3.HCl$. Feine, gelbe, prismatische Krystalle. — $(C_{18}H_{13}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag; wandelt sich, nach einiger Zeit, in mikroskopische Krystalle um. — Das Disulfid ist in Wasser und besonders in wässriger schwefeliger Säure sehr schwer löslich (Trennung des Nitroharmalins von Harmalin und Harmin). — $C_{18}H_{13}N_3O_3.H_2SO_4$. Hellgelbe Krystalle. — $(C_{18}H_{13}N_3O_3)_2.Ag_2O$. Gallertartiger, gelbrother Niederschlag, erhalten durch Fällen von Nitroharmalinnitrat mit ammoniakalischer Silberlösung (FRITZSCHE, A. 72, 306).

Hydrocyanitroharmalin $C_{18}H_{13}(NO_2)_2N_2O.HCN$. *D.* Man versetzt eine concentrirte Lösung von Nitroharmalinacetat mit concentrirter Blausäure (FRITZSCHE, A. 72, 307). — Feine, gelbe Nadeln. — Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in seine Bestandtheile.

Harmalol $C_{12}H_{12}N_2O + 3H_2O$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei dreistündigem Erhitzen auf 150° von 3 g Harmalin mit 100 cem conc. Salzsäure (O. FISCHER, B. 22, 638). — Rothe Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt, aus verd. Alkohol, mit $3H_2O$. Löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, wenig in Benzol. Oxydirt sich leicht — $C_{12}H_{12}N_2O.HCl$. Krystalle. — $(C_{12}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$.

Acetylderivat $C_{14}H_{16}N_2O_3$. Gelbe Warzen (O. FISCHER).

2. Harmin $C_{18}H_{12}N_2O$. *V.* Findet sich in den Peganumsamen in kleinerer Menge als Harmalin (FRITZSCHE, A. 64, 365). — *B.* Bei der Oxydation von Harmalin (FRITZSCHE). — *D.* Man erhitzt in einem Kolben von 1,5—2 l Inhalt 10 g Harmalin mit 100 g Alkohol und 100 g rauchender Salzsäure bis zum beginnenden Sieden und fügt, nach Entfernen der Flamme, allmählich 5—6 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,425) hinzu (O. FISCHER, B. 22, 640). Nach 24 Stunden saugt man das ausgeschiedene Hydrochlorid ab und zerlegt es durch Ammoniak. — Vierseitige, monokline Prismen (aus Alkohol) (SCHABUS, J. 1854, 525). Schmilzt, unter Schwärzung, bei $256-257^{\circ}$ (O. FISCHER, TÄUBER, B. 18, 400). Kaum löslich in Wasser; in Alkohol schwerer löslich als Harmalin; etwas löslich in Aether. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° entstehen CH_3Cl und Harmol $C_{12}H_{10}N_2O$. Mit CrO_3 (und Schwefelsäure) wird Harminsäure $C_{10}H_8N_2O_4$ gebildet. Wird von Natrium und Alkohol zu Tetrahydroharmin reducirt. Brom erzeugt ein Tetrabromid. — Die Salze sind farblos; ihre verdünnten, wässrigen Lösungen fluoresciren indigoblau. — $C_{18}H_{12}N_2O.HCl + 2H_2O$. Farblose Krystalle; löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in verdünnter Salzsäure. — $(C_{18}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Flockiger Niederschlag; wird beim Erhitzen der Flüssigkeit krystallinisch. — $(C_{18}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). — $C_{18}H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Krystalle. — $C_{18}H_{12}N_2O.H_2CrO_4$. Oeliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, starkem Alkohol. — Dioxalat $C_{18}H_{12}N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. Feine Krystalle.

Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2O.CH_3J$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von Harmin mit CH_3J und Holzgeist (O. FISCHER, TÄUBER, B. 18, 402). — Lange Nadeln. Färbt sich bei 282° dunkel und schmilzt bei 298° .

Dichlorharmin $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$. *D.* Man versetzt eine 10–15% starke Salzsäure enthaltende, sehr verdünnte Lösung von salzsaurem Harmin allmählich mit $KClO_8$, bis die Lösung rein gelb geworden ist. Das ausgeschiedene salzsaure Dichlorharmin krystallisiert man aus Alkohol um und zerlegt es mit Natron (FRITZSCHE, *J.* 1862, 377). — Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Natron; löslich in Alkohol, Aether, CS_2 , Benzol. Die Salze sind in überschüssiger Säure sehr schwer löslich; die neutralen Salze geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.HCl + 2H_2O$. Haar- oder nadelförmige Krystalle, unlöslich in Kochsalzlösung. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.J_2$ (?). Schmutzig grünblaue Nadeln. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.HNO_3$. In Wasser schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Nitroharmin $C_{13}H_{11}N_3O_3 = C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$. *B.* Bis jetzt nicht aus Harmin dargestellt. Entsteht beim Eingießen einer Lösung von 1 Thl. Harmalin in 2 Thln. Wasser und der erforderlichen Menge Essigsäure in 12 Thle. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Man kocht kurze Zeit, kühlt dann ab, übersättigt mit Aetzkali und löst das gefällte Nitroharmin in heißem Wasser, unter Zusatz von HCl . Die Lösung wird mit concentrirter Salzsäure gefällt, das erhaltene salzsaure Salz durch NH_3 zerlegt und das freie Nitroharmin in heißem, starkem Alkohol gelöst (FRITZSCHE, *A.* 88, 329). — Schwefelgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether, leicht in kochendem Alkohol. — $C_{13}H_{11}N_3O_3.HCl + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $C_{13}H_{11}N_3O_3.J_2$. Gelbbraune, mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser, Alkohol oder Aether fast unlöslich.

Chlornitroharmin $C_{13}H_{10}ClN_3O_3 + 2H_2O = C_{13}H_{10}Cl(NO_2)N_2O + 2H_2O$. *D.* Man versetzt die Lösung eines Nitroharminsalzes mit überschüssigem Chlorwasser und fällt die Lösung mit NH_3 (FRITZSCHE, *A.* 92, 330). Entsteht auch beim Eintragen einer Harmalin-salzlösung in ein Gemisch aus 12 Thln. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 2 Thln. concentrirter Salzsäure. — Wird aus den heißen Lösungen seiner Salze in feinen, mikroskopischen Nadeln gefällt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether. — $C_{13}H_{10}ClN_3O_3.HCl$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser; wird durch viel Salzsäure als eine Gallerte gefällt, die aus verfilzten, haarförmigen Krystallen besteht. — $(C_{13}H_{10}ClN_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, feine Prismen (aus Alkohol). — $C_{13}H_{10}ClN_3O_3.J_2$. Feine Nadeln; löslich in Alkohol.

Bromnitroharmin $C_{13}H_{10}BrN_3O_3 = C_{13}H_{10}Br(NO_2)N_2O$. *D.* Durch Eintragen von sehr verdünntem Bromwasser in eine sehr verdünnte Nitroharminsalzlösung (FRITZSCHE). — Krystallinische Masse (aus Alkohol).

Tetrahydroharmin $C_{13}H_{16}N_2O$. *B.* Bei der Reduktion von Harmin oder Harmalin, in alkoholischer Lösung, mit Natrium oder aus Harmalin mit Zinkstaub und Salzsäure (O. FISCHER, *B.* 22, 637). — Spiefse (aus verd. Alkohol). Schmelzpt.: 199°. Die Lösungen zeigen schwach grüne Fluorescenz, die durch Zusatz von $FeCl_3$ oder $AgNO_3$ verstärkt wird.

Nitrosotetrahydroharmin $C_{13}H_{15}N_3O_2 = C_{13}H_{15}(NO)N_2O$. Hellgelb (O. FISCHER).

Harminetetrabromid $C_{13}H_{12}Br_4N_2O$. *B.* Aus Harmin, gelöst in verd. Schwefelsäure, und überschüssigem Bromwasser (O. FISCHER, *B.* 22, 638). — Flockiger, rothgelber Niederschlag. Verliert, beim Kochen mit Alkohol, alles Brom.

Harmol $C_{12}H_{10}N_2O$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen von 1 Thl. Harmin mit 6 Thln. rauchender Salzsäure auf 140° (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 402). $C_{13}H_{12}N_2O + HCl = C_{12}H_{10}N_2O + CH_3Cl$. Man verdunstet das Produkt, zerlegt den Rückstand mit Soda und krystallisiert den gebildeten Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzpt.: 321°. Kaum löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in wässrigem Alkohol. Die Lösung in Säuren fluorescirt violett. Wird aus der Lösung in Natron durch CO_2 gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Harmolsäure $C_{12}H_{10}N_2O_5$.

Harmolsäure $C_{12}H_{10}N_2O_5$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Schmelzen von (2 g) Harmol mit (8 g) KOH (O. FISCHER, *B.* 22, 642). — Kleine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 246–247°. Liefert, bei der Destillation im luftverdünnten Raum, den Körper $C_{11}H_{10}N_2O$.

Körper $C_{11}H_{10}N_2O$. *B.* Bei der Destillation von Harmolsäure im luftverdünnten Raum (O. FISCHER, *B.* 22, 643). — Sublimirt in kleinen Nadeln. Kaum löslich in Aether. Wird aus der Lösung in verd. Natronlauge durch CO_2 abgeschieden. Die alkoholische und die schwefelsaure Lösung fluoresciren violett. — $(C_{11}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Prismen (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 180°.

Harminsäure $C_{10}H_8N_2O_4 = C_8H_6N_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen innerhalb 2 Stunden der Lösung von 9 g CrO_3 (in 40 g H_2O) in eine siedende Lösung

von 2 g Harmin in 20 g Eisessig (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 403; FISCHER, *B.* 22, 639). Man lässt einige Tage kalt stehen und behandelt dann den gebildeten Niederschlag mit verdünnter Natronlauge. Die alkalische Lösung wird durch H_2SO_4 gefällt. Entsteht auch aus 4 g Harmalin, gelöst in 20 g Eisessig, mit 25 g CrO_3 (gelöst in 80 g Wasser) (O. FISCHER). — Seideglänzende Nadelchen. Färbt sich bei 300° dunkel und schmilzt bei 345° , dabei in CO_2 und Apoharmin zerfallend. Schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Apoharmin $C_8H_8N_2$. *B.* Beim Schmelzen von Harminsäure (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 403). $C_{10}H_8N_2O_4 = C_8H_8N_2 + 2CO_2$. — *D.* Durch Destillation von je (0,5 g) Harminsäure im luftverdünnten Raum (O. FISCHER, *B.* 22, 640). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 183° . Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$ und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Liefert, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Dihydroapoharmin. — $(C_8H_8N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Nadelchen (aus heissem Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_8H_8N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 250° . — $C_8H_8N_2 \cdot HJ + H_2O$. Nadeln (aus verd. Holzgeist). Zersetzt sich bei 220° , ohne zu schmelzen.

Tetrabromid $C_8H_8Br_4N_2$. *B.* Aus Apoharmin, gelöst in verd. Schwefelsäure, und überschüssigem Bromwasser (O. FISCHER, *B.* 22, 641). — Citronengelber Niederschlag.

Dihydroapoharmin $C_8H_{10}N_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 155 — 165° von (1 g) Apoharmin mit (10 g) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,75) und (1 g) amorphem Phosphor (O. FISCHER). — Glänzende Tafeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 48 — 49° ; Siedep.: 262° . Die salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspahn tief orange. Die verd. Lösung des Sulfats fluorescirt violett. — $C_8H_{10}N_2 \cdot HCl$. Feine Nadeln (aus Alkohol + Salzsäure). — $C_8H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen. — $C_8H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Rothbraune, schwer lösliche Nadeln. Schmilzt, unter Schäumen, bei 149° . Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Nitrosodihydroapoharmin $C_8H_9N_3O = C_8H_9(NO)N_2$. *B.* Aus Dihydroapoharmin mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (O. FISCHER, *B.* 22, 642). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134 — 135° . Sublimirt schon bei 100° .

48. Alkaloid aus Hefe $C_{13}H_{20}N_2$. *B.* Bei der Alkoholgärung des Rohrzuckers durch Presshefe (OSER, *Z.* 1868, 572). Nach beendeter Gärung verdampft man die filtrirte Flüssigkeit zum Syrup, säuert mit HCl an und fällt mit metawolframsaurem Natrium. Der Niederschlag wird durch Baryt zerlegt, das freie Alkaloid an HCl gebunden und durch $AuCl_3$ gefällt. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Säuren. — Das Golddoppelsalz ist ein gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird und sich sehr schwer in kaltem Wasser löst.

49. Alkaloid im Hopfen. *D.* Durch Destillation des wässrigen Hopfenextraktes mit MgO , Neutralisiren des Destillates mit HCl und Behandeln der salzsauren Salze mit Alkohol. Das in Lösung gegangene Salz wird durch Kali und Aether zerlegt und die ätherische Lösung an der Luft verdunstet (GRIESSMAYER, *J.* 1874, 903). — Reagirt alkalisch. Riecht nach Coniin. Schmeckt nicht bitter.

Aus Bierextrakt isolirte LERMER (*J.* 1867, 746), durch Fällen mit Phosphormolybdänsäure, ein amorphes, nicht flüchtiges Alkaloid von bitterem Geschmack und schwach alkalischer Reaktion.

50. Hymenodictin $C_{23}H_{40}N_2$. *V.* In der Rinde von Hymenodictyon excelsum (NAYLOR, *J.* 1883, 1414; 1884, 1397). — Krystallinisch. — $C_{23}H_{40}N_2 \cdot 2HCl$. Amorph. — $C_{23}H_{40}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Amorph. — $C_{23}H_{40}N_2 \cdot 2C_2H_5J$. Lange Nadeln.

51. Imperialin $C_{35}H_{60}NO_4$ (?). *V.* In den Zwiebeln der Kaiserkrone (*Fritillaria imperialis*) (FRAGNER, *B.* 21, 3284). — *D.* Die zerstoßenen Zwiebeln werden mit Kalk zerrieben, das Gemenge auf dem Wasserbade völlig eingetrocknet und der Rückstand mit $CHCl_3$ ausgekocht. Die Chloroformlösung schüttelt man mit wässriger Weinsäure, fällt die saure Lösung durch Soda und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kurze Nadeln. Wird bei 248° braun und schmilzt bei 254° . Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung von 5,262 g in 100 cem $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = -35,40^\circ$. Schmeckt sehr bitter. — $C_{35}H_{60}NO_4 \cdot HCl$. Große Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{35}H_{60}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbroth. — $C_{35}H_{60}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelb.

52. Alkaloïde in der Wurzel von *Isopyrum thalictroides* (HARTSEN, J. 1872, 763).

1. **Isopyrin.** *D.* Das wässrige Extrakt der Wurzel wird zum Syrup eingedampft, mit NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, welcher Isopyrin aufnimmt. — Weisgelbes Pulver. Schmeckt bitter. Das salzsaure Salz ist amorph.

2. **Pseudoisopyrin.** *D.* Die mit Wasser erschöpfte Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, dann mit NH_3 gefällt und dem Niederschlage, durch Aether, das Alkaloïd entzogen. — Nadeln. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes wird durch NH_4Cl gefällt (Unterschied von Isopyrin).

53. Koffearin $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. V. In den Kaffeebohnen (PALADINO, *G.* 25 [1] 105). —

D. Man kocht die zerkleinerten Kaffeebohnen wiederholt mit Wasser, unter Zusatz von wenig Kalkmilch, aus, fällt die vereinten Lösungen durch basisches Bleiacetat und entfernt aus der abfiltrirten Lösung das Blei durch H_2SO_4 . Man engt ein, entfernt, durch CHCl_3 , alles Kaffein und verjagt die vorhandene Essigsäure durch mehrfaches Abdampfen mit verd. H_2SO_4 . Durch Jodwismuthjodkalium schlägt man das Koffearin nieder. — Feine, zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter starker Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol. Reagirt schwach alkalisch. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Nadelchen. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Orangefarbene Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

54. Alkaloïde des Leberthrans. Der rothe (nicht der weisse) Leberthran enthält 0,038—0,048% Alkaloïde, von denen Morrhuin und Morrhuinsäure, die (physiologisch) wirksamsten sind (GAUTIER, MOURGUES, *Bl.* [3] 2, 213). Man schüttelt den Thran, in grossen, mit CO_2 gefüllten Flaschen, mit dem gleichen Volumen Alkohol von 35%, der im Liter 3 g Oxalsäure gelöst enthält, versetzt die abgehobene, alkoholische Lösung mit Kalkmilch, bis zur sehr schwach sauren Reaktion, filtrirt und engt das Filtrat, im Vakuum bei 40° , auf $\frac{1}{10}$ des Volumens ein. Man neutralisirt nun genau mit Kalk, verdampft im Vakuum zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol von 83%. Der alkoholische Auszug wird im Vakuum verdunstet, der Rückstand mit Kali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt die ätherische Lösung mit gepulverter Oxalsäure, löst die Oxalate in Wasser und fällt die Alkaloïde durch Kali. Im Kali gelöst bleiben: H_2SO_4 , H_3PO_4 , Glycerinphosphorsäure (von der Zerlegung der Lecithine herührend), Ameisensäure, Buttersäure und Morrhuinsäure. Die gefällten öligen Basen fraktionirt man, wobei zunächst überdestilliren: Normal-Butylamin (Siedep.: 86°), Isoamylamin (Siedep.: 98° ; spec. Gew. = 0,797 bei 0° ; sehr giftig) und Hexylamin. Den oberhalb 120° siedenden Antheil fraktionirt man im Vakuum, wobei Dihydrolutidin übergeht, zurück bleiben Asellin und Morrhuin, die man durch PtCl_4 trennt. Dieses fällt nur das Asellin aus.

1. **Asellin $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_4$** (G., M., *Bl.* [3] 2, 226). Amorphe Flocken. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Schwache Base. — $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Gelber Niederschlag.

2. **Morrhuin $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_3$** (G., M., *Bl.* [3] 2, 229). Dickes, gelbliches Oel. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Starke Base. — $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

3. **Morrhuinsäure $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{C}(\text{OH})\text{CH} \\ \diagdown \text{NH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}$** . (G., M., *Bl.* [3] 2, 232). *V.* Findet sich im Leberthran in lecithinartigen Verbindungen. — *D.* Man schüttelt Leberthran mit Salzsäure (4 Vol. konz. HCl , 100 Vol. Wasser, 20 Vol. Alkohol von 40%), neutralisirt die abfiltrirte saure Lösung mit Soda, verdunstet im Vakuum bei 45° und zerlegt den Rückstand durch verd. HCl . Man neutralisirt die abfiltrirte Säure mit Kali und fällt durch Bleizucker das Bleisalz. — Schmutziggelbe Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Aether, leicht in Alkohol. Löst sich in starker Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. — $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Sehr unbeständiger Niederschlag.

4. **Dihydrolutidin $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N} = (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}$** (G., M., *Bl.* [3] 2, 223). Flüssig. Siedep.: 199° (kor.) bei 770 mm. Leicht löslich in Wasser. Wird von KMnO_4 zu Methylpyridin-carbonsäure oxydirt. — Starke Base. Giftig.

55. Alkaloïde in den Leichen (Ptomaine). SELMI (*J.* 1873, 898) isolirte aus den Eingeweiden von Leichen ein Alkaloïd, das stark reducirende Eigenschaften besaß (vgl.

SCHWANERT, *J.* 1874, 877; RÖRSCH, FASSBENDER, *J.* 1874, 877). Nach DUPRÉ und BENCE JONES (*J.* 1866, 753; 1874, 877) findet sich das Alkaloid, während des Lebens, in der Linse des menschlichen Auges. Es ist ausgezeichnet durch die blaue Fluorescenz saurer Lösungen, namentlich in Schwefelsäure. Später fand SELMI (*B.* 11, 808, 1838), dass mehrere Alkaloide in den Leichen vorkommen. Reaktionen der Leichenalkaloide: SELMI, *Fr.* 18, 506; *J.* 1879, 831.

L. LIEBERMANN (*B.* 9, 151) erhielt aus einer Leiche ein flüssiges Alkaloid, das sich ganz wie Coniin verhielt, aber nicht flüchtig und nicht giftig war (vgl. GELDER, *J.* 1879, 831).

Fäulnissbasen (Litteratur: GUARESCHI, MOSSO, *Les ptomaines*, Turin 1883. BRIEGER, *Ueber Ptomaine*, Berlin 1885. A. GAUTIER, *Sur les alcaloïdes dérivés de la destruction des tissus des animaux*. *Bull. de l'acad. de médecine*, Paris 1886. A. GAUTIER (s. dessen *traité de chimie appl. à la physiologie* 1, 523) beobachtete (1872), dass beim Faulen von Fibrin Alkaloide entstehen.

Nach SELMI (*J.* 1879, 832) entstehen bei der freiwilligen Verwesung von Eiweiß, bei Luftabschluss, zwei Alkaloide, die ganz den Leichenalkaloiden gleichen. Eins von ihnen ist flüchtig und nicht giftig, das andere ist nicht flüchtig und giftig. Beide geben mit HCl krystallisirte Verbindungen. Eigenschaften der bei der Fäulniss von Eieralbumin gebildeten Alkaloide: SELMI, *J.* 1880, 1035. GAUTIER und ETARD (s. GAUTIER, *sur les alcaloïdes* . . . ; *C. r.* 94, 1600) erhielten bei der Fäulniss von Fischfleisch (Makrele) und von Pferdefleisch: Hydrocollidin $C_8H_{15}N$, Parvolin $C_9H_{15}N$ und eine Base $C_{17}H_{35}N_4$. Eine Base $C_8H_{11}N$ ist bei der Fäulniss von Leim beobachtet worden (s. Basen $C_nH_{2n-5}N$). Eine giftige Base findet sich auch im Pepton (BRIEGER, *H.* 7, 277). Bei der Fäulniss von Albuminaten entstehen in den ersten 5–6 Tagen giftige Basen, die aber bei weiterer Fäulniss zerstört werden. So erhielt BRIEGER (*B.* 16, 1187) aus Fleisch (nicht aber aus Eiweiß, Fibrin oder Kreatin) zwei Basen $C_7H_{14}N_2$ und $C_5H_{11}N$, von welchen indessen bloß die letztere giftig war. Nach E. und H. SALKOWSKI (*B.* 16, 1191) wird bei der Fäulniss von Fleisch und Fibrin die nicht giftige Base $C_5H_{11}NO_2$ gebildet. Nach GUARESCHI und MOSSO (*J. pr.* [2] 27, 429) bildet sich, beim Faulen von Fibrin, die flüssige Base $C_{10}H_{15}N$, deren Platinsalz ein fleischfarbener, unlöslicher Niederschlag ist.

In den Ptomainen fand POUCHET (*Bl.* 42, 297) folgende Basen: $C_3H_5NO_2$, $C_7H_{12}N_2O_2$ (?), $C_7H_{18}N_2O_6$ und $C_5H_{12}N_2O_4$. MARINO (*G.* 13, 441) fand in den Ptomainen Neurin, dessen Reaktionen und Giftigkeit übereinstimmen mit dem nicht flüchtigen Ptomain von SELMI. Er hält die Ptomaine für Zersetzungsprodukte des Lecithins. Isolirung und Verhalten der Ptomaine: SOLDANI, *G.* 13, 325; GRÄBNER, *Fr.* 22, 478; MAAS, *J. Th.* 1883, 90; POUCHET, *J. Th.* 1883, 91.

In verschimmeltem Maismehl fanden BRUGNATELLI und ZENONI (*B.* 9, 1437) ein amorphes, in Wasser unlösliches, giftiges (?) Alkaloid. Es gab mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln dieselbe blauviolette Färbung wie Strychnin.

Bei der Fäulniss von Fischen (Seedorsch, Barsch, Häring) sind isolirt worden: Cadaverin, Putrescin (s. Bd. I, S. 1156) und Gadinin (BRIEGER, *Ueber Ptomaine I u. II*, Berlin 1885; *III*, Berlin 1886). Aus faulenden Polyphen isolirte OECHSNER die Base $C_8H_{11}N$ (s. Basen $C_nH_{2n-5}N$).

Gadinin $C_7H_{15}NO_2$. *B.* Bei der Fäulniss von Leichen (BRIEGER) und von Häringen (?) (BOCKLISCH, *B.* 18, 1927). — Nicht giftig.

Mydin $C_8H_{11}NO$. *B.* Beim Faulen von Leichen (BRIEGER, *Ptomaine III*, 25). Entsteht, neben Neuridin, bei der Einwirkung des Typhusbacillus auf peptonisirtes Bluteiweiß (BRIEGER, *J.* 1889, 2029). — Riecht ammoniakalisch. Wirkt sehr reducierend: scheidet aus $AuCl_3$ sofort Gold aus. Nicht giftig. — Pikrat $C_8H_{11}NO.C_6H_5(NO_2)_3O$. Breite Prismen. Schmelzp.: 195°.

Base $C_7H_{17}NO_2$. *B.* Findet sich in 4 Monate altem, faulem Pferdefleisch (BRIEGER, *Ptomaine III*, 27). — Reagirt schwach sauer. Giftig. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bildet kein Platindoppelsalz. — $C_7H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Wasser.

Typhotoxin $C_7H_{17}NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Typhus-Bacillen auf Fleisch (BRIEGER, *Ptomaine III*, 86). — Starke Base. Giftig. — $C_7H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Prismen. Schmelzp.: 176°.

Mydatoxin $C_6H_{15}NO_2$. *B.* Beim Faulen von Leichen und von Pferdefleisch (BRIEGER, *Ptomaine III*, 32). — Stark alkalisch. Giftig. — $(C_6H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 193°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tetanin $C_{13}H_{20}N_2O_4$. *B.* Beim Behandeln von Rindfleisch mit Tetanus-Bakterien (BRIEGER, *Ptomaine III*, 92). In menschlichen, gefaulten Kadavern (Br., *B.* 19, 3120). — Starke Base. Sehr giftig. — $C_{13}H_{20}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Blättchen.

Base $C_{14}H_{20}N_2O_4$. *B.* Entsteht, neben einer Base $C_{10}H_{13}N$, beim Faulen von Fibrin (GUARESCHI, *G.* 17, 509). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 248—250°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Chloroform.

Identisch mit Tyroleucin(?).

Ptomaine bei Infektionskrankheiten: GRIFFITHS, *J. Th.* 1892, 544—547.

Erysipelin $C_{11}H_{13}NO_3$. *V.* Im Harn bei Rothlauf (Erysipelas) (GRIFFITHS, *Bl.* [3] 7, 250). — Rhombische Tafeln. Wird durch $HgCl_2$, $ZnCl_2$ und Pikrinsäure gefällt. Giftig. — $(C_{11}H_{13}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Prismatische Nadeln.

Pleuricin $C_6H_5N_3O_9$ (?). *V.* Im Harn von Pleuritiskranken (GRIFFITHS, *J. Th.* 24, 683). — Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser. Giftig.

GRIFFITHS (*J. Th.* 24, 683) fand im Harn von Influenzkranken ein krystallisiertes Ptomain $C_9H_9NO_4$ und im Harn, bei Carcinom, ein krystallisiertes Ptomain $C_8H_5NO_3$.

56. Lobelin. *V.* An Lobeliasäure gebunden in den Blättern von *Lobelia inflata* (LEWIS, *J.* 1878, 957). — *D.* Die Blätter werden mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, die Lösung konzentriert, mit Magnesia versetzt und mit Fuselöl ausgeschüttelt. — Gelbliche Substanz von Honigkonsistenz. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol, Ligroin. Verharzt an der Luft. Wird durch Alkalien leicht zersetzt. Liefert, bei andauerndem Kochen mit Alkalien oder Säuren, Zucker. Bildet krystallisierte Salze.

57. Alkaloïde in der Loturrinde. Die Rinde stammt von der in Indien einheimischen *Symplocos racemosa* (HESSE, *B.* 11, 1542).

1. **Loturin.** *D.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Soda und Aether behandelt, die ätherische Lösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und dann die Alkaloïde aus der Essigsäure durch Soda und Aether ausgezogen. Die freien Alkaloïde werden in Essigsäure gelöst und die mit NH_3 neutralisirte Lösung durch Rhodankalium gefällt. Hierdurch werden nur Loturin und Colloturin gefällt; den Niederschlag zerlegt man durch Soda und Aether und krystallisirt die freien Alkaloïde aus verdünntem, heißem Alkohol um. Man lässt die erhaltenen Krystalle an der Luft liegen und sucht die glänzenden Krystalle des Colloturins mechanisch aus, während das Loturin rasch verwittert. Ausbeute: 0,24% vom Gewicht der Rinde. — Glänzende Prismen (aus Alkohol oder Aether), die an der Luft rasch undurchsichtig werden. Schmelzp.: 234°. Sublimirt in Prismen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$ und starkem Alkohol. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren fluoresciren stärker blauviolett als Chininlösungen. Die Salze krystallisiren meist gut.

2. **Colloturin.** Ist zu 0,02% in der Rinde enthalten. — Lange, glänzende Prismen (aus Alkohol). Sublimirbar. Die Lösungen in verd. Salz- oder Schwefelsäure fluoresciren blauviolett.

3. **Loturidin.** Ist zu 0,06% in der Rinde enthalten. — Es bleibt gelöst, wenn die essigsäure Lösung der Alkaloïde durch Rhodankalium gefällt wird. Man giebt zu diesem Filtrate NH_3 und schüttelt mit Aether. — Gelbbraune, zähe Masse. Bildet amorphe Salze. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren fluoresciren stark blauviolett.

58. Loxopterygin $C_{26}H_{34}N_2O_2$ (?). *V.* Findet sich, neben einem anderen Alkaloïd, in der rothen Quebrachorinde (von *Loxopterygium Lorentzii Grieseb.*, argentinische Republik) (HESSE, *A.* 211, 277). — *D.* Man zieht die Rinde mit Alkohol aus, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether. Die in den Aether übergegangenen Alkaloïde werden in Essigsäure gelöst und durch Rhodankalium das eine Alkaloïd ausgefällt. Aus dem Filtrate hiervon fällt man durch NH_3 Loxopterygin. — Amorphe Flocken. Schmelzp.: 81°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ violett. Die Lösung in $ClHO_4$ wird beim Erwärmen braunroth. Schmeckt intensiv bitter. Reagirt stark alkalisch.

59. Lupanin $C_{15}H_{24}N_2O$. *V.* Im Samen der blauen Lupine (*Lupinus angustifolius*) (M. HAGEN, *A.* 230, 367; SIEBERT, *Privatmitth.*). — *D.* Die mit möglichst wenig Wasser eingeweichten Samen werden wiederholt mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade verdunstet. Man übersättigt den Rückstand mit KOH und schüttelt ihn wiederholt mit Ligroin. Die Ligroinlösung schüttelt man mit Salzsäure, verdunstet den salzsauren Auszug im Wasserbade,

versetzt den Rückstand mit Kali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet. — Hellgelber Syrup, der bei -16° flüssig bleibt. Fluorescirt grün. Schmeckt eingetrichtert bitter. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, CHCl_3 und Ligroin. Nicht flüchtig. Wird von konc. HCl bei 200° nicht angegriffen; auch nicht durch Kochen mit Kalilauge. Beim Glühen mit Natronkalk entweichen NH_3 und eine Base $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}$ (?). Bei der Oxydation, durch KMnO_4 , in saurer Lösung, entsteht ein bei 147° schmelzender Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$, der sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und CHCl_3 löst und krystallisirt. Starke Base. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Das bei 90° entwässerte Salz schmilzt bei 127° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Rothe Warzen oder hellgelbe, orangerothe, dunkelrothe Krusten. Scheidet sich erst aus sehr concentrirter Lösung aus, ist aber, einmal ausgeschieden, schwer löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Das bei 100° entwässerte Salz schmilzt bei $230-231^{\circ}$ (S.). — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Kanariengelber, amorpher Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst und dann in goldgelben, seidglänzenden Nadeln auskrystallisirt. Schmelzp.: $198-199^{\circ}$ (S.). Fast unlöslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$. Tafeln. Schmelzp.: 111° (S.). — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HJ} + 2\text{H}_2\text{O}$. Hellgelbe Krystalle (aus heißem Wasser). Das entwässerte Salz schmilzt bei 184° . Fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, CHCl_3 und Ligroin. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HSCN} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Gelblichweiße Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Jodmethylat $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{J}$. B. Aus Lupanin und CH_3J bei $110-120^{\circ}$ (HAGEN, A. 230, 379; SIEBERT, *Privatmitth.*). — Krystalle. Schmilzt bei $248-249^{\circ}$, unter Zersetzung. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Kali, unverändert gefällt. — Die aus dem Jodid, durch Ag_2O abgeschiedene, freie Base ist ein Syrup. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Aeußerst zerfließliche Krystalle. Schmelzp.: 128° . Unlöslich in Aether. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Tiefrothe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{AuCl}_3$. Citronengelbe, seidglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether und CHCl_3 .

Das flüssige Lupanin krystallisirt, beim Stehen, im Vakuum, über H_2SO_4 (SOLDAINI, G. 23 [1] 149). Es ist sehr zerfließlich und rechtsdrehend. Beim Kochen des Perbromids mit Alkohol (von 96%) entsteht ein Salz $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HBr}$ (?), das bei 233 bis 234° , unter Zersetzung, schmilzt und rechtsdrehend ist (SOLDAINI, G. 25 [1] 352). Die Salze sind meist weniger löslich und krystallisiren leichter, als jene des festen Lupanins. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Prismen. Schmelzp.: $132-133^{\circ}$. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Schmelzp.: $198-199^{\circ}$. Unlöslich in kaltem Wasser oder absol. Alkohol. — Perbromid $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{Br}_3$ (?). Schmelzp.: 134° . — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HJ}$. Schmelzp.: $181-182^{\circ}$. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HSCN} + \text{H}_2\text{O}$. Schmelzp.: $183-184^{\circ}$. Fast unlöslich in kaltem Wasser oder absol. Alkohol.

Jodmethylat $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Schmelzp.: 239° (SOLDAINI).

Festes Lupanin $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. V. Neben flüssigem Lupanin im Samen von *Lupinus albus* (SOLDAINI, G. 23 [1] 145; 25 [1] 365). — D. Der wässrige Auszug der gepulverten Samen wird eingeeignet, mit Aetzkalk eingetrocknet und mit Ligroin ausgeschüttelt. Die Ligroinlösung wird mit HCl (von 4–5%) geschüttelt, die abgehobene Säurelösung mit Aetzkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit wenig Aether, der flüssiges Lupanin auflöst. Das zurückgebliebene feste Lupanin krystallisirt man aus Ligroin un. — Monokline (?) Krystalle. Schmelzp.: 99° . Schmeckt sehr bitter. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, CHCl_3 , weniger in Benzol, fast unlöslich in Ligroin (Siedep.: $45-60^{\circ}$). Die wässrige Lösung trübt sich beim Kochen. Reagirt stark kaustisch. Inaktiv. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Zerfließlich. Schmelzp.: $105-106^{\circ}$. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. — $(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Glänzende, orangegelbe Krystalle (aus heißem Wasser). Zersetzt sich beim Schmelzen. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Orangegelbe, glänzende Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt, bei $182-183^{\circ}$, unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser. — Perbromid $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{Br}_3$ (?). Schmelzp.: $123-124^{\circ}$. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HJ}$. Schmelzp.: $171-179^{\circ}$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und absol. Alkohol. — $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{HSCN} + \text{H}_2\text{O}$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 123 bis 124° . Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Krystalle. Schmelzp.: $237-238^{\circ}$ (SOLDAINI, G. 23 [1] 163). Sehr leicht löslich in Wasser.

60. Lupinin $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{N}_2(\text{OH})_2$. V. In den Lupinensamen (von *Lupinus luteus*) (G. BAUMERT, B. 14, 1150; vgl. BEYER, J. 1872, 804). — D.: BAUMERT, B. 15,

1951. — Krystalle des rhombischen Systems. Schmelzp.: 67—68°. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 255—257°. Riecht fruchtartig, schmeckt intensiv bitter. Liefert, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 180°, Anhydrolupinin $C_{21}H_{38}N_2O$ und bei 200° Dianhydrolupinin $C_{21}H_{36}N_2$. Beim Erhitzen von salzsaurem Lupinin mit P_2O_5 auf 180° wird Oxylupinin $C_{21}H_{40}N_2O_5$ gebildet und daneben Anhydrolupinin. Natrium löst sich in geschmolzenem Lupinin unter Wasserstoffentwicklung; das gebildete Salz wird, durch Wasser, in freies Lupinin und Aetznatron zerlegt (BAUMERT, *B.* 15, 631). Liefert mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat.

Salze: BAUMERT. $L = C_{21}H_{40}N_2O_2$. — $L \cdot 2HCl$. Grofse, rhombische Krystalle. — $L(HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Monokline (?) Krystalle, löslich in Wasser. — $L(HCl \cdot AuCl_2)_2$. Nadeln; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $L \cdot 2HNO_3$. Rhombische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $L \cdot H_2SO_4$. Zerfliessliche Säulen.

Aethylupinin. Das Jodür $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5J)_2$ entsteht aus Lupinin und C_2H_5J bei 100° (BAUMERT, *B.* 14, 1321). — Hexagonale Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Wird nicht von Kalilauge zerlegt, wohl aber durch Ag_2O . — $C_2H_4O \cdot N_2O_2(C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, rhombische Nadeln. — $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5Cl \cdot AuCl_2)_2$. Hellgelber Niederschlag, leicht löslich in starkem Alkohol. Schmelzp.: 70°.

Diacetylupinin $C_{25}H_{44}N_2O_4 = C_{21}H_{38}N_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Lupinin oder besser durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen von Lupinin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BAUMERT, *A.* 224, 314). Man vermischt das Produkt mit Wasser, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser geschüttelt, wobei Diacetylupinin ungelöst bleibt. — Oel. Unlöslich in Wasser. Wird leicht verseift. — $C_{25}H_{44}N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orangegebe, krystallinischer Niederschlag, aus trimetrischen Tafeln bestehend. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Essigsäure und Lupininplatinchlorid.

Anhydrolupinin $C_{21}H_{38}N_2O$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen von Lupinin mit rauchender Salzsäure und 150—200° (LIEBSCHER, *B.* 14, 1880). Beim Erhitzen von salzsaurem Lupinin mit P_2O_5 auf 190° (BAUMERT, *A.* 214, 364). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt (*B.*). Oxydirt sich an der Luft. Riecht wie Coniin. Das salz-, schwefel- und salpetersaure Salz krystallisiren nicht. — $C_{21}H_{38}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Rothe, quadratische Tafeln, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (*B.*).

Dianhydrolupinin $C_{21}H_{36}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Lupinin mit konc. HCl auf 200° (LIEBSCHER, BAUMERT, *A.* 214, 371). — Oel. Siedep. 220°. Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{21}H_{36}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Dunkelrothe, spitze Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser oder verdünntem Alkohol.

Oxylupinin $C_{21}H_{40}N_2O_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem Lupinin mit 3—4 Thln. P_2O_5 auf 175—180° (BAUMERT, *A.* 214, 362). — Gelbliches, unangenehm riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215°. Unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orangegebe Blätter, fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Lupinidin $C_8H_{15}N$. *V.* In der gelben Lupine (BAUMERT, *A.* 224, 325) und im Samen der weissen Lupine (CAMPANI, GRIMALDI, *G.* 19, 432). — *D.* Man zieht die Lupinenkörner mit verdünntem Alkohol, unter Zusatz von H_2SO_4 , aus, verdunstet die Lösung zum Syrup, den man mit absolutem Alkohol zerreibt. Hierbei bleibt saures Lupinidin-sulfat zurück. Das Filtrat wird verdunstet und der Rückstand wieder mit absolutem Alkohol zerrieben, wodurch noch mehr jenes Sulfates erhalten wird. Dann wird das Filtrat verdunstet, der Rückstand in H_2O gelöst und durch $BaCl_2$ die Schwefelsäure entfernt. Man dunstet die Lösung ein, giebt das gleiche Volumen Alkohol hinzu und fällt durch $PtCl_4$ den Rest an Lupinidin (BAUMERT, *A.* 225, 368). Das Sulfat versetzt man mit überschüssigem Kali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Wasserstoffstrome destillirt. — Dickflüssiges Oel. Schmeckt intensiv bitter; riecht nach Schierling. In heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Oxydirt sich leicht, an der Luft, namentlich in Gegenwart von Kali, nicht aber von NH_3 . Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert mit Acetylchlorid kein Acetylderivat. Mit Aethyljodid entsteht nur Lupinidinhydrojodid (*B.*, *A.* 227, 217). Schwaches Gift, das ähnlich wie Curare wirkt (KOBERT, *A.* 227, 219).

Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O$. Das, wie oben angegeben, dargestellte Lupinidin ist ein Gemenge der öligen Base und des krystallisirten Hydrates $C_8H_{15}N + H_2O$. Bei der Destillation verflüchtigt sich zunächst das wasserfreie Lupinidin. Das Hydrat ist in Wasser fast unlöslich. Es liefert mit Säuren dieselben Salze wie die wasserfreie Base.

Salze: BAUMERT, *A.* 225, 369. — Das Hydrochlorid bildet trimetrische (?), sehr zerfliessliche Säulen. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Trimetrische Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 135° und verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 230—240°. Wenig löslich in heissem Wasser, gar nicht in Alkohol. — $(C_8H_{15}N)_2.HJ$ (?) (*B.*, *A.* 227, 215). — $C_8H_{15}N.HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Feine, glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. — $C_8H_{15}N.H_2SO_4$. Mikroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol.

61. Lycopodin $C_{92}H_{52}N_2O_2$. *V.* Im Kraute von *Lycopodium complanatum* (BÜDEKER, *A.* 208, 363). — *D.* Man zieht das trockene Kraut mit Alkohol (von 90%) aus, verdampft den alkoholischen Auszug, behandelt den Rückstand mit lauwarmem Wasser und fällt die wässrige Lösung mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit, dann stark concentrirt, mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das in den Aether übergegangene Lycopodin wird an HCl gebunden. — Wird aus concentrirten Lösungen, durch Kali, harzig gefällt; beim Stehen wandelt sich der Niederschlag in einzelne, lange, monokline Prismen um. Schmelzpt.: 114—115°. Reichlich löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, Fuselöl. Schmeckt stark rein bitter. — $C_{92}H_{52}N_2O_2.2HCl + H_2O$. Glashelle, rhomboëdrische (SÖFFING, *J.* 1884, 463) Krystalle. — $C_{92}H_{52}N_2O_2.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Feine, gelbe Nadelchen.

62. Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von kochender Salzsäure und $SnCl_2$ auf Casein (DRECHSEL, KRÜGER, *B.* 25, 2455; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 39, 426). Zur Reinigung wird das Dibenzoylderivat — Lysursäure (s. u.) — dargestellt, und dieses, durch Erhitzen mit 1 Vol. conc. Salzsäure und 1 Vol. Alkohol auf 130°, zerlegt (DRECHSEL, *B.* 28, 3190). Darstellung aus Casein und Trennung von Arginin: HEDIN, *H.* 21, 299. — $C_6H_{14}N_2O_2.2HCl$. Schmelzpt.: 217°. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{28}N_4O_6$. — $C_6H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + C_2H_6O$. — $C_6H_{14}N_2O_2.HNO_3 + AgNO_3$. Feine Nadeln (aus verd. Alkohol + Aether).

Dibenzoylderivat, Lysursäure $C_{20}H_{22}N_2O_4 = C_6H_{12}(C_7H_5O)_2N_2O_2$. *B.* Beim Schütteln von Lysin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (DRECHSEL, *B.* 28, 3190). Zur Reinigung wird das Barytsalz dargestellt. — Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. — $Ba(C_{20}H_{21}N_2O_4)_2 + 2C_{20}H_{22}N_2O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in heissem, absolutem Alkohol.

63. Mandragorin $C_{17}H_{29}NO_3$. *V.* In der Wurzel von *Mandragora autumnalis* und *M. vernalis* (Südeuropa) (AHRENS, *A.* 251, 312; *B.* 22, 2159). — *D.* Man extrahirt die gepulverten Wurzeln mit Alkohol. — Zerfliessliches Harz. Schmelzpt.: 77—79°. Die Salze wirken mydriatisch. — $C_{17}H_{29}NO_3.HCl + 4HgCl_2$. Blättchen oder Nadeln. Schmelzpt.: 159,5—160,5°. Leicht löslich in Alkohol. — $(C_{17}H_{29}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 193—194°. — $C_{17}H_{29}NO_3.HCl.AuCl_3$. Glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzpt.: 153—155°. Kaum löslich in kaltem Wasser.

64. Melolonthin $C_5H_{12}N_2SO_3$. *V.* In den Maikäfern (*Melolontha vulgaris*); 30 Pfund Maikäfer lieferten 1,56 g Melolonthin (SCHREINER, *B.* 4, 763). — *D.* Die zerquetschten Thiere werden mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung aufgekocht und das eingedampfte Filtrat mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und eingedampft, wodurch harnsaure Salze auskrystallisiren. Das Filtrat von diesen giebt, bei weiterem Eindampfen, ein Gemenge von Leucin und Melolonthin, das man durch Kochen mit Alkohol (von 70%) trennt. Im Alkohol löst sich das Leucin. — Seideglänzende, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Aus ammoniakhaltigem Wasser werden Tafeln erhalten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. Reagirt neutral. Beim Kochen mit Bleioxyd und Kali wird Schwefelblei gebildet.

65. Menispermmin $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?). *V.* Findet sich, neben Paramenispermmin, in den Schalen der Kokkelskörner (PELLETIER, COUERBE, *A.* 10, 198). — *D.* Das alkoholische Extrakt der Schale wird in heissem, säurehaltigem Wasser gelöst, mit NH_3 gefällt, der Niederschlag in verdünnter Essigsäure aufgenommen und wieder mit NH_3 gefällt. Die freien, getrockneten Alkaloide löst man in Alkohol und lässt die Lösung an der Luft

verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit kaltem Alkohol und scheidet Menisperm in vom Pseudomenisperm in durch Aether. — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geschmacklos; nicht giftig. — Das Sulfat bildet prismatische Nadeln.

Paramenisperm in $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?). *D.* Siehe Menisperm in (P., C.). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 250°. Kaum löslich in Wasser; spureweise löslich in Aether, löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren (?).

66. Alkaloïde der Milch (BLYTH, *J.* 1879, 1129). *D.* Milch wird durch CO_2 , Essigsäure und Erwärmen von Albuminaten befreit und dann mit Quecksilberoxydnitrat gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S und fällt dann aus der Lösung, durch Bleiacetat, das Galaktin. — Das Galaktin $C_{54}H_{78}N_4O_{45}$ ist (zu 2–15%) (?) in der Milch enthalten. Es ist eine zerreibliche, amorphe Masse, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag $C_{54}H_{78}N_4O_{45} \cdot 23 PbO$.

Aus dem Filtrat von Galaktin wird, durch Quecksilberoxychlorid, eine Verbindung $C_6H_{18}NO_6 \cdot HgO$ des Laktochroms gefällt. Von dieser Base enthält die Milch nur 0,0001 bis 0,1%; sie bildet hellorangerothe, harzige Massen, die ziemlich leicht in Wasser und in heissem Alkohol löslich sind.

67. Mytilotoxin $C_6H_{15}NO_2$. *V.* In den giftigen Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) (BRIEGER, *Ptomaine III*, 74). — Das Hydrochlorid krystallisirt in Tetraëdern und ist äußerst giftig. — $C_6H_{15}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Mikroskopische Würfel. Schmelzp.: 182°.

68. Nandinin $C_{10}H_{19}NO_4$. *V.* In der Wurzelrinde von *Nandina domestica Thunb.* (Japan) (EYKMAN, *R.* 3, 196). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Wasser. Löst sich in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure mit blauer Farbe. Giftig. Die Salze sind amorph. — $(C_{10}H_{19}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Weisgelber Niederschlag.

69. Nupharin $C_{18}H_{24}N_2O_2$. *V.* Im Rhizom von *Nuphar luteum* (GRÜNING, *J.* 1882, 1156). — Amorph. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Inaktiv.

70. Oleandrin. *V.* In den Blättern und Zweigen des Oleanders (*Nerium Oleander L.*) (LUKOMSKI, *J.* 1861, 546; BETELLI, *J.* 1875, 783). — *D.* Der konzentrierte wässrige Auszug der Blätter wird mit Gerbsäure gefällt und der Niederschlag durch Kalk zerlegt. — Harzartig (*L.*). Sublimirt in mikroskopischen Krystallen; erweicht bei 56° und schmilzt bei 70–75° zu einem grünen Oel (*B.*). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt sehr bitter. Giftig. Bildet amorphe Salze.

Nach LUKOMSKI enthält der Oleander noch ein zweites, nicht giftiges Alkaloïd Pseudourarin; dasselbe wird von BETELLI für ein Gemenge gehalten.

71. Opiumalkaloïde. Opium (*Laudanum*, *Meconium*) ist der eingedickte Milchsafte, welcher beim Anritzen der Mohnköpfe (von *Papaver somniferum*) kurz vor der Reife derselben, ausfließt. Er ist dann am reichsten an Morphin. Die reifen Mohnköpfe enthalten weder Milchsafte, noch Morphin. Opium wird in Kleinasien, Persien, Aegypten und Ostindien gewonnen. Die beste Sorte kommt von Smyrna. Auch in China, Bulgarien, Griechenland, Südfrankreich (und Alger), Italien (Deutschland und England), wird Opium gewonnen. Das Opium enthält Morphin in größter Menge, dann Narkotin, während die übrigen Alkaloïde nur in sehr kleiner Menge vorhanden sind. Nach FLÜCKIGER (*J.* 1869, 7797) werden dem Opium entzogen durch Benzol: 4,5% Narkotin und 6,43% Kautschuk; durch Alkohol: 57,67%; durch Wasser: 9,67% Schleim; durch Essigsäure: 1,73% Salze, Pektinsäure u. s. w.; durch Ammoniak: 7,33% Pektinsäure, und es bleiben 10,38% Cellulose und 2,39% Asche. — In nordamerikanischem Opium (von Hancock) fand PROCTER (*J.* 1871, 771) 15,75% Morphin, 2% Narkotin, 5,25% Mekonsäure, 11% Kautschuk, Fett und Harze, 33,5% in Wasser lösliche Substanz, 22% unlösliche Substanz und 5% Wasser. In gutem, persischem Opium fand HOWARD (*J.* 1876, 891) 10,4% Morphin; 2,5% Narkotin; 0,57% Thebain; 0,29% Codein; 0,09% Cryptopin. — Das „Opiumwachs“, welches sich auf Mohnköpfen ansammelt, besonders mit zunehmender Reife derselben, besteht aus Cerotinsäurecerylester, Palmitinsäurecerylester (?) und einem (in Chloroform unlöslichen) krystallisirten Körper (HESSE, *B.* 3, 367).

Die Alkalien finden sich im Opium an Mekonsäure und Schwefelsäure gebunden und gehen daher schon in den wässrigen Auszug über. Auch durch Alkohol können sie ausgezogen werden.

Ordnet man nun die Opiumalkaloïde nach ihrem Sauerstoffgehalte (sie enthalten sämmtlich nur ein Stickstoffatom), so bemerkt man, dass viele unter ihnen homologe Reihen bilden.

- | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1. Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ | 9. Mekonidin $C_{21}H_{23}NO_4$ |
| 2. Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$ | 10. Papaverin $C_{21}H_{21}NO_4$ |
| 3. Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$ | 11. Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$ |
| 4. Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$ | 12. Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$ |
| 5. Pseudomorphin $C_{17}H_{19}NO_4$ | 13. Cryptopin $C_{21}H_{23}NO_5$ |
| 6. Codamin } $C_{20}H_{25}NO_4$ | 14. Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$ |
| 7. Laudanin } $C_{20}H_{25}NO_4$ | 15. Oxynarkotin $C_{22}H_{23}NO_8$ |
| 8. Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$ | 16. Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9$ |

Bei den Alkaloïden 1—2 und 5—8 wächst der basische Charakter mit steigendem Kohlenstoffgehalt: Codeïn ist stärker basisch als Morphin, Laudanosin stärker als Pseudomorphin. Die Alkaloïde 5—8 bilden mit HJ äußerst schwerlösliche Verbindungen. — Die Alkaloïde 10—11 reagiren nicht basisch und bilden mit Säuren keine neutral reagirenden Salze.

Auch einige charakteristische Farbenreaktionen sind den Gliedern einer Gruppe eigen. Mit reiner konzentrierter Schwefelsäure färben sich 1, 2 (und 5) schmutzig dunkelgrün; 6—8 schmutzig rothviolett; 12, 13 (und 4) schmutzig grün bis braungrün (Hesse, *A. Spl.* 8, 333).

Trennung der Opiumalkaloïde. Die Lösung der salzsauren Basen, welche höchstens $\frac{1}{6}\%$ Narceïn enthalten darf, wird mit einer genügenden Menge Natriumacetat versetzt und nach 24 Stunden filtrirt. Der Niederschlag (Narkotin und Papaverin enthaltend) wird in verdünntem HCl gelöst, die Lösung so verdünnt, dass sie nur $\frac{1}{4}\%$ Narkotin enthält und dann, durch rothes Blutlaugensalz, das Papaverin gefällt. Das Filtrat vom Narkotin- und Papaverinniederschlage engt man stark ein und lässt stehen, wodurch Narceïn ausfällt. Aus dem Filtrate davon wird, durch Natriumsalicylat, Thebaïnsalicylat gefällt. Aus dem Filtrate hiervon entfernt man die Salicylsäure durch HCl, schüttelt mit $CHCl_3$ aus, neutralisirt die saure Lösung und fällt durch KCNS Codeïn. Aus dem Filtrat vom Codeïnrhodanid wird das Morphin durch NH_3 gefällt.

Trennung nach PLUGGÉ: *Fr.* 30, 385.

1. Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = OH.C_{10}H_5 \left\langle \begin{array}{l} \overset{\overset{O}{\parallel}}{CH(OH).CH} . CH_2 \\ CH_2 \quad \quad \quad \overset{\overset{O}{\parallel}}{CH.N(CH_3)} \end{array} \right\rangle CH_2 + H_2O =$
 $OH.C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} O \\ \overset{\overset{O}{\parallel}}{CH}.C_9H_8(OH).N.CH_3 \end{array} \right\rangle (?)$. V. Wurde von SERTÜNER im Opium entdeckt (TROMMSDORF's Journal d. Pharmacie 14, 1,47; 20, 1,99; GILBERT's Annalen der Physik 55, 61; 57, 192; 59, 50). — D. 20 Thle. Opium werden dreimal mit 60 Thln. heifsen Wasser ausgezogen und jedesmal scharf ausgepresst. Die wässrigen Auszüge werden kochendheifs mit heifser Kalkmilch (aus 5 Thln. CaO) vermischt, einige Minuten lang gekocht, dann filtrirt und der Niederschlag mit heifsem Wasser gewaschen. Alles Morphin befindet sich im Filtrate, die übrigen Alkaloïde im Niederschlage. Die Kalklösung wird bis auf 40 Thle. eingedampft, filtrirt und heifs mit 2 Thln. Salmiak gefällt. Man erwärmt, bis kein NH_3 mehr entweicht, lässt einige Tage stehen und filtrirt dann das gefällte Morphin ab. Es wird durch Lösen in HCl, Kochen der Lösung mit Kalk und Fällen mit NH_4Cl gereinigt (MOHR, *A.* 35, 122). — Die Alkaloïde des Opiums können auch durch Benzol getrennt werden, in welchem Morphin unlöslich ist. Zum Umkrystallisiren des Morphins eignet sich am besten Fuselöl (SCHACHTRUPP, *J.* 1867, 870). — Siehe auch Darstellung des Codeïns. — Kleine, rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1884, 510). Spec. Gew. = 1,317—1,326 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Löslich in 400 Thln. kochendem und in 1000 Thln. kaltem Wasser (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 213). 1000 Thle Wasser lösen bei 10° 0,1 Thl.; bei 40° 0,4 Thl.; bei 100° 2,17 Thle. Morphin (CHASTAINO, *Bl.* 37, 477). 100 Thle. kochenden Alkohols (spec. Gew. = 0,83) lösen 7,5 Thle. und in der Kälte 5 Thle (DUFLOS). Unlöslich in kaltem Aether und Benzol (KURLY, *J.* 1866, 823). Unlöslich in kaltem Anisol (Unterschied von Codeïn). 1 Thl. löst sich bei Siedehitze in 6148 Thln. Aether, in 4379 Thln. $CHCl_3$, in 8930 Thln. Benzol, in 91 Thln. Fuselöl (PRESCOTT, *J.* 1875, 756). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 0,26 Thle. (KURLY). Löslich in 10000 Thln. reinem (alkoholfreiem), kaltem Chloroform, in 111 Thln. $CHCl_3$, denen 10% Alkohol zugesetzt sind (BURG, *Fr.* 19, 222).

Nach FLOIBO (*G.* 13, 496) lösen je 100 Thle.:

Alkohol (absol.)	bei 10,6°	1,132 Thle.	bei 78°	8,623 Thle.
„ (90 ^o / _o)	„ 10,6°	0,377 „	„ 78°	2,991 „
„ (75 ^o / _o)	„ 10,8°	0,223 „	„ 78°	1,985 „
Holzgeist . . .	„ 10,8°	1,675 „	„ 56°	8,466 „
Fuselöl . . .	„ 11,0°	0,268 „	„ 78°	2,247 „
Benzol . . .	„ 9,4°	0,020 „		
Chloroform . .	„ 9,4°	0,040 „	„ 56°	1,235 „
Aether (absol.)	„ 10,0°	0,023 „		

Die alkoholische Morphinlösung reagirt stark alkalisch.

Morphin löst sich leicht in Kali, Natron, Barytwasser und heissem Kalkwasser, sehr wenig in NH_3 (in 117 Thln. Ammoniak vom spec. Gew. = 0,97 — DUFLOS) und Alkalicarbonaten. Linksdrehend; in einer wässrigen Lösung mit 1 Mol. Na_2O und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = -70,23^\circ$; viel stärker linksdrehend in saurer Lösung (HESSE, *A.* 176, 190; vgl. BOUCHARDAT, *A. ch.* [3] 9, 221). Das spezifische Drehungsvermögen in den neutralen Salzen beträgt etwa -128° (TYKOCINER, *R.* 1, 149). Verliert das Krystallwasser erst bei 120° . — Morphin wird sehr leicht oxydirt; schon beim Stehen seiner ammoniakalischen Lösung an der Luft geht es in Pseudomorphin $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ über. Derselbe Körper entsteht bei der Oxydation von Morphin durch salpetrige Säure, KMnO_4 und eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz. Aus Jodsäurelösung scheidet Morphin sofort Jod aus; es reducirt Silberlösung in der Kälte. Salpetersäure ($\text{HNO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) erzeugt eine amorphe Säure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_9$, welche von rauchender Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt wird (CHASTAING). Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosomorphin, die Base $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_6$ (S. 900) und Pseudomorphin. Beim Erhitzen mit Aetzkali entwickelt Morphin Methylamin (WERTHEIM, *A.* 37, 210) und liefert Protocatechusäure und eine andere Säure (BARTH, WEIDEL, *M.* 4, 701). Morphin und KMnO_4 u. s. w.: BARTH, WEIDEL. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° entstehen Dioxyomorphin $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{NO}_6$ und Methyläthylamin. Mit Chlorkalk entsteht die Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{NO}_{10}$ (S. 901) und mit HJ der Körper $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{JO}_5 \cdot 2\text{HJ}$ (S. 901). Liefert, beim Glühen mit (10 Thln.) Zinkstaub: NH_3 , Pyrrol, Pyridin, Trimethylamin, Phenanthren und eine kleine Menge einer öligen, unzersetzt siedenden Base (Phenanthrenchinolin $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$?) (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *A.* 210, 397). Durch Erhitzen mit Säuren, Säurechloriden oder Anhydriden können im Morphin zwei Wasserstoffatome durch Säureradikale vertreten werden. Nur mit Oxalsäure entsteht kein Säurederivat, sondern Trimorphin. Durch Erhitzen mit koncentrirtem HCl, ZnCl_2 oder Vitriolöl geht Morphin in das wasserärmere Apomorphin über. Beim Erhitzen von Morphinjodmethylat mit Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht Dioxyphenanthrendiacetat $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ (S. 908). Beim Erhitzen von Morphin mit Vitriolöl auf 120° entsteht ein Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (CHASTAING, BARILLOT, *Soc.* 54, 165). Bei mehrstündigem Erhitzen auf $115\text{--}120^\circ$ von 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Oxalsäure und 1,5 Thln. Vitriolöl entsteht ein Körper $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4)_2$. Ebenso entstehen, wenn Malonsäure, resp. Bernsteinsäure, an Stelle von Oxalsäure angewendet werden, die Körper $(\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_6)_2$, resp. $(\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_8)_2$ (CHASTAING, BARILLOT, *Soc.* 54, 165). Diese Körper sind amorph, etwas löslich in kaltem Wasser. Sie lösen sich in Alkalien, und beim Stehen der Lösungen an der Luft erfolgt Oxydation und Bildung von Morphinblau $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$, das durch Säuren ausgefällt werden kann (CH., B.). Dieses scheidet sich aus CHCl_3 in blauen Prismen aus; es löst sich sehr leicht in Aether, wenig in Alkohol; unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Beim Kochen von Morphin mit p-Nitrosodimethylanilin (+ Alkohol) entstehen Tetramethyldiaminoazobenzol und Morphinviolett $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4$. Wirkt narkotisch, in grösseren Dosen giftig. Die Salze schmecken intensiv bitter.

Reaktionen des Morphins. Morphin scheidet aus Jodsäurelösung Jod ab (SERULLAS, *Berx. Jahresb.* 11, 238; DUPRÉ, *J.* 1863, 704). Durch kolorimetrische Bestimmung des freien Jods (in CHCl_3 oder CS_2 gelöst) soll sich das Morphin quantitativ bestimmen lassen (PROCTER, STEIN, *J.* 1871, 957). — Lässt man in eine Lösung von Morphin oder eines Morphinsalzes einen Tropfen Eisenchlorid einfließen, so entsteht eine blaue Färbung (ROBINET, PELLETIER, *A.* 5, 172). Die Färbung verschwindet beim Erwärmen und bei Zusatz von Säuren. — Die Lösung von 2–4 mg Morphin in 6–8 Tropfen Vitriolöl vermischt man mit einigen Tropfen Wasser und fügt, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) hinzu. Es tritt eine intensive Carmoisinfärbung ein. Erhitzt man die, nicht mit Wasser versetzte, schwefelsaure Morphinlösung auf $100\text{--}150^\circ$ und gießt, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so entsteht eine dunkelviolette Färbung (HUSEMANN, *A.* 128, 306; *J.* 1875, 981; vgl. J. ERDMANN, *A.* 120, 189). — Beim Uebergießen von Morphin mit einer Lösung von Molybdänsäure in Vitriolöl

entsteht eine violette Färbung, die später in blau und dann in schmutzigrün übergeht (FRÖHDE, *Fr.* 5, 214). — Die Lösung von Kupfervitriol in (nicht überschüssigem) Ammoniak wird durch Morphinsalze smaragdgrün gefärbt (LINDO, *Fr.* 19, 359; vgl. NADLER, *Fr.* 13, 235). — Eine Lösung von Morphin in Vitriolöl wird durch arsensaures Natrium schmutzig violett und dann dunkelmeergrün gefärbt (TATTERSALL, *Fr.* 20, 19). — Beim Uebergießen eines Gemenges von 1 Thl. Morphin und 6—8 Thln. Zuckerpulver mit einem Tropfen Vitriolöl entsteht eine purpurrothe Färbung, die allmählich, durch Wasseranziehung, blauviolett, schmutzig blaugrün und schließlich schmutzig gelb wird (R. SCHNEIDER, *J.* 1872, 747). — Man erwärmt Morphin mit einigen Tropfen Vitriolöl auf dem Wasserbade, zerrührt in der Masse einen kleinen Krystall Eisenvitriol und erwärmt noch eine Minute lang und gießt dann das Ganze in 2—3 cem konzentrierten Ammoniaks. An der Berührungsfäche beider Schichten entsteht eine rothe Färbung, welche am Rande in Violett übergeht. Die Ammoniakschicht färbt sich rein blau (JORISSEN, *Fr.* 20, 422) (Codein zeigt diese Reaktion nicht). — Man erhitzt Morphin mit Vitriolöl auf 190 bis 200°, bis die Masse undurchsichtig und schwarzgrün geworden ist, und gießt dann tropfenweise in Wasser. Die Lösung färbt sich blau, und schüttelt man sie jetzt mit Aether, so färbt sich dieser purpurfarben; schüttelt man die Lösung mit CHCl_3 , so färbt sich das Chloroform blau (JORISSEN). — Beim Vermischen von Morphin mit Vitriolöl und festem Na_2AsO_4 entsteht eine schmutzig violette Färbung, die beim Erhitzen in dunkelgrün und schließlich in grau übergeht (TATTERSALL, *J.* 1880, 955). — Versetzt man eine Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen Methylenacetochlorhydrin und dann mit überschüssigem Vitriolöl, so färbt sich die Lösung rosa und rasch dunkler. Bleibt das Gemisch 24 Stunden stehen und wird dann mit Wasser und NH_3 versetzt, so fällt eine braune Base aus, die sich mit Schwefelsäure dunkel purpurviolett färbt. Die Aether des Morphins zeigen die gleiche Reaktion (GRIMAU, *Fr.* 22, 267). — Reaktionen des Morphins: MARNÉ, *Fr.* 24, 643; DONATH, *J. pr.* [2] 33, 563; BRUYLANTS, *Bl.* [3] 13, 498.

Quantitative Bestimmungen von Morphin in Opium. Man verreibt 6 g Opiumpulver mit 6 g Wasser, gießt das Gemisch in ein Kölbchen und fügt Wasser hinzu, bis zum Gesamtgewicht von 64 g. Man läßt, unter Umschütteln, 1 Stunde stehen und filtrirt durch ein Faltenfilter (von 10 cm Durchmesser). 42 g des Filtrates vermischt man gut mit 2 cem Normalammoniak und filtrirt sofort durch ein Faltenfilter (von 10 cm Durchmesser). 36 g des Filtrates (= 4 g Opium) mischt man im Kölbchen, unter Schwenken, mit 10 g Essigäther und 4 cem Normalammoniak und läßt, zugestöpselt, 5—6 Stunden stehen. Man gießt nun die Essigätherschicht durch ein Filter (von 8 cm Durchmesser), mengt den Rückstand mit 10 g Essigäther und gießt wieder den Essigäther ab. Nach dem Abtropfen desselben wird die wässrige Schicht auf das Filter gegossen und der Kolbeninhalt zweimal mit je 5 cem Wasser (das mit Essigäther gesättigt ist) gewaschen. Filter und Kölbchen werden bei 40—50° getrocknet, der Filterinhalt (mittelst Pinsels) in das Kölbchen gebracht, dieses getrocknet und gewogen. Verlust: 0,2—0,6% Morphin (DIETERICH, *Fr.* 29, 484). Für morphinarne Waaren empfehlen BECKURS und SCHAUT (*Fr.* 29, 487) ein anderes Verfahren. Methoden von FLÜCKIGER: *J.* 1885, 1962; vgl. *Fr.* 19, 118; 29, 489; von MYLIUS, *J.* 1879, 791; VENTURINI, *G.* 16, 239; STILLWELL, *Am.* 8, 307.

Man kocht 10—20 g fein vertheilten Opiums mit 15—30 g Aetzbaryt und 150 bis 200 cem Wasser kurze Zeit, filtrirt und zieht den Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wasser aus. Das 400—500 cem betragende Filtrat wird mit CO_2 behandelt und dann rasch im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand kocht man wiederholt mit absolutem Alkohol aus, destillirt den Alkohol aus der erhaltenen Lösung ab und übergießt den Rückstand mit 15 cem Wasser und etwas Ammoniak. Nach einiger Zeit bringt man das Ungelöste auf ein gewogenes Filter, wobei man das Filtrat jedesmal zum Aufgießen des Niederschlages benutzt. Man trocknet das Filter bei 40°, wäscht den Niederschlag wiederholt mit kaltem CHCl_3 , trocknet und wägt ihn (PEROER, *J. pr.* [2] 29, 100). Um Fehler, durch die Löslichkeit des Morphins, zu vermeiden, übergießen CANNEPIN und VAN EYK (*Bl.* [3] 9, 437) ein inniges Gemenge von 10 g Opium und 4 g gelöschtem Kalk mit 100 cem einer Lösung von 0,805 g krystallisiertem, salzsaurem Morphin in 1 l Wasser, digeriren $\frac{1}{2}$ Stunde lang und filtriren. 52 g des Filtrates (= 5 g Opium) werden mit 10 cem Aether geschüttelt und dann noch 0,5 g NH_4Cl hinzugefügt. Man filtrirt, nach 2 Stunden, auf einem gewogenen Filter ab und wäscht den Niederschlag mit einer Lösung von 0,42 g Morphin in 1 l Wasser. Zur Controle bestimmt man das Drehungsvermögen des in verd. Essigsäure gelösten Morphins.

Morphingehalt im Opium. Im Opium von Brest fand Roux (*J.* 1855, 717) 8,2% Morphin; DESCHARME im Opium von Amiens 16% (*J.* 1855, 727). GUBOURT (*J.* 1862, 374) fand in bei 100° getrocknetem Opium aus Smyrna 11,7—21,5% (im Mittel 14,72%); im ägyptischen: 5,8—12,2%; im persischen: 11,4%; im französischen: 12,1—22,9%; im

Opium aus Algier: 12,1 % Morphin. Nach PETERMANN (*J.* 1866, 704) enthält lufttrocknes Opium von Smyrna: 4,9–8,3 %; französisches: 11,1–11,9 %; ägyptisches: 3,4–3,9 % Morphin.

Salze: DECHARME, *J.* 1863, 444. $M = C_{17}H_{19}NO_3 \cdot - C_{17}H_{18}NO_3 \cdot K + 3H_2O$ (CHASTAING, *J.* 1881, 928; vgl. HESSE, *A.* 222, 230). — $M_2 \cdot K_2CO_3 + 2H_2O$ (CH.). — $M_2 \cdot BaO + 2H_2O$ (CH.).

$M \cdot HCl + 3H_2O$. Seidenartige Fasern (REGNAULT, *A.* 26, 24). Löslich bei 15° in 24 Thln. Wasser (HESSE, *A.* 179, 190). viel schwerer in Alkohol. Linksdrehend; in wässriger Lösung ist $[\alpha]_D = -100,67 - 1,14 \cdot p$ (HESSE, *A.* 176, 189). Aus der Lösung in 20 Thln. kochendem Holzgeist (oder Weingeist) scheidet sich das Salz in wasserfreien Körnern oder beim langsamen Krystallisiren in kurzen, vierseitigen, rhombischen Prismen ab (HESSE, *A.* 202, 151). Es löst sich bei 15° in 51 Thln. Methylalkohol. — $M \cdot ZnCl_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Körner; krystallisirt auch mit 7H₂O (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). — $M \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (HINTERBERGER, *A.* 77, 205). — $(M \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelber, käsiger Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser und daraus krystallisirend (LIEBIG, *A.* 26, 46). Hält 6H₂O (HESSE). — $M \cdot HClO_4 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln (BÖDEKER, *A.* 71, 63). — $M \cdot HBr + 2H_2O$. Lange Nadeln (E. SCHMIDT, *B.* 10, 194). — $M \cdot HJ + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser (SCHMIDT). Hält 3H₂O (BAUER, *J.* 1874, 861). — $M \cdot HJ \cdot J_3$. Fast schwarze, federförmige Aggregate; schwer löslich in kaltem Wasser; leicht in heissem Alkohol und besonders in heissem Aether (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 437). — BAUER stellte, außer dieser Verbindung, noch ein Salz $M_2 \cdot 3J$ dar. — $M \cdot HJ \cdot HgJ_2$ (GROVES, *J.* 1858, 363). — $M_2 \cdot H_2S_2O_3 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Löslich in 32 Thln. kaltem Wasser und in 1050 Thln. kaltem Weingeist (HOW, *J.* 1855, 571). — $M_2 \cdot H_2S_2O_6 + 2H_2O$ (DEREGHEUS, *J.* 1886, 1705). — $M_2 \cdot H_2CrO_4$ (DITZLER, *J.* 1886, 1707). — $M_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$ (REGNAULT, *A.* 26, 34). Löst sich in 23 Thln. kalten Wassers (DOTT, *J.* 1881, 931). — $M \cdot HVdO_3$. Gelbe, krystallinische Flocken (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 237).

Acetat. Glänzende, blumenkohlartige Krystallgruppen (MERCK, *A.* 24, 48). Drehungsvermögen: WILHELMY, *J.* 1850, 176; OUDEMANS, *A.* 166, 72. Löst sich in 2 Thln. kaltem Wasser (DOTT, *J.* 1881, 931). — FLORIO (*J.* 1883, 1343) stellte folgende Salze dar: $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_3ClO_2$; — $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_2Cl_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$; — $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2HCl_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — Butyrat. $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_4H_8O_2$. Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,215 bei 13°. Löslich in 7 Thln. Wasser bei 12,5° (DECHARME). — Isovalerianat. Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 476). Löslich in 4,3 Thln. kalten Wassers (DOTT). — Laktat $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_3H_5O_3$. Monokline Tafeln und Nadeln. Spec. Gew. = 1,3574; löslich bei 13° in 10 Thln. Wasser (DECHARME). — $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_2Cl_3O_3 + 5H_2O$ (FLORIO, *J.* 1883, 1343). — Oxalat ($C_{17}H_{19}NO_3 \cdot 2C_2H_2O_4 + H_2O$). Rhombische Prismen. Spec. Gew. = 1,286 bei 15°. Löslich in 21 Thln. Wasser von 12°; kaum löslich in Alkohol (D.). — Tartrat ($C_{17}H_{19}NO_3 \cdot 2C_4H_6O_6 + 3H_2O$). Warzen; löslich in Wasser und Alkohol (ARPPE, *J.* 1851, 468). Löslich in 9 Thln. kalten Wassers (DOTT). — Ditartrat $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_4H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, platte, rektanguläre Prismen. In Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz (ARPPE). — Morphinplatinocyanür ($C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCN$)₂ · Pt(CN)₂. Käsiger Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen bestehend (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). — $C_{17}H_{19}NO \cdot HCNS + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln (DOLLFUS, *A.* 65, 214). — $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HSCN \cdot Cr(N_3H_6)(SCN)_3$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 366). — Phenylacetat $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_8H_8O_2$. Schmelzp.: 92° (FLORIO, *J.* 1883, 1343). — Mellithat ($C_{17}H_{19}NO_3$)₃ · C₁₂H₆O₁₂. Kleine, feine Nadeln; unlöslich in Alkohol (KARMRODT, *A.* 81, 171).

Alloxan-Morphindisulfid $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4$. Krystallpulver (PELLIZARI, *A.* 248, 151).

Methylmorphin $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3 \cdot OH + 5H_2O$. Die Verbindung $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J + H_2O$ entsteht leicht beim Erwärmen von Morphin mit Methyljodid und Alkohol (HOW, *A.* 88, 338). — Die freie Base lässt sich nur aus dem Sulfat durch Baryt bereiten (POLSTORFF, BROECKMANN, *B.* 13, 96). Sie bildet Nadeln (aus Aetheralkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft. Reducirt Silberoxyd. Beim Erhitzen des Jodids oder besser des Chlorids $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3Cl$ mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetylderivat $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_2 \cdot CH_3Cl$. — $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3Cl + 2H_2O$. *D.* Aus dem Jodid mit AgCl (HESSE, *A.* 222, 208). — Lange Nadeln. Die wässrige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos, wird aber beim Erwärmen violett. — $(C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbiger Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Wenig löslich in kaltem Wasser (HESSE). — $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J + H_2O$. Prismatische Nadeln (aus heissem Wasser).

Aethylmorphin. Das Jodid $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$ wird durch Erhitzen von

Morphin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° bereitet (How). Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln; löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Diäthylmorphin. Beim Kochen von Morphin mit (1 Mol.) NaOH und (2 Mol.) Aethyljodid entsteht ein in langen Nadeln krystallisirendes Jodid. Wird dasselbe mit Ag_2O behandelt, die jodfreie Lösung erhitzt und das sich ausscheidende Oel mit Methyljodid versetzt, so erhält man das Jodid $C_{17}H_{17}(C_2H_5)_2NO_3 \cdot CH_3J$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Prismen. Wird es mit Ag_2O zerlegt und die freie Base erhitzt, so erfolgt Spaltung in Methyläthylpropylamin und das Phenanthrenderivat $C_{14}H_{14}O_2 \cdot C_2H_5$ (GERICHTEN, SCHRÖTTER, B. 15, 2182).

Acetyldimorphin $C_{36}H_{40}N_3O_7 = C_{34}H_{37}(C_2H_5O)_2N_3O_6$. B. Beim Erhitzen von Morphin mit wenig Essigsäureanhydrid (WRIGHT, Soc. 27, 1038). — Gleicht dem β -Acetylmorphin. — $C_{36}H_{40}N_3O_7 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Acetylmorphin $C_{19}H_{21}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_2H_5O)NO_3$. B. Entsteht in zwei Modifikationen beim Erhitzen von Morphin mit Essigsäureanhydrid (WRIGHT; BECKETT, WRIGHT, Soc. 28, 315).

α -Modifikation. Entsteht in kleinster Menge (2–3%) beim Erhitzen von 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. Wird auch beim Erhitzen von Morphin mit 2 Thln. Eisessig gebildet (W.). Wird leichter erhalten durch Kochen von Diacetylmorphin mit Wasser (DANKWORT, *Privatmitth.*). — Krystallisirt aus Aether wasserfrei oder mit $2H_2O$. Schmelzp.: 187° . Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $C_{19}H_{21}NO_4 \cdot HCl + 3H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Amorph.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. D. Durch Erhitzen von α -Acetylmorphin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT).

β -Modifikation. Entsteht in größter Menge beim Erhitzen von 1 Mol. Morphin mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid. — Amorph; löslich in Aether. Das salzsaure Salz ist in Wasser äußerst löslich. Es giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — $(C_{19}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Amorph (DANKWORT).

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J$. Amorph.

Diacetylmorphin $C_{21}H_{23}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_2H_5O)_2NO_3$. B. Durch Erhitzen von Morphin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 85° (WRIGHT; HESSE, A. 222, 205). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 169° (H.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Sehr schwer löslich in NH_3 und Soda, leicht in Kalilauge. — $C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HCl$. Krystalle. — $(C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Amorph. — $C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (bei 100°). Amorph (DANKWORT, *Privatmitth.*).

Methylderivat $C_{21}H_{23}NO_5 \cdot CH_3Cl$. B. Beim Erhitzen von Morphinmethylchlorid $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3Cl$ mit Essigsäureanhydrid auf 85° (HESSE, A. 222, 209). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $(C_{21}H_{23}NO_5 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ (?). Blassgelber Niederschlag, aus kleinen, glänzenden Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylderivat $C_{21}H_{23}NO_5 \cdot C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Ziemlich unbeständig. Das entsprechende Chlorid zersetzt sich noch leichter (BECKETT, WRIGHT).

Dipropionylmorphin $C_{28}H_{27}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_3H_5O)_2NO_3$. B. Aus Morphin und Propionsäureanhydrid bei 85° (HESSE, A. 222, 206). — Amorph. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in verdünnten Säuren. — $(C_{28}H_{27}NO_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Blassgelber, flockiger Niederschlag.

α -**Butyrylmorphin** $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{15}(C_4H_7O)NO_3$. D. Durch Erhitzen von 1 Thl. wasserfreiem Morphin mit 2 Thln. Buttersäure auf 130° (BECKETT, WRIGHT, Soc. 28, 16). — Krystalle (aus Aether). Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. — $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl$. Syrup; erstarrt zuweilen krystallinisch. — $(C_{21}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{21}H_{25}NO_4 \cdot C_2H_5J$. Amorph (BECKETT, WRIGHT, Soc. 28, 322).

β -**Butyrylmorphin** $C_{21}H_{25}NO_4$ scheint neben der α -Modifikation zu entstehen (B., WR.). Es ist amorph und wird durch Eisenchlorid gebläut.

Dibutyrylmorphin $C_{25}H_{31}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_4H_7O)_2NO_3$. D. Aus Morphin und Buttersäureanhydrid bei 140° (B., W., Soc. 28, 18). — Firnissartig. Zersetzt sich viel langsamer als Diacetylmorphin, beim Kochen mit wässrigem Alkohol, in Butyrylmorphin und Buttersäure. — $C_{25}H_{31}NO_6 \cdot HCl$. Gummi. — $(C_{25}H_{31}NO_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{25}H_{31}NO_6 \cdot C_2H_5J$. Weiche Masse (B., W., Soc. 28, 322).

Acetylbutyryldimorphin $C_{40}H_{48}N_2O_8 = C_{17}H_{18}(C_2H_5O)NO_3 \cdot C_{17}H_{18}(C_4H_7O)NO_3$. B. Beim Kochen von Morphin mit einem Gemisch aus gleichen Molekülen Essigsäure

und Buttersäure (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 20). — $C_{40}H_{46}N_2O_8 \cdot 2HCl + 8H_2O$. Krystalle.

Benzoylmorphin $C_{24}H_{28}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_7H_6O)NO_3$. *D.* Aus Morphin und Benzoëssäure bei 160° (B., W., *Soc.* 28, 24). — Amorph. — $C_{24}H_{28}NO_4 \cdot HCl$. Krystalle; sehr schwer löslich in Wasser.

Dibenzoylmorphin $C_{31}H_{27}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$. *D.* Aus Morphin und Benzoëssäureanhydrid bei 130° (B., W., *Soc.* 28, 23); aus Morphin und Benzoylchlorid (POLSTORFF, *B.* 13, 98; WRIGHT, RENNIE. *Soc.* 37, 610). — Große Säulen (aus Alkohol). Schmelzpt.: $188-190,5^\circ$ (kor.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{31}H_{27}NO_5 \cdot HCl$. Amorph, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (B., W.). — $(C_{31}H_{27}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 100°) (W., R.).

Aethylderivat $C_{31}H_{27}NO_5 \cdot C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Alkohol).

Acetylbenzoylmorphin $C_{26}H_{25}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_6H_5O)(C_7H_5O)NO_3$. *B.* Aus α -Acetylmorphin und Benzoëssäureanhydrid bei 130° (B., W., *Soc.* 28, 25). — Krystalle. — $C_{26}H_{25}NO_5 \cdot HCl$. Amorph, leicht löslich in Wasser. — $(C_{26}H_{25}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{26}H_{25}NO_5 \cdot C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$ (B., W., *Soc.* 28, 323). Krystalle (aus Alkohol).

Succinylmorphin $C_{21}H_{23}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_4H_6O_2)NO_3 + 4H_2O$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Bernsteinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 692). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether. Das salzsaure Salz krystallisirt. — $(C_{21}H_{23}NO_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Camphorylmorphin $C_{27}H_{33}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_{10}H_{16}O_3)NO_3$. *B.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, beim Erhitzen von Morphin mit Camphersäure (B., W., *Soc.* 28, 694). — $(C_{27}H_{33}NO_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Morphincarbonsäure $C_{18}H_{19}NO_5 = C_{17}H_{18}NO_3 \cdot CHO$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen aus Morphin mit Chlorameisensäureester und Kalilauge (von 10%) (OTTO, HOLST, *B.* 25 [2] 202).

Methylester $C_{19}H_{21}NO_5 = C_{18}H_{18}NO_5 \cdot CH_3$. Schmelzpt.: 116° (O., H.). — $(C_{19}H_{21}NO_5)_2 \cdot H_2SO_4$.

Aethylester $C_{20}H_{23}NO_5 = C_{18}H_{18}NO_5 \cdot C_2H_5$. Schmelzpt. 113° (O., H.).

Morphinschwefelsäure $C_{17}H_{19}NSO_6 + 2H_2O = C_{17}H_{18}NO_5 \cdot O \cdot SO_3 \cdot OH + 2H_2O$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 20 g reinem, krystallisirtem Morphin in 20–30 ccm Wasser und 8 g Aetzkali mit 15 g feingepulvertem $K_2S_2O_7$ (STOLNIKOW, *H.* 8, 242). Man schüttelt anhaltend, giebt nach 8–10 Stunden 300–400 ccm Wasser hinzu, filtrirt und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Die ausgeschiedene Säure wird aus heißem Wasser umkrystallisirt. — Silberglänzende Nadeln. Verliert das Krystallwasser langsam über H_2SO_4 , rascher bei 100° . Zersetzt sich nicht bei 160° . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; löslich in 100 Thln. heißem Wasser. Zerfällt, bei längerem Erwärmen mit verdünnter HCl , in H_2SO_4 und Morphin. Giebt die meisten Reaktionen des Morphins, nur entsteht mit Eisenchlorid keine blaue Färbung. Beim Erwärmen mit einigen Tropfen Schwefelsäure im Wasserbade tritt eine Rosafärbung ein, die in violett übergeht, wenn man das Gemisch stärker erhitzt. — Viel weniger giftig als Morphin; bewirkt hauptsächlich Tetanus.

Trimorphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_3$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen von 30 g Morphin mit 30 ccm Vitriolöl und 30 ccm Wasser auf 100° (MAYER, WRIGHT, *Soc.* 26, 221). Beim Erhitzen von 1 Thl. Morphin mit 3 Thln. entwässert Oxalsäure auf $140-150^\circ$ (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 698). — Amorph, löslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine Purpurfärbung. — Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_3$ ist ein Firniss. Liefert, bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, das Salz $C_{102}H_{112}Cl_2N_6O_{16} \cdot 6HCl$.

Tetramorphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_4$. *B.* Bildet sich, wie Trimorphin (s. d.), bei 10stündigem Erhitzen des Gemisches auf 100° (M., W.). — Amorph. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_4$ wird aus der wässrigen Lösung, durch HCl , in Flocken gefällt. Erhitzt man Tetramorphin längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so erhält man das Salz $C_{136}H_{152}N_8O_{24} \cdot 8HCl$. — Tetramorphin und Essigsäureanhydrid: BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 314. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot 2H_2SO_4$ (Sulfomorphid). Entsteht beim Erhitzen von Morphin mit wenig überschüssiger Schwefelsäure auf 150 bis 160° (ARPE, *A.* 53, 96; LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 359). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren.

Bromtetramorphin s. S. 907.

Morphinviolett $C_{25}H_{29}N_3O_4 = C_{17}H_{19}NO_4 : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Tetramethyldiaminoazobenzol, bei 200stündigem Kochen von 12 g Morphin mit 12 g salz-

saurem p-Nitrosodimethylanilin und 500 g Alkohol (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 5, 358). Man verdunstet die abfiltrirte Lösung zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus, verdunstet die wässrige Lösung und übergießt den Rückstand mit HCl und dann mit überschüssiger Natronlauge. Der abfiltrirte Niederschlag giebt an Fuselöl das Morphinviolett ab. — Amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol und Fuselöl; die Lösung in Fuselöl ist (im auffallenden Lichte) roth und violett im durchfallenden. Die wässrige Lösung giebt mit Vitriolöl eine grüne, dann blaue, schliesslich violette Färbung.

Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot nH_2O = OH \cdot C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} O \\ \text{CH} \cdot C_9H_7 \cdot N \cdot CH_3 \end{array} \right. \cdot B.$ Beim Erhitzen von

Morphin (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 172) oder Codeïn (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 179) mit konzentrirter Salzsäure auf 140°. Beim Erhitzen von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° (M., W.). Beim Erhitzen (20 Minuten lang) einer konzentrirten Lösung von salzsaurem Morphin mit Chlorzinklösung (Siedep.: 200°) auf 120—125° (MAYER, *B.* 4, 121). — *D.* Für die Darstellung empfiehlt LIEBERT (*J.* 1872, 755) eine Salzsäure von höchstens 25% anzuwenden. Man zerlegt das gebildete Salz durch $NaHCO_3$ und zieht die freie Base durch Aether aus. — Amorphe, weisse Masse; färbt sich, im feuchten Zustande, an der Luft grün. Etwas löslich in Wasser, namentlich in kohlen säurehaltigem. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Die Salze wirken stark brechen erregend. — Eine Lösung von Apomorphin in Kalilauge bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Nach dem Ansäuern mit HCl zieht Aether einen Farbstoff $C_{40}H_{34}N_2O_7$ aus, den man rein erhält durch Schütteln der Aetherschicht mit Soda-lösung und Fällen des alkalischen Auszuges mit HCl. Der Farbstoff fällt dann in indigo-blauen Flocken nieder (MAYER; WRIGHT, *Soc.* 26, 1082). — $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser.

Reaktionen des Apomorphins; MARMÉ, *Fr.* 24, 643.

Acetylderivat $C_{19}H_{19}NO_3 = C_{17}H_{18}NO_2 \cdot C_2H_3O$. *B.* Aus Apomorphin und überschüssigem Acetylchlorid (DANKWORTT, *Privatmitth.*). — $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. — $(C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4(?)H_2O$. Unbeständiger Niederschlag.

Beim Kochen von Morphin mit konzentrirter Salzsäure erhielten MAYER und WRIGHT (*Soc.* 26, 215), aufer Apomorphin, noch die Basen $C_{34}H_{39}ClN_2O_8$, $C_{34}H_{37}ClN_2O_8$, $(C_{17}H_{18}ClNO)_2$, $(C_{83}H_{77}ClN_4O_{12})_2$; ebenso wurden mit Chlorzinklösung, aufer Apomorphin, noch erhalten: $C_{136}H_{145}ClN_8O_{20}$ und $(C_{17}H_{17}NO_2)_8$.

Diapotetramorphin $C_{136}H_{148}N_8O_{22} (?)$. *B.* Entsteht, neben Apomorphin, beim Erhitzen von Morphin mit Phosphorsäure auf 180—190° (WRIGHT, *Soc.* 25, 653). Wird von beigemengtem Apomorphin durch Aether getrennt, der nur diese Base aufnimmt. — Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Liefert, beim Kochen mit konzentrirter Salzsäure, das Salz $C_{136}H_{146}Cl_2N_8O_{20} \cdot 8HCl$ und mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Salz $C_{136}H_{146}J_2N_8O_{20} \cdot 8HJ$.

Desoxymorphin s. S. 907.

Nitrosomorphin (?) $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O = C_{17}H_{18}(NO)NO_3 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit 30 Thln. Wasser angerührtes, Morphin (MAYER, *B.* 4, 122). — Gelbe Krystalle. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Pseudomorphin und beim Uebergießen mit verdünnter Schwefelsäure Pseudomorphinsulfat (?).

Dioxymorphin $C_{17}H_{19}NO_5 (?)$. *B.* Bei 4—6stündigem Erhitzen auf 180° von (1 Thl.) Morphin oder Codeïn mit 10—15 Thln. alkoholischem Kali (von 20%) (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* 10, 102). Man gießt das Produkt in verd. Schwefelsäure und reinigt den ausgeschiedenen Niederschlag durch wiederholtes Lösen in, mit wässrigem Alkohol versetzter, Natriumdisulfidlösung und Fällen mit Wasser. — Mikrokrystallinische Flocken. Leicht löslich in Alkalien, schwer in verd. Säuren und in indifferenten Lösungsmitteln. Löst sich in heissem Alkohol, nach dem Zusatz von $FeCl_3$, mit dunkelrother Farbe.

Verbindung $C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Morphinlösung mit Chlorkalklösung (MAYER). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, NH_3 ; unlöslich in Säuren.

Verbindung $C_{34}H_{41}N_2JO_5 \cdot 2HJ$. *B.* Beim Erhitzen von Morphin (WRIGHT, *Soc.* 25, 504) oder Codeïn (WRIGHT, *Soc.* 25, 151) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. — Farblos; amorph. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von $C_{88}H_{81}JN_4O_{10} \cdot 4HJ$.

2. Codeïn, Morphinmethylether $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO + H_2O$ (ANDERSON, *A.* 77, 341). — *V.* Im Opium (ROBIQUET, *A.* 5, 106; *J. pr.* 72, 271). —

B. Beim Erhitzen von Morphin mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Methyljodid (GRIMAUD, *A. ch.* [5] 27, 274; vgl. HESSE, *A.* 222, 210). — *D.* Opium wird einige Male mit kaltem Wasser ausgezogen, die wässrigen Lösungen mit etwas Marmor versetzt, concentrirt und durch CaCl_2 gefällt. Es scheidet sich mekonsaures Calcium aus, und das Filtrat giebt, beim Concentriren, ein Gemenge von salzsaurem Morphin und Codeïn (GREGORY, *A.* 7, 263; ROBIQUET, *A.* 5, 106). Man zerlegt die Salze mit NH_3 und erhält dadurch das Codeïn in Lösung. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung scheidet sich salzsaures Codeïn aus, das man durch Kalilauge zersetzt. Das freie Codeïn wird aus wasserhaltigem, aber alkoholfreiem Aether umkrystallisirt (ANDERSON). Man trennt Codeïn von Morphin durch Rhodankalium, welches, aus genügend verdünnten Lösungen, nur Codeïn fällt (PLUGGE, *R.* 6, 157). — Rhombische Krystalle (MILLER, *A.* 77, 381; KEFFERSTEIN, *J.* 1856, 547; SENARMONT, *J.* 1857, 416). Scheidet sich (aus wasserfreiem Aether) in kleinen, wasserfreien Krystallen ab. Spec. Gew. = 1,311—1,323 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Schmelzp.: 153° (GRIMAUD) und wasserfrei bei 155° (HESSE). Siedet, im Vakuum, bei 179° (KRAFFT, WEILAND, *B.* 29, 2241). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) ist $\alpha_D = -135,8^\circ$; in Alkohol von 80 % ist $\alpha_D = -137,75^\circ$ und in $\text{CHCl}_3 = -111,5^\circ$ (HESSE, *A.* 176, 191). Das spezifische Drehungsvermögen beträgt in den neutralen Salzen etwa -134° (TYKOCINER, *R.* 1, 149). — 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,28 Thle.; bei 43° 3,77 Thle.; bei 100° 5,88 Thle. (ROBIQUET). 100 Thle. wässrigen Ammoniaks lösen bei $15,5^\circ$ 1,46 Thle. (ANDERSON). Sehr leicht löslich in CHCl_3 und Alkohol, unlöslich in Ligroïn. 100 Thle. Fuselöl lösen 15,68 Thle.; 100 Thle. Benzol 9,6 Thle. Codeïn (KUBLY, *J.* 1866, 823). Löslich in Aether; Anisol löst bei 16° 15,3 % (TOUQUET, *C.* 1897 [1] 342) (Unterschied von Morphin). — Liefert, beim Erhitzen mit Kali, Methylamin und Trimethylamin. Beim Behandeln mit alkalischer Chamäleonlösung wird die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 entwickelt (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituierend; mit Chlorjod entsteht Dijodecodeïn. Bleibt Codeïn einen Tag lang mit Vitriolöl stehen, so wird, durch Wasser, indifferentes Sulfocodid $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{SO}_3\text{H} + 5\text{H}_2\text{O}$ gefällt (GÖHLICH, *Privatmitth.*). Dasselbe krystallisirt, aus Wasser, in feinen Nadeln, die sich gegen 246° total zersetzen. Beim Erwärmen von Codeïn mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure wandelt sich Codeïn in isomere und polymere Modifikationen um. Mit HCl entsteht Chlorcodid $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$, dann Apomorphin und CH_2Cl ; mit HBr werden Bromcodid, Desoxycodeïn und Bromtetracodeïn gebildet. Mit HJ und Phosphor entstehen verschiedene jodhaltige Basen. Mit PCl_5 entsteht, in der Kälte, Chlorcodid $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$ und bei $70-80^\circ$ die Base $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (GERICHTEN, *A.* 210, 107). Durch organische Säuren oder Säureanhydride kann ein Wasserstoffatom im Codeïn gegen Säureradikale ausgetauscht werden. Verbindet sich direkt mit Cyan. Beim Erhitzen von Codeïnjodmethylat mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetat $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}$. Verbindet sich mit p-Nitrosodimethylamin zu Codeïnviolett $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Starke Base; bläut Lackmus. — Giftig; wirkt narkotisch wie Morphin.

Reaktionen. Wird durch Eisenchlorid nicht gebläut. — Uebergießt man Codeïn mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure, so entsteht eine blaue Lösung (HESSE, *B.* 11, 983; LINDO, *B.* 11, 997). — Giebt mit Zucker und Vitriolöl eine gleiche Färbung wie Morphin (R. SCHNEIDER). — Reaktionen des Codeïns: MARMÉ, *Fr.* 24, 643.

Salze: ANDERSON. Cod. = $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. — Cod. $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Kurze Nadeln; löslich bei $15,5^\circ$ in 20 Thln. Wasser. Das entwässerte Salz schmilzt bei 264° (GÖHLICH). Drehungsvermögen in wässriger Lösung: $\alpha_D = -108,18^\circ$ (HESSE). — (Cod. HCl) $_2$, $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Niederschlag. Nadeln (aus heissem Wasser) (GÖHLICH, *Privatmitth.*). — (Cod. HCl) $_2$, $\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Orangegelbe Krystallkörner; löslich, unter Zersetzung, in heissem Wasser. Krystallisirt, aus verd. Lösungen, mit $6\text{H}_2\text{O}$ (G.). — $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Gelber, flockiger Niederschlag (G.). — Cod. $\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$. Vierseitige Prismen. Löst sich in 82,5 Thln. Wasser bei 15° (DORT, *J.* 1884, 1389). — Cod. $\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Lange Nadeln (aus Alkohol); löslich in 60 Thln. kalten Wassers. Krystallisirt, aus Wasser, mit H_2O (GÖHLICH, *Privatmitth.*). Das entwässerte Salz schmilzt bei 266° (G.). — Cod. $\text{HJ}\cdot\text{J}_2$. Trikinline, violette Krystalle; im durchfallenden Lichte rubinroth (ANDERSON, *J.* 1850, 429; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 439). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Cod. $\text{HJ}\cdot\text{J}_4$. Grünlichgraue, unbeständige Nadeln (JÖRGENSEN). — Cod. HNO_3 . Kleine Prismen. — Cod. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Prismen. Löslich in 18 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — Cod. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Prismen; löslich in 30 Thln. kalten Wassers. In wässriger Lösung ist $\alpha_D = 101,2^\circ$ (HESSE). — (Cod.) $_2\cdot\text{H}_2\text{CrO}_4$ (PLUGGE, *J.* 1887, 2176). Krystallisirt mit $5\text{H}_2\text{O}$ in goldgelben Nadeln (GÖHLICH). — Cod. $\text{H}_3\text{PO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Schuppen oder kurze Prismen. — Acetat $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aeulserst löslich in Wasser, Alkohol und Aether (GÖHLICH). — Chloracetat $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$. Schmelzp.: 153 bis 154° (D'ACCOMO, *J.* 1884, 1385). — Dichloracetat $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$. Schmelzp.:

156° (D.). — Trichloracetat $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot C_2HCl_3O_2$. Schmelzp.: 93° (D.). — Trichlorbutyrat $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot C_4H_2Cl_3O_2$. Schmelzp.: 173° (DACCOMO, *J.* 1884, 1385). — Chlorcrotonat $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot C_4H_5ClO_2$. Schmelzp.: 171° (D.). — Dibrompyruvat $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot C_3H_2Br_2O_3$. Schmelzp.: 70° (D.). — Oxalat $(C_{18}H_{21}NO_3)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kurze Prismen; löslich bei 15,5° in 30 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CNHS$. Nadeln. — Salicylat $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot C_7H_6O_3$ (Amorph) (G.).

Cyanid $C_{18}H_{21}NO_3(CN)_2$. *D.* Durch Einleiten von Cyangas in eine concentrirte, alkoholische Lösung von Codeïn (ANDERSON). — Dünne, sechsseitige Blättchen (aus Aether-Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leichter in wässrigem Alkohol. Die Lösung scheidet, beim Verdunsten, Codeïn ab. Verbindet sich mit Säuren zu schwer löslichen Salzen, die sich rasch zersetzen unter Entwicklung von NH_3 und CNH (ANDERSON).

Chlorcodeïn $C_{18}H_{20}ClNO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *D.* Durch Eintragen von $KClO_3$ in eine auf 65—70° erwärmte salzsaure Lösung von Codeïn (ANDERSON). — Silberglänzendes Krystallpulver. Schmelzp.: 170° (GERICHTEN, *A.* 210, 114). Wenig löslich in Aether und heissem Wasser, leicht in starkem Alkohol, sehr leicht in Ammoniak. Giebt mit PCl_5 eine Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_3$, die verschieden ist von der S. 907 beschriebenen (G.). — $(C_{18}H_{20}ClNO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $(C_{18}H_{20}ClNO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$. Kurze Prismen.

Bromcodeïn $C_{18}H_{20}BrNO_3$. *D.* Man versetzt in Wasser suspendirtes Codeïn so lange mit Bromwasser, bis der entstehende Niederschlag von Bromcodeïnbromid nur noch langsam in Lösung geht. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein Theil des Bromcodeïnsalzes aus; den Rest gewinnt man durch Verdunsten. Das Salz wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Beim Stehen der Lösung krystallisirt dann allmählich freies Bromcodeïn aus (GERICHTEN, *A.* 210, 111). — Krystallirt aus wässrigem Alkohol, mit $\frac{1}{2}$ oder $1\frac{1}{2}H_2O$, in Nadeln. Schmelzp.: 161—162° (G.). Sehr leicht löslich in NH_3 ; kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{18}H_{20}BrNO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelber, unlöslicher Niederschlag. — $C_{18}H_{20}BrNO_3 \cdot HBr + H_2O$. Kleine Prismen.

Tribromcodeïn $C_{18}H_{18}Br_3NO_3$. *D.* Aus Codeïn und überschüssigem Bromwasser (ANDERSON). — Amorph. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet amorphe Salze. — $(C_{18}H_{18}Br_3NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 100°). Braungelbes Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{18}Br_3NO_3 \cdot HBr$. Amorphes, gelbes Pulver, wenig löslich in Wasser.

Dijodcodeïn $C_{18}H_{19}J_2NO_3$. *D.* Durch Versetzen einer concentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn mit Chlorjod (BROWN, *A.* 92, 325). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. — $(C_{18}H_{19}J_2NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Gelber Niederschlag.

Nitrocodeïn $C_{18}H_{20}N_2O_5 = C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3$. *D.* Man trägt Codeïn in erwärmte (nicht kochende) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) ein, erwärmt einige Zeit und fällt mit NH_3 (ANDERSON). — Dünne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Aether und siedendem Wasser, reichlich in heissem Alkohol. — $(C_{18}H_{20}N_2O_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbes, unlösliches Pulver. — $(C_{18}H_{20}N_2O_5)_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln.

Methylcodeïn. Codeïn verbindet sich sehr leicht mit Methyljodid. Die Verbindung $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$ krystallisirt aus heissem Wasser, bei raschem Abkühlen, mit $2H_2O$ (HESSE, *A.* 222, 215), in seideglänzenden Nadeln; bei langsamem Abkühlen entstehen wasserfreie, durchsichtige Krystalle (GRIMAU, *A. ch.* [5] 27, 276). Zersetzt sich, beim Erhitzen, gegen 270°; für die Lösung in absol. Alkohol ist bei $c = 1,14$ $[\alpha]_D = -81,9^\circ$ (KNORR, *B.* 27, 1149). Fast unlöslich in Alkohol; schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert mit Ag_2O eine stark kaustische Base, die beim Kochen in Methocodoin $C_{19}H_{23}NO_3$ übergeht. Beim Kochen von Codeïnmethyljodid mit alkoholischer Kalilauge entweicht Dimethyläthylamin, neben wenig Trimethylamin (SKRAUP, *M.* 10, 733). — $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CH_3Cl + H_2O$. Große, rhombische Prismen (HESSE). — $(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine, orangerothe Krystalle umsetzt, die in kaltem Wasser wenig löslich sind (H.). — $(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CH_3)_2 \cdot SO_4 + 4H_2O$. Körnige, rhombische Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in Weingeist. In wässriger Lösung bei $p = 5^\circ$, $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = -130,1^\circ$ (H.).

Methocodoin, Methylmorphimethin $C_{19}H_{23}NO_3 = CH_3O \cdot C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} CH(OH) \\ CH.CH \end{array} \right\rangle CH$. $O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2)_2$. *a.* α -Derivat. *B.* Beim Kochen von Codeïnmethyljodid mit Alkalien oder Erden (GRIMAU, *A. ch.* [5] 27, 276; HESSE, *A.* 222, 218; KNORR, *B.* 27, 1149). — *D.* Man kocht Codeïnmethyljodid mit (etwas mehr als 1 Mol.) Kali, versetzt die noch heisse Lösung mit Benzin und schüttelt die Benzinlösung mit Essigsäure. Die

essigsäure Lösung wird mit NaCl gesättigt, das ausgefällte Hydrochlorid aus wenig heißem Wasser umkrystallisirt und dann mit Natronlauge und Aether behandelt (HESSE). — Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in wasserfreien Prismen, aus heißem Wasser mit $1\text{H}_2\text{O}$. Schmelzp.: $118,5^\circ$. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 4$ und $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = -208,6^\circ$ (H.); -212° (KNORR, B. 27, 1146). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in Aether, im krystallisirten Zustande jedoch schwer. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, die beim Erwärmen blau wird. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, die Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (S. 908), Dimethylamin (KNORR, B. 22, 185), Oxyäthyl-dimethylamin $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und β -Methylmorphimethin (KNORR, B. 22, 1113). Beim Einleiten von HCl-Gas in α -Methylmorphimethin bei 180° entstehen zunächst Dioxypheanthrenmethyläther, dann Dioxypheanthren, CH_3Cl und β -Methylmorphimethin. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Phenanthren. Das Hydrochlorid löst sich in Vitriolöl mit kaffeebrauner Farbe, die beim Erwärmen violett und dann an der Luft intensiv blau wird. — $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Schmelzp.: $102-104^\circ$. Löslich bei 18° in 10,8 Thln. Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwer in NaCl. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{J} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entsteht sofort beim Auflösen von Methocodcin in Holzgeist + Methyljodid (HESSE, A. 222, 224). Es krystallisirt in schiefen Prismen. Schmelzp.: 245° ; für die Lösung in Alkohol bei $c = 1,4$ ist $[\alpha]_D = -94,6^\circ$ (KNORR, B. 27, 1146). Löst sich sehr leicht in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Durch Kochen mit Natronlauge geht es in das β -Jodid über. — Die freie Base erhält man aus dem β -Sulfat mit Baryt. Sie krystallisirt in farblosen Blättchen oder platten Nadeln. Unlöslich in Aether, leicht löslich in starkem Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Reagirt stark alkalisch. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Zersetzt sich in der Wärme unter Entbindung von Trimethylamin und Bildung des Phenanthrenchinonderivates $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (s. S. 443). — $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{Cl}$. D. Aus dem Jodid mit AgCl. — Amorph. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{Cl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Gelber, flockiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

b. β -Derivat. Beim Erhitzen von α -Methylmorphimethin mit Essigsäureanhydrid; beim Einleiten von HCl in α -Methylmorphimethin bei 180° (KNORR, B. 22, 1113; 27, 1148). — Oel. Für die Lösung in Alkohol (von 99%) ist bei $c = 3,75$ $[\alpha]_D = +437,3^\circ$ (KN., B. 27, 1146). — Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht löslich. — Das Tartrat ist in Alkohol leicht löslich.

Jodmethylat $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{J}$. B. Beim Kochen von α -Methylmorphimethin-Jodmethylat mit Natronlauge (HESSE). Man verdünnt die Lösung mit etwas Wasser und fällt mit KJ. — Feine Krystalle. Schmelzp.: 297° ; für die Lösung in absol. Alkohol ist bei $c = 1,25$ $[\alpha]_D = +227,4^\circ$ (KNORR, B. 27, 1146). In Wasser viel weniger löslich als das α -Jodmethylat. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Strahligkrystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt Vitriolöl purpurviolett. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{Cl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Orangefarbener Niederschlag, der aus kleinen, glänzenden Nadeln besteht. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{SO}_4$. — D. Aus dem Jodmethylat mit Ag_2SO_4 . — Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Aethylcodein. Das Jodid $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ wird durch Erhitzen von Codein mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Alkohol auf 100° dargestellt (How, A. 88, 339). — Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und löst sich leicht in kaltem Wasser. Von Alkalien wird es in der Kälte nicht angegriffen. Mit Ag_2O liefert es die stark alkalische, freie Base $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$. Dieselbe geht, beim Abdampfen der wässrigen Lösung, in Aethocodcin $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ über, welches sich sehr energisch mit Methyljodid verbindet. Das entstandene Additionsprodukt $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3\text{J}$ liefert mit Ag_2O eine Base, die beim Erhitzen auf 130° in das Phenanthrenchinonderivat $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (s. S. 443) und Methyläthylpropylamin zerfällt (GERICHTEN, SCHRÖTTER, B. 15, 1486). $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3(\text{OH}) = \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Aethylbromcodein. Bromcodein verbindet sich bei 100° mit Aethyljodid zu der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrNO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, aus welcher Ag_2O die freie Base $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrNO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ abscheidet, welche, beim Abdampfen der wässrigen Lösung, in das in langen Nadeln krystallisirende Aethylbromcodein $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrNO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ übergeht. Dieses löst sich leicht in Säuren und wird aus dieser Lösung durch freie und kohlen-säure Alkalien gefällt. Es verbindet sich leicht mit Methyljodid zu der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrNO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3\text{J}$, aus welcher Ag_2O die freie Base $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrNO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3(\text{OH})$ abscheidet. Letztere liefert beim Erhitzen ein Derivat $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrO}_2$ des Phenanthrenchinons (GERICHTEN, SCHRÖTTER, B. 15, 1485). $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrNO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3(\text{OH}) = \text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrO}_2 + \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5) + 2\text{H}_2\text{O}$.

Dicodeinäthylenbromid $2C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Br_2 + 4H_2O$. *B.* Man erhitzt 3 g entwässertes Codeïn mit 9 g $C_2H_4Br_2$ 4 Stunden lang auf 100° (GÜLLICH, *Privatmüthl.*) — Trimetrische (STANGE) Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei $177-179^\circ$ zu einer rothen Flüssigkeit. Für eine Lösung von 0,981 g in 30 ccm H_2O ist $[\alpha]_D = -97^\circ$. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — $2C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Cl_2 + 4H_2O$. *D.* Aus dem Bromid mit $AgCl$ (G.). — Nadeln. Das entwässerte Salz schmilzt bei $182-192^\circ$ unter Zersetzung. — $2C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Cl_2 + PtCl_4 + 7H_2O$. Amorpher Niederschlag.

Acetylcodeïn $C_{20}H_{23}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3$. *B.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid (WRIGHT, *Soc.* 27, 1031). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: $133,5^\circ$ (HESSE, *A.* 222, 212). Wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wenig löslich in NH_3 und Soda, leichter in Kalilauge. Wird von kochendem Wasser nur langsam verseift. — $C_{20}H_{23}NO_4.HCl + 2H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag.

Methylderivat $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.CH_3Cl + 2H_2O$. *B.* Aus Codeïnmethylchlorid und Essigsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* 222, 217). — Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Essigsäureanhydrid in wasserfreien, derben, länglichen, rechtwinkeligen Tafeln. — $(C_{20}H_{23}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetylmethocodeïn $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{16}(CH_3)_2(C_2H_3O)NO_3$. *a.* α -Acetylmethylmorphimetin. *D.* Man erwärmt Methocodeïn mit Essigsäureanhydrid auf 85° , versetzt mit Wasser, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus (HESSE, *A.* 222, 222). — Glänzende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 66° . Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei $c = 2,7$ $[\alpha]_D = -96,3^\circ$ (KNORR, *B.* 27, 1146). Bräunt sich bei 100° . Leicht löslich in Alkohol, schwer in eiskaltem Aether, wenig in Wasser, unlöslich in Kalilauge. Wird durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge leicht zerlegt in Essigsäure und Methocodeïn. — $C_{21}H_{25}NO_4.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Atlasglänzende Blättchen. Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem. — $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe, glänzende Blättchen. — $C_{21}H_{25}NO_4.HNO_3 + 3H_2O$. Atlasglänzende, längliche Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. — $(C_{21}H_{25}NO_4)_2.SO_4 + 8H_2O$. Altasglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Methylderivate. Chlorid $C_{21}H_{25}NO_4.CH_3Cl + 2\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus α -Methocodeïnlchloromethylat $C_{17}H_{17}(CH_3)_2NO_3.CH_3Cl$ und Essigsäureanhydrid (HESSE, *A.* 222, 225). — Lange, atlasglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe, die beim Erwärmen blau wird. Giebt an kochende, alkoholische Kalilauge Essigsäure ab. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $(C_{21}H_{25}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $C_{21}H_{25}NO_4.CH_3J$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 207° . Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei $c = 0,6$ $[\alpha]_D = -73,9^\circ$ (KNORR, *B.* 27, 1146).

b. β -Acetylmethylmorphimethin. Amorph. Leicht löslich in Aether (KNORR, *B.* 27, 1146). Für die Lösung in Alkohol ist bei $c = 0,8$ $[\alpha]_D = +413,9^\circ$.

Chlormethylat. *B.* Aus dem β -Methylmorphimethinchlorid $C_{17}H_{17}(CH_3)_2NO_3.CH_3Cl$ und Essigsäureanhydrid (HESSE, *A.* 222, 229). — Amorph. — $(C_{21}H_{25}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, pulveriger Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{25}NO_4.CH_3J$. Amorph. Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei $c = 0,6$ $[\alpha]_D = +257,6^\circ$ (KNORR, *B.* 27, 1147).

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_2H_5O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle, sehr wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 318). — $C_{18}H_{20}(C_2H_5O)NO_3.C_2H_5Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Krusten. — $[C_{18}H_{20}(C_2H_5O)NO_3.C_2H_5Cl]_2.PtCl_4$.

Propionylecodeïn $C_{22}H_{25}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_3H_5O)NO_3$. *D.* Aus Codeïn und Propionsäureanhydrid (HESSE, *A.* 222, 212). — Scheidet sich aus den Lösungen als Firnis aus. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit bläulicher Farbe, die auf Zusatz von sehr wenig Eisenchlorid blau wird. Wird durch heisse, alkoholische Kalilauge leicht verseift. — $C_{22}H_{25}NO_4.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heissem Alkohol. — $(C_{22}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{22}H_{25}NO_4.HJ + H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; fast unlöslich in konzentrirter Kochsalzlösung. — Oxalat $(C_{22}H_{25}NO_4)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kleine Blättchen.

Butyrylecodeïn $C_{22}H_{27}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_4H_7O)NO_3$. *D.* Aus Codeïn und Buttersäure oder Buttersäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 15). — Amorph. — $C_{22}H_{27}NO_4.HCl + 3H_2O$. Krystalle. — $(C_{22}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_4H_7O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 321).

Benzoylcodein $C_{25}H_{25}NO_3 = C_{18}H_{20}(C_7H_5O)NO_3$. *B.* Aus Codein und Benzoësäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT). — Krystalle (aus Aether). Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $C_{25}H_{25}NO_4 \cdot HCl + H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{25}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_7H_5O)NO_3 \cdot C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle.

Succinylcodein $C_{22}H_{25}NO_6 + 5H_2O = C_{18}H_{20}(C_4H_5O_3)NO_3 + 5H_2O$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Codein mit 2 Thln. Bernsteinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 689). — Krystalle (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Alkalien und Säuren. Verbindet sich mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig; das Baryumsalz wird durch CO_2 völlig zersetzt. — $C_{22}H_{25}NO_6 \cdot HCl + H_2O$. Krystalle, mäßig löslich in Wasser. — $(C_{22}H_{25}NO_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Niederschlag.

Camphorylcodein $C_{28}H_{35}NO_6 + 4H_2O = C_{18}H_{20}(C_{10}H_{15}O_3)NO_3 + 4H_2O$. *B.* Aus Codein und Camphersäure bei 180° (BECKETT, WRIGHT). — Krystalle (aus wässrigem Alkohol); scheidet sich aus Alkohol von 80% mit $3H_2O$ aus. — $C_{28}H_{35}NO_6 \cdot HCl + 3H_2O$. Krystalle (aus wässrigem Alkohol). — $(C_{28}H_{35}NO_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Codeinviolett $C_{26}H_{31}N_3O_4 = C_{18}H_{21}NO_4 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2)_2$. *B.* Man kocht 300 Stunden lang 15 g Codein mit 10 g salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin und 1 l Alkohol (von 93%) (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 6, 905). Man lässt erkalten, filtrirt, verdunstet das Filtrat und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Den wässrigen Auszug schüttelt man mit Fuselöl, welches das Codeinviolett aufnimmt. — Amorphe, goldkäferfarbige Masse. Färbt Seide und Wolle direkt. — $C_{26}H_{31}N_3O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Dicodein $(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_2O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Codein mit Phosphorsäure auf 200° (WRIGHT, *Soc.* 25, 506) oder mit Oxalsäure auf $140-150^\circ$ (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 696). — Wird aus der Lösung der Salze durch Soda sofort gefällt (während Codein erst nach einiger Zeit ausfällt) als ein amorphes Pulver. Kann auch (aus Aether) kristallisiert erhalten werden (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 312). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, das Salz $C_{72}H_{88}ClN_4O_{11} \cdot 4HCl$. — $(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O)_2$. Krystalle.

Acetyldicodein $[C_{16}H_{20}(C_2H_3O)NO_3]_2$. Amorph. — $(C_{30}H_{23}NO_4 \cdot HCl + 2\frac{1}{2}H_2O)_2$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{30}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Krystallinisch.

Tricodein $(C_{18}H_{21}NO_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Codein mit Schwefelsäure (WRIGHT, *Soc.* 25, 507) oder von salzsaurem Codein mit Chlorzink (WRIGHT, *Soc.* 27, 101). — Amorph; löslich in Aether und Alkohol. Bildet amorphe Salze. Liefert, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, Apocodein.

Tetracodein $(C_{18}H_{21}NO_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Codein mit Phosphorsäure (WRIGHT, *Soc.* 25, 506) oder mit $ZnCl_2$ (?) (WRIGHT, *Soc.* 27, 107). Wird am leichtesten rein erhalten durch dreistündiges Kochen einer Lösung von wasserfreiem Codein in Benzol mit trockenem Natriumäthylat (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 324). — Amorph, unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung. Das salzsaure Salz ist amorph; zerfließlich.

Acetyltetracodein $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3]_4$. Amorph. Löslich in Alkohol, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Tartryltetracodein (?). *B.* Beim Erhitzen von Codein mit Weinsäure auf 180 bis 190° (B., W., *Soc.* 28, 695). — Unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure.

Pseudocodein $CH_3O \cdot C_{17}H_{18}NO_2 + H_2O$. *B.* Nebenprodukt der Darstellung von Apocodein (MERCK, *B.* 24 [2] 643). Bei 2stündigem Erwärmen, auf dem Wasserbade, von Codein mit überschüssiger Schwefelsäure (gleiche Vol. Vitriolöl und Wasser) (GÖHLICH, *Privatmitth.*) — Nadeln (aus verd. Alkohol). Krystallisiert, aus Ligroin, in wasserfreien Warzen. Wird, aus den Salzen, durch Soda, amorph gefällt. Schmelzpt.: $178-180^\circ$; $[\alpha]_D = -91^\circ 4'$. Schwer löslich in Aether. HJ spaltet 1 Mol. CH_3J ab. Liefert kein Acetylderivat. — $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl$. Das wasserfreie Salz schmilzt bei $217-218^\circ$. Schwer löslich in Wasser. — $2(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl) + 3HgCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — $(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Nadelchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 214° . — $(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 3H_2O$. Orangegelber, amorpher Niederschlag (G.). — $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HBr + H_2O$. Feine Nadeln (G.). — $(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot H_2S_2O_4 + 2H_2O$. Blättchen (G.). — Pikrat $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot C_6H_5N_3O_7$. Zersetzt sich bei $209-210^\circ$.

Chlorocodid $C_{18}H_{20}ClNO_3$. *B.* Bei 12—15stündigem Erhitzen von 1 Thl. Codein mit 10—15 Thln. konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 364). $C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = C_{18}H_{20}ClNO_3 + H_2O$. Beim Behandeln von Codein mit PCl_5 in der Kälte (GERICHTEN, *A.* 210, 107). — *D.* Man trägt allmählich und unter Abkühlen 10 g bei 100° getrocknetes, fein pulverisiertes Codein in ein Gemisch aus 10 g

PCl_5 und 50 ccm CHCl_3 ein, lässt 1 Tag lang stehen und gießt dann in viel Wasser. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Ligroïn um (GÖHLICH, *Privatmitth.*). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Ligroïn). Schmilzt bei 147 bis 148° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Ligroïn. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° entsteht Apocodeïn $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird Codeïn regenerirt. Wird von rauch. HCl bei 140° in CH_3Cl und Apomorphin zerlegt. — $(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag. Wird bei 100° braunschwarz (GERICHTEN). — $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Gelber, amorpher Niederschlag. Schmilzt bei 171—172° unter Zersetzung. — $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2 \cdot \text{HCl}$. Amorph (M., W.).

Base $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_2$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Codeïn in der Wärme (GERICHTEN). — *D.* Man zerreibt (1 Mol.) Codeïn (bei 110° getrocknet) mit (2—3 Mol.) PCl_5 , trägt das Gemisch in POCl_3 ein und erhält es auf 60—70°. Dann wird die Masse vorsichtig in Wasser gegossen, die stets kalt gehaltene Flüssigkeit mit NH_3 gefällt, der Niederschlag in HCl gelöst und mit NH_3 gefällt. Man löst ihn dann in möglichst wenig HCl , konzentriert die Lösung stark auf dem Wasserbade, krystallisirt das ausgeschiedene Salz aus Wasser um und zerlegt es durch NH_3 . Die freie Base wird über H_2SO_4 getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Derbe, diamantglänzende, rhombische (?) Prismen. Schmilzt bei 196—197° zu einer braunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 , Benzol, schwerer in Ligroïn. — Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als salzsaures Codeïn. Bei 160—170° zersetzt es sich unter Abgabe von HCl . — $(\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus kochendem, salzsäurehaltigem Wasser).

Bromocodid $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrNO}_2$. *B.* Entsteht, neben Desoxycodid und Bromtetracodid, beim Erwärmen von Codeïn mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) auf 100° (WRIGHT, *J.* 1871, 777). Man fällt die Lösung mit Soda und behandelt den Niederschlag mit Aether, welcher Bromtetracodid ungelöst lässt. — Sehr unbeständig. — $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrNO}_2 \cdot \text{HBr}$. Gummiartig.

Desoxycodid $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. *B.* Siehe Bromocodid (WRIGHT). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 , Benzol. Färbt sich rasch an der Luft. — $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2 \cdot \text{HBr}$. Kleine Krystalle.

Bromtetracodid $\text{C}_{72}\text{H}_{83}\text{BrN}_4\text{O}_{12}$. *B.* Siehe Bromocodid (WRIGHT). — Färbt sich an der Luft rasch dunkel. Das Salz $\text{C}_{72}\text{H}_{83}\text{BrN}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{HBr}$ wird durch Füllen mit concentrirter Säure erhalten. Behandelt man das rohe Bromtetracodid mit starker Salzsäure, so fällt salzsaures Chlortetracodid $\text{C}_{72}\text{H}_{83}\text{ClN}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{HCl}$ aus. Durch Einwirkung von HBr entstehen aus Bromtetracodid Methylbromid und Bromtetramorphin $\text{C}_{68}\text{H}_{75}\text{BrN}_4\text{O}_{12}$. Dieses giebt mit Salzsäure erst die Verbindung $\text{C}_70\text{H}_{79}\text{ClN}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{HCl}$ und dann Chlortetracodid.

Base $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClBrNO}_2$. *B.* Aus Bromcodeïn und PCl_5 (GERICHTEN, *A.* 210, 113). Man verfährt wie bei der Darstellung der Base $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$ (s. oben). — Derbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht allmählich eine grünbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau und auf Zusatz von Alkali grün wird. Das salzsaure Salz ist ein zäher Syrup, der bei längerem Stehen zu einer glasigen Masse eintrocknet. — $(\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClBrNO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Niederschlag, aus orangefelben Flocken bestehend.

Desoxymorphin $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. *B.* Entsteht, neben CH_3Br und Bromtetramorphin, bei der Einwirkung von HBr auf Bromcodeïn (WRIGHT). — Gleicht ganz dem Desoxycodid.

Codeïn und **HJ**. Durch Erhitzen von Codeïn mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 100° entsteht das Salz $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{J}_2\text{N}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{HJ}$ und bei 110—115°: $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{J}_2\text{N}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{HJ}$. Diese Salze liefern mit Soda oder Wasser: $\text{C}_{68}\text{H}_{61}\text{JN}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{HJ}$ und $\text{C}_{68}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{HJ}$. Letztere Verbindung wird von HJ in $\text{C}_{68}\text{H}_{107}\text{J}_3\text{N}_4\text{O}_{22} \cdot 4\text{HJ}$ übergeführt. Bei 135° entsteht aus Codeïn, HJ und Phosphor: $\text{C}_{68}\text{H}_{82}\text{J}_2\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{HJ}$, aus welchem $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{HJ}$, $\text{C}_{68}\text{H}_{89}\text{JN}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{HJ}$, $\text{C}_{68}\text{H}_{108}\text{J}_3\text{N}_4\text{O}_{16} \cdot 4\text{HJ}$ sich darstellen lassen (WRIGHT).

Apocodeïn $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. *B.* Bei 15 Minuten langem Erhitzen von salzsaurem Codeïn mit einer überschüssigen, concentrirten Chlorzinklösung auf 170—180° (MATTHIESSEN, BURNSIDE, *A.* 158, 131). Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Apocodeïn aus. — Amorphe, gummiartige Masse. Löslich in Aether, Alkohol, CHCl_3 ; fast unlöslich in Wasser. — $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$. Amorph; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure. — $(\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Amorpher Niederschlag (GÖHLICH, *Privatmitth.*).

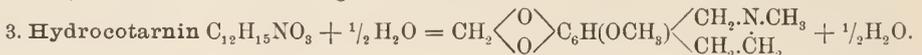
Codäthylin, Morphinäthyläther $C_{19}H_{23}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{18}NO_3 \cdot OC_2H_5 + H_2O$.
B. Durch Erhitzen von Morphin mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Aethyljodid (GRIMAU, *A. ch.* [5] 27, 278). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 83°; erstarrt nach dem Schmelzen glasig. Löslich in 35—40 Thln. kochendem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch eisenoxydhaltige Schwefelsäure gebläut. Wird aus seinen Salzen durch Aetznatron und Soda, aber nicht durch NH_3 , gefällt. Zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100°.

Jodmethylat $C_{19}H_{23}NO_3 \cdot CH_3J$. *D.* Aus Codäthylin und CH_3J (Gr.). — Kleine Nadeln oder größere Krystalle. Liefert mit Ag_2O die freie Base, welche mit Schwefelsäure dieselbe Färbung giebt, wie Codäthylin, aber erst bei 132° schmilzt.

Dicodäthin, Morphinäthylenäther $C_{36}H_{40}N_2O_6 = C_2H_4(O \cdot C_{17}H_{18}NO_3)_2$. *D.* Man kocht Morphin mit Natriumäthylat und Aethylenbromid (GRIMAU, *A. ch.* [5] 27, 281). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird durch eisenoxydhaltige Schwefelsäure gebläut.

Acetylmethylendioxyphenanthren $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3O \cdot C_{14}H_9 \cdot OC_2H_5O$. *B.* Entsteht aus Codeinjodmethylat mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat wie das Diacetat $C_{17}H_8(C_2H_3O_2)_2$ (Bd. II, S. 1000) aus Morphinjodmethylat (O. FISCHER, GERICHTEN, *B.* 19, 794). Entsteht auch beim Kochen von Methocodin $C_{19}H_{23}NO_3$ (S. 904) mit Essigsäureanhydrid (F., G.). $C_{19}H_{23}NO_3 + (C_2H_3O)_2O = C_{19}H_{22}NO_3 \cdot C_2H_3O + C_2H_4O_2$ und $C_{19}H_{22}NO_3 \cdot C_2H_3O = C_{17}H_{14}O_3 + OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Sublimirt unzersetzt. Sehr wenig löslich in Wasser oder Alkalien. Liefert mit alkoholischem NH_3 den Methyläther $CH_3O \cdot C_{14}H_9 \cdot OH$ der Verbindung $C_{14}H_9(OH)_2$ (?) (s. Bd. II, S. 1000).

Dieses Acetylmethylendioxyphenanthren ist identisch mit dem Methylätheracetat s. Bd. II, S. 1000 Z. 22 v. o. und gehört dorthin.



V. Im Opium (HESSE, *A. Spl.* 8, 326). — *B.* Beim Behandeln von Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3$ mit Zink und Salzsäure (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 577); entsteht, neben etwas Mekonin, beim Behandeln von Narkotin mit Zn und HCl; auch bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und H_2SO_4 entsteht etwas Hydrocotarnin (B., W.). — *D.* Aus Opium — siehe Thebain. Aus Cotarnin. Man trägt Zinkgranalien in eine verdünnte, kalte, salzsaure Lösung von Cotarnin ein, übersättigt nach einigen Tagen mit NH_3 und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50° (H.); 55° (B., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl; beim Erwärmen wird die Lösung intensiv carmoisinroth und zuletzt schmutzig rothviolett. Wird von Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, Braunstein oder $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4) in Cotarnin zurückverwandelt. Mit Brom entstehen Mono- und Tribromhydrocotarnin. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (B., W., *Soc.* 29, 170). Mit Opiansäure und Vitriolöl entsteht Isonarkotin. Mit Bromopiansäure (+ H_2SO_4) entsteht Bromisonarkotin. Mit Phtalaldehydsäure entsteht Hydrocotarninphthalid.

Salze: HESSE. — $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl + \frac{1}{2} H_2O$. Lange Prismen, äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in orangerothe Prismen umsetzt. — $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HBr + \frac{1}{2} H_2O$. Krystalle; viel weniger in Wasser löslich als das salzsaure Salz (Reindarstellung von Hydrocotarnin) (WRIGHT, *Soc.* 32, 529). — $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot HJ$. Kurze, gelbliche Prismen. Löslich bei 18° in 50,6 Thln. Wasser.

Aethylhydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 165). Die Verbindung $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Hydrocotarnin mit C_2H_5J und absolutem Alkohol auf 100°. Sie bildet Blättchen, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol lösen. Durch Schütteln mit Ag_2O erhält man daraus das stark alkalische Aethylhydrocotarnin. Dasselbe giebt mit C_2H_5J wieder das Jodür $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot C_2H_5J$. — $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot C_2H_5Cl$. — $(C_{12}H_{15}NO_3 \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$. — Carbonat $(C_{12}H_{15}NO_3 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2O_3 + 4H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Bromhydrocotarnin $C_{12}H_{14}BrNO_3$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Bromwasser in eine wässrige Lösung von bromwasserstoffsäurem Hydrocotarnin. Beim Behandeln von Bromcotarnin mit Zink und Salzsäure (WRIGHT, *Soc.* 32, 531). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 76—78° (kor.). — $(C_{12}H_{14}BrNO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Krystallinisch. — $C_{12}H_{14}BrNO_3 \cdot HBr$. Krystalle.

Dibromhydrocotarnin $C_{12}H_{13}Br_2NO_3$. Das HBr-Salz scheidet sich aus beim Vermischen einer Lösung von bromwasserstoffsäurem Cotarnin mit Brom (WRIGHT, *Soc.* 32, 543).

Hydrocotarninphthalid $C_{20}H_{19}NO_6 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH \end{matrix} > O$. B. Beim Eintragen, unter Abkühlen, eines Gemenges (1 Thl.) aus Phtalaldehydsäure und Hydrocotarnin in (2,5 Thln.) Schwefelsäure (von 73%) (LIEBERMANN, B. 29, 186). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{20}H_{19}NO_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelbliche Flocken. — $C_{20}H_{19}NO_6 \cdot HJ$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Oxybenzylhydrocotarnin $C_{19}H_{21}NO_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_{12}H_{14}NO_3$. B. Aus Benzaldehyd, Hydrocotarnin und H_2SO_4 (von 73%) (LIEBERMANN, B. 29, 2045). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch $POCl_3$ nicht verändert.

4. **Thebaïn** $C_{19}H_{21}NO_3 = C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$ (ANDERSON, A. 86, 184; HESSE, A. 153, 61). D. Die Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Morphins (nach GREGORY) wird mit NH_3 versetzt. Hierdurch fallen Narkotin und Thebaïn nieder, während Narceïn gelöst bleibt. Den Niederschlag löst man in Alkohol und krystallisirt das zunächst sich ausscheidende Narkotin wiederholt aus Alkohol um. Die alkoholischen Filtrate werden verdunstet, der Rückstand mit heifser verdünnter Essigsäure behandelt und die saure Lösung mit Bleiessig bis zu alkalischer Reaktion versetzt. Hierdurch wird alles Narkotin gefällt, während Thebaïn in Lösung bleibt (ANDERSON). — Der wässrige Opiumauszug wird mit Soda oder Kalk gefällt, der Niederschlag in Aether gelöst, die Aetherlösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung, unter Umrühren, in über-schüssige Natronlauge gegossen. Hierdurch werden Thebaïn, Papaverin u. a. Basen gefällt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit HCl neutralisirt, mit NH_3 gefällt und die Flüssigkeit, durch Schütteln mit $CHCl_3$, von den freien Basen (Codeïn, Lanthopin, Mekonidin u. a.) befreit. Der Niederschlag von Thebaïn u. s. w. wird mit wässrigem Weingeist erwärmt, dann mit verdünnter Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und hierauf mit dem 3fachen Volumen kochenden Wassers versetzt. Man ver-jagt den Alkohol durch Erwärmen auf 50°, filtrirt das Gemenge von Papaverin und Narkotin ab und fällt aus dem Filtrate, durch pulverisirte Weinsäure, Thebaïnditartrat. Das Filtrat von diesem Salze wird, in der Wärme, genau mit NH_3 neutralisirt und nach dem Erkalten mit 3% vom Gewicht des Filtrates an $NaHCO_3$ versetzt. Nach 8 Tagen gieft man die Flüssigkeit ab, fällt mit NH_3 und behandelt die Lösung und den Nieder-schlag mit Benzol. Aus der Benzollösung scheiden sich zunächst Cryptopin und Protopin ab. Schüttelt man dieselbe dann mit Natriumdicarbonatlösung, so fällt Laudanosin nieder, und leitet man endlich in die Benzollösung Salzsäuregas, so entsteht eine Fällung von salzsaurem Hydrocotarnin (HESSE, A. Spl. 8, 262). Das Thebaïnditartrat krystallisirt man aus heifsem Wasser um. — Blätter (aus wässrigem Alkohol), Prismen (aus starkem Alko-hol). Schmelzp.: 193°. Nicht sublimirbar. Geschmacklos. Spec. Gew. = 1,282—1,305 (SCHRÖDER, B. 13, 1074). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) ist $\alpha_D^{20} = -218,64^\circ$ bei 15° (HESSE, A. 176, 196). — Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in 140 Thln. Aether bei 10° (HESSE). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 1,67 Thle., und 100 Thle. kaltes Benzol 5,27 Thle. Thebaïn (KUBLY, J. 1866, 823). Etwas löslich in NH_3 und Kalkmilch. Löst sich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe. Wird durch verdünnte Mineralsäuren, schon in der Kälte, leicht zersetzt. Erhitzt man es mit verdünnter Salzsäure, so geht es in das isomere Thebonin und durch kon-centrirte Säure in Thebaïcin über. Beim Erhitzen mit höchst kone. HCl (oder HBr), im Rohr, auf 90° entsteht Morphothebaïn. Mit PCl_5 entsteht ein chlorfreier indifferenten Körper (HOWARD, B. 17, 531). Durch HJ werden 2 Mol. CH_3J abgespalten (HOWARD, ROSER, B. 19, 1597). Sehr giftig (BAXT, J. 1867, 525). — Verhalten gegen Essigsäure-anhydrid: BECKETT, WRIGHT, Soc. 29, 652.

Salze: HESSE. Th = $C_{19}H_{21}NO_3$. — $Th \cdot HCl + H_2O$. Große, rhombische Prismen. Löst sich bei 10° in 15,8 Thln. Wasser. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D^{20} = -(168,32-2,33 \cdot p)$ (HESSE, A. 176, 197). — $(Th \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in orangefarbene Prismen umsetzt. — $(Th)_2 \cdot H_2CrO_4$; — $(Th)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ (PLUGGE, J. 1887, 2176). — Oxalat $(C_{19}H_{21}NO_3)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Löslich in 9,7 Thln. Wasser bei 10°; sehr leicht in Alkohol. — $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$. Große Prismen, löslich bei 20° in 44,5 Thln. Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{21}NO_3)_2 \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismen. Löslich bei 20° in 130 Thln. Wasser. — $(Th)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$; — $(Th)_3 \cdot H_3Fe(CN)_6$ (PLUGGE). — Salicylat $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot C_7H_6O_3$ (PL.). — Mekonsaures Salz $(C_{19}H_{21}NO_3)_2 \cdot C_7H_4O_7 + 2H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Löslich bei 20° in 130 Thln. Wasser.

Thebaïnmethyljodid $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$. B. Aus Thebaïn, Methyljodid und Holz-geist (W. HOWARD, B. 17, 532). — Fällt, auf Zusatz von Aether zu der Lösung in Holz-geist, krystallinisch aus. Krystallisirt aus Weingeist, mit 1 Mol. C_2H_6O , in kurzen, dicken Prismen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Thebainäthyljodid $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot C_2H_5J$. Feine Nadeln (aus Alkohol) (HOWARD, B. 17, 532).

Bromthebain $C_{19}H_{20}BrNO_3$. D. Beim Versetzen einer Lösung von Thebain in HBr mit Bromwasser und Fällen der Lösung mit NH_3 (W. HOWARD, B. 17, 528). — Flockiger Niederschlag. — $C_{19}H_{20}BrNO_3 \cdot Br_4$. Gelbrother Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung von Thebain in HBr mit überschüssigem Bromwasser (H.).

Thebenin $C_{19}H_{21}NO_3$. D. Man kocht 1 Thl. Thebain mit 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,04) auf, giebt dann das gleiche Volumen kalten Wassers hinzu und krystallisirt das nach 2 Tagen ausgeschiedene salzsaure Thebenin aus essigsäurehaltigem Wasser um (HESSE, A. 153, 69). — Amorph. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kochendem Alkohol. Unlöslich in NH_3 , leicht löslich in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe (charakteristisch). Oxydirt sich leicht, namentlich in Gegenwart von Alkali. Wird durch Säuren rasch in Thebaicin verwandelt. — $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$. Große Blätter; löslich in 100 Thln. kalten Wassers. — $(C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2 + 2H_2O$. Sehr lange Prismen. — $(C_{19}H_{21}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$. Prismen; etwas löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Thebaicin. B. Bei kurzem Kochen von Thebain oder Thebenin mit starker Salzsäure (HESSE, A. 153, 74). — Gelb, amorph. Unlöslich in Wasser, Ammoniak, Aether, Benzol; schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe. Die Salze sind amorph.

Morphothebain $C_{17}H_{17}NO_3$. B. Bei 10 Minuten langem Erwärmen von 1 Thl. Thebain mit 10—15 Thln. höchstconcentrirter Salzsäure (oder besser HBr), im Rohr, auf 80—90° (W. HOWARD, B. 17, 529). — Wird aus der sauren Lösung, durch NH_3 , als graublauer, amorpher Niederschlag gefällt, der sich aus Benzol in Krystallen ausscheidet, die bei 190—191° schmelzen. Wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl farblos auf. — Nicht giftig (SCHUCHHARDT, B. 19, 1598).

Salze: HOWARD. — Mt = $C_{17}H_{17}NO_3$. — Mt.2HCl. Feine, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich sofort das Salz Mt.HCl in glänzenden, kleinen Krystallen aus, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen, aber unlöslich in Alkohol sind. — Mt.HBr. Feine, seideglänzende, kurze Nadeln. — Mt.HNO₃ + 2H₂O. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser. — Mt₂.H₂SO₄ + 7H₂O. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{17}H_{17}NO_3 \cdot CH_3J$. Quadratische Tafeln (aus Essigsäure). Unlöslich in Alkohol (HOWARD, ROSE, B. 19, 1598). Die durch Ag₂O aus dem Jodmethylat bereitete freie Base verliert, beim Kochen mit Wasser, Trimethylamin.

Acetylderivat $C_{19}H_{19}NO_4 = C_{17}H_{16}NO_3(C_2H_3O)$. D. Man erwärmt Morphothebainhydrobromid einige Stunden lang mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HOWARD, B. 17, 531). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: 183°.

5. Pseudomorphin, Dehydromorphin $C_{34}H_{86}N_2O_6 + 3H_2O$

= $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right]_2$ (HESSE, A. 141, 87; A. Spl. 8, 267; A. 222, 234). —

V. Im Opium. — B. Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Morphin mit Silbernitrat auf 60° (SCHÜTZENBERGER, Bl. 4, 176); beim Behandeln von Morphin mit rothem Blutlaugensalz und Kali, $KMnO_4$, und auch beim Stehen einer ammoniakalischen Morphinlösung an der Luft (POLSTORFF, B. 13, 86, 91, 92; vgl. PELLETIER, A. 16, 49). — D. Findet sich im salzsauren Morphin, wenn dieses nach dem GREGORY'schen Verfahren bereitet wird. Man löst dasselbe in Alkohol und fällt durch NH_3 Morphin aus. Das Filtrat wird mit HCl schwach übersättigt, der Alkohol abgedampft und die Lösung mit NH_3 gefällt. Man löst den Niederschlag in Essigsäure und versetzt die Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis dieselbe eben noch sauer reagirt. Hierdurch wird nur Pseudomorphin gefällt (HESSE, A. 141, 87). — Krusten oder lose Krystalle (aus Ammoniak). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Linksdrehend; für das (wasserhaltige) salzsaure Salz ist in wässriger Lösung $[\alpha]_D = -(114,76$ bis $4,96.p)$ und in der Lösung von (11 Mol.) NaOH: $[\alpha]_D = -198,86^\circ$ (HESSE, A. 176, 195). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 , verdünnter Schwefelsäure und Sodaauslösung. Leicht löslich in Kalilauge, etwas löslich in Kalkmilch, wenig in wässrigem Ammoniak, sehr leicht in alkoholischem. Löst sich in Vitriolöl mit olivengrüner Farbe und in concentrirter Salpetersäure mit intensiv orangerother Farbe, die bald in gelb

übergeht. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Ein Gemisch aus gleichen Theilen Pseudomorphin und Rohrzucker löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, die später intensiv dunkelgrün wird (HESSE, *A.* 234, 255). Reduktionsmittel (SO_2 , H_2S , Zink) wirken nicht ein. Geschmacklos, nicht giftig. — Reaktionen: MARMÉ, *Fr.* 24, 642; DONATH, *J. pr.* [2] 33, 560. POLSTORFF (*B.* 19, 1761) und HESSE (*A.* 235, 231) leiten, aus den quantitativen Bestimmungen des Pseudomorphins aus Morphin, die Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ ab.

Salze: HESSE, *A.* 222, 239. $\text{Ps} = \text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$. — $\text{Ps}(\text{HCl} + \text{H}_2\text{O})_2$. Krystallpulver. Löslich bei 20° in 70 Thln. Wasser (H., *A.* 141, 91; vgl. POLSTORFF, *B.* 13, 87). Krystallisirt auch mit $4\text{H}_2\text{O}$ in schiff förmigen Blättchen und mit $6\text{H}_2\text{O}$ (H.). Versetzt man eine essigsäure Lösung von Pseudomorphin mit viel Salzsäure, so fällt ein Salz $\text{Ps}(\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O})_2$ aus (H.; POLSTORFF, *B.* 13, 90). Drehungsvermögen des wasserfreien Salzes: $[\alpha]_{\text{D}} = -103,13^\circ$ (DONATH, *J. pr.* [2] 33, 562). — $\text{Ps}(\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O})$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heißen, möglichst neutralen Lösung von Pseudomorphin in Essigsäure mit NaCl. Erfolgt die Fällung in der Kälte, so hält dieses Salz $8\text{H}_2\text{O}$ (H., *A.*, *Spl.* 8, 268; 222, 242). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $\text{Ps}(\text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $\text{Ps}(\text{HJ} + \text{H}_2\text{O})_2$. Kleine Prismen. Löslich bei 18° in 793 Thln. Wasser (*A. Spl.* 8, 270). — $\text{Ps}(\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O})$. Kleine Blättchen; löslich bei 20° in 422 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol und verd. H_2SO_4 . Krystallisirt, aus viel kochendem Wasser, mit $4\text{H}_2\text{O}$ in derben Blättchen. — $\text{Ps}(\text{Cr}_2\text{H}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O})$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Löslich bei 18° in 1090 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol.

Oxalat $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Niederschlag, aus kleinen Prismen bestehend. Löslich bei 20° in 1940 Thln. Wasser. Krystallisirt mit $8\text{H}_2\text{O}$ in Blättchen. — Ditartrat $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Kleine Prismen. Löslich bei 18° in 429 Thln. Wasser. Krystallisirt mit $6\text{H}_2\text{O}$ in Nadeln.

Methylpseudomorphin $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Morphinmethyljodid mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge entsteht ein Oxyjodür. Die freie Base wird durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt erhalten (POLSTORFF, *B.* 13, 93). — Undeutliches Krystallpulver; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{J} \cdot \text{CH}_3(\text{OH})$. Kleine Tafelchen (aus siedendem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt mit HJ das neutrale Jodid $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{J} + 4\text{H}_2\text{O}$. Dieses bildet kleine, vierseitige Säulen; wenig löslich in kaltem Wasser. Entsteht auch aus dem basischen Jodid und CH_3J . Leicht löslich in verdünnten Säuren. — $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. *D.* Durch Fällen einer Lösung des basischen Jodids in verd. Schwefelsäure mit Ag_2SO_4 . — Blättchen; leicht löslich in heißem Wasser.

Tetracetyl pseudomorphin $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{10} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{34}\text{H}_{32}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{N}_2\text{O}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$. *D.* Man erhitzt Pseudomorphin mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf 120° , versetzt das Produkt mit Wasser, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus (HESSE, *A.* 222, 245). — Platte Prismen. Hält $5\text{H}_2\text{O}$ (DANCKWORT, *Privatmitth.*). Verliert, über H_2SO_4 , alles Krystallwasser. Sintert bei 250° zusammen und schmilzt bei 276° . Ziemlich leicht löslich in CHCl_3 und Aether, sehr leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. — $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{10} \cdot 2\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$. Ziemlich schwer löslich (*D.*). — $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{10} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Blassgelber, flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

6. Codamin $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_4 = \text{OH} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}(\text{OCH}_3)_2$. *V.* Im Opium (HESSE, *A.* 153, 56; *A. Spl.* 8, 280). — *D.* Bleibt in der alkalischen Lösung, wenn der wässrige Opiumauszug durch Kalk oder Soda gefällt wird. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, behandelt die Aetherlösung mit verd. Essigsäure und neutralisirt die essigsäure Lösung genau mit NH_3 , wodurch Lanthopin gefällt wird. Man filtrirt dasselbe ab und fällt durch mehr NH_3 Codamin u. s. w. Der Niederschlag, in Aether gelöst, giebt erst eine Krystallisation von Laudanin und dann von Codamin. Man reinigt dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch Mekonidin zerstört wird, und isolirt es dann durch NH_3 und Aether. Es wird aus Aether umkrystallisirt. — Große, sechsseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121° . Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether, CHCl_3 , Benzol, sehr leicht in Alkohol. Reagirt alkalisch. Frisch gefälltes Codamin löst sich in Alkalien, besonders leicht in Kalilauge. Löst sich in konzentrierter Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe und in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit grünlich blauer Farbe, die bei 150° dunkelviolett wird. Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. — Bildet amorphe Salze. — $(\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelber, amorpher Niederschlag; sehr schwer löslich in Wasser. — $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot \text{HJ} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Krystallpulver; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

7. **Laudanin** $C_{20}H_{25}NO_4 = OH.C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3$ (HESSE, *A. Spl.* 8, 272). *V.* und *D.* Siehe Codamin. Das ausgeschiedene Laudanin wird in Essigsäure gelöst und die Lösung mit überschüssigem Natron versetzt. Hierdurch wird beigemengtes Cryptopin gefällt. Das alkalische Filtrat fällt man mit NH_4Cl , löst den Niederschlag in Essigsäure und fällt durch KJ Laudaninsalz, das man durch NH_3 zerlegt. Das freie Laudanin wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert (HESSE, *A.* 153, 53). — Kleine trimetrische (BLUMRICH, *M.* 13, 694) Prismen. Schmelzpz.: 166° . Spec. Gew. = 1,2555 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Löslich bei 18° in 647 Thln. Aether. Inaktiv (GOLDSCHMIEDT, *M.* 13, 693). Wird, aus den Salzen, durch Kali und Natron in amorphen Flocken gefällt, die bald krystallinisch werden und sich im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen. Kann durch $CHCl_3$ aus der ammoniakalischen, aber nicht aus der kalischen Lösung ausgezogen werden. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit intensiver Rosafarbe, die bei 150° dunkelviolet wird. Wird von Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht Metahemipinsäure. Geschmacklos; die Salze schmecken bitter. Giftig; das salzsaure Salz wirkt wie Strychnin. Reagirt alkalisch. Verbindet sich auch mit Basen; bildet mit Kali eine krystallisierte Verbindung, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Kalilauge löst. — $L = C_{20}H_{25}NO_4$. — $L.HCl + 6H_2O$. Warzen, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Kochsalzlösung. Inaktiv. — $(L.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $L.HBr + 2H_2O$. Warzen; löst sich bei 20° in 29 Thln. Wasser. — $L.HJ + H_2O$. Krystallpulver; löslich bei 15° in 500 Thln. Wasser; unlöslich in Jodkaliumlösung. — $L_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Kleine Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. — Dioxyalat $C_{20}H_{25}NO_4.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Schmelzpz.: 110° . Löslich bei 10° in 45,7 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{20}H_{25}NO_4.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzen; Schmelzpz.: 100° . Löst sich bei 15° in 20,6 Thln. Wasser.

8. **Laudanidin** $C_{20}H_{25}NO_4 = OH.C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3$. *V.* Im Opium (HESSE, *A.* 282, 209). — *D.* Man trennt es vom Laudanin durch HCl ; das salzsaure Laudanin krystallisiert erst aus; der übrigbleibende Rest wird durch allmähliches Zusetzen von $NaCl$ entfernt. Man übersättigt dann die Lösung mit NH_3 und extrahirt mit Aether (HESSE, *A.* 282, 208). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpz.: 177° . Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei $p = 5$ ist $[\alpha]_D = -87,8^\circ$. Beim Erhitzen mit HJ (spec. Gew. = 1,7) entsteht eine sehr veränderliche, amorphe, durch NH_3 nicht fällbare Base. — Das Hydrochlorid löst sich leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch HCl nicht gefällt. — $(C_{20}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Bräunlichgelber, amorpher Niederschlag. — $C_{20}H_{25}NO_4.HJ$. Kleine Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Bioxyalat $C_{20}H_{25}NO_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem.

Acetylderivat $C_{22}H_{27}NO_5 + H_2O = C_{17}H_{14}(C_2H_3O)N(OH)(OCH_3)_3 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol); Nadeln (aus HCl). Schmilzt gegen 98° (HESSE). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und verd. Kalilauge, kaum in Wasser und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ intensiv dunkelgrün gefärbt.

9. **Laudanosin** $C_{21}H_{27}NO_4 = C_{17}H_{15}N(OCH_3)_4$. *V.* Im Opium (HESSE, *A. Spl.* 8, 321). — *D.* Siehe Thebaïn (S. 909). Unterscheidet sich vom Thebaïn und Cryptopin durch seine größere Löslichkeit in Aether. Zur Reinigung löst man es in Essigsäure, fällt mit KJ und zerlegt das gefällte Salz durch NH_3 . Die freie Base wird aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpz.: 89° . Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in siedendem Benzol oder Ligroïn; äusserst leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Löst sich bei 16° in 19,3 Thln. Aether. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit braunrother Farbe, die bei 150° grün und dann bleibend dunkelgrünviolett wird. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Schmeckt sehr schwach bitter; die Salze schmecken äusserst bitter. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol und bei $p = 2$ ($t = 15^\circ$) ist $[\alpha]_D = +103,23^\circ$. In salzsäurehaltigem Wasser (mit 2 Mol. HCl) und bei $p = 2$ und $t = 22,5^\circ$ ist $[\alpha]_D = +108,41^\circ$ (HESSE, *A.* 176, 202). — $(C_{21}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{27}NO_4.HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Dioxyalat $C_{21}H_{27}NO_4.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Prismen; sehr leicht löslich in Wasser.

10. **Mekonidin** $C_{21}H_{28}NO_4$. *V.* Im Opium (HESSE, *A.* 153, 47). — *D.* Siehe Thebaïn. Die Chloroformlösung des Lanthopins, Mekonidins u. s. w. wird mit Essigsäure geschüttelt, die saure Flüssigkeit mit NH_3 genau neutralisiert und dadurch Lanthopin ausgefällt. Das Filtrat übersättigt man mit Kali und schüttelt wiederholt mit Aether. In die ersten Aetherauszüge geht vorzugsweise das Codeïn über. Die späteren Aetherauszüge liefern,

bei langsamem Verdunsten, Krystalle von Laudanin. Die Mutterlauge davon wird mit Natriumdicarbonatlösung geschüttelt und liefert dann, bei weiterem Verdunsten, Codein. Die letzte Mutterlauge wird mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, die Lösung mit NaCl gesättigt, der Niederschlag von salzsaurem Mekonidin durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit NaCl gereinigt und endlich durch überschüssiges NaHCO_3 zerlegt. — Bräunlichgelbe, durchsichtige, amorphe Masse (aus Aether). Schmelzp.: 58° . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 , Benzol. Löst sich schwer in NH_3 , leicht in Natronlauge. Kann aus der Lösung in Natron durch Aether nicht ausgezogen werden, wohl aber aus der Lösung in NH_3 oder Kalk. Reagirt stark alkalisch. Wird durch Säuren sehr leicht zersetzt, unter Rothfärbung. — $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$. Gelber, amorpher Niederschlag, der sich bald röthet.

11. **Lanthopin** $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_4$. V. Im Opium (HESSE, A. 153, 57; A. Spl. 8, 271). — D. Siehe Mekonidin. Das Lanthopin wird mit Alkohol ausgekocht, dann in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit NaCl gefällt, das salzsaure Salz durch NH_3 gefällt und die freie Base aus CHCl_3 umkrystallisirt. — Mikroskopische Prismen. Schmilzt gegen 200° . Kaum löslich in Alkohol, äußerst schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in CHCl_3 , sehr schwer in Essigsäure. Wird aus der essigsauren Lösung durch NH_3 gefällt, noch ehe die Lösung neutral reagirt. Löslich in Kalilauge und Kalkmilch, aber nicht in NH_3 . Die Lösung in Vitriolöl ist farblos und wird bei 150° bräunlich gelb. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Die Salze krystallisiren, scheiden sich aber gallertartig aus. — $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_4.\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Aeußerst dünne Krystalle. — $(\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_4.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Citronengelbes, unlösliches Krystallpulver.

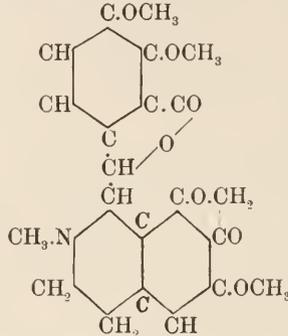
12. **Cryptopin** $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (HESSE, A. Spl. 8, 299; vgl. T. u. H. SMITH, J. 1867, 523). — D. Aus dem Filtrat von der Darstellung des Thebaïnditartrates S. 909 werden Cryptopin und Protopin gefällt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und durch conc. Salzsäure gefällt. Die gefällten salzsauren Salze zerlegt man durch NH_3 und behandelt die freien Basen mit überschüssiger Oxalsäure. Dadurch wird Cryptopindioxalat gefällt, das man mit NH_3 zerlegt. Das freie Cryptopin wird aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Kurze, sechsseitige Prismen oder Körner (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 217° . Spec. Gew. = 1,351 (SCHRÖDER, B. 13, 1075). Frisch gefälltes Cryptopin löst sich etwas in Aether, scheidet sich aber aus der Lösung, nach einiger Zeit, in kleinen Rhomboëdern ab. Das getrocknete Cryptopin ist unlöslich in Aether. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Benzol oder Ligroïn, leichter in CHCl_3 . Inaktiv, sowohl in salzsaurer Lösung, als in CHCl_3 gelöst (HESSE, A. 176, 200). Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe, die bei 150° schmutzgrün wird. Die Lösung in einem Gemisch aus 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. Wasser wird beim Erwärmen olivengrün (HESSE, A. 222, 221). Die alkoholische Cryptopinlösung reagirt stark alkalisch. Bei der Oxydation durch KMnO_4 entsteht Metahemipinsäure (BROWN, PERKIN, B. 25 [2] 748). Die Salze krystallisiren, scheiden sich aber anfangs gallertig ab.

$\text{Cr} = \text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5$. — $\text{Cr}.\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Zarte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, äußerst wenig in Salzsäure oder NaCl. Wird die salzsaure Lösung des Salzes bei niedriger Temperatur mit NaCl versetzt, so scheidet sich ein Salz mit $5\text{H}_2\text{O}$ aus. — $\text{Cr}.\text{HCl}.\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(\text{Cr}.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Wird beim Fällen, in der Kälte, in fast weißen Nadelchen erhalten. Aus warmen, nicht zu concentrirten Lösungen scheidet sich das Salz in blassgelben, äußerst zarten Prismen ab, die nur $1\text{H}_2\text{O}$ enthalten. — $\text{Cr}_2.\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Gallertartiger, aus zarten, gelben Prismen bestehender Niederschlag. — Dioxalat $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5.\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Krystallpulver. Löslich bei 12° in 330 Thln. Wasser; fast unlöslich in Alkohol. — Ditartrat $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Kleine Prismen. Löslich bei 10° in 167 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Pikrat $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5.\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Mekonat $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5)_2.\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Löst sich bei $14,5^\circ$ in 1300 Thln. Wasser (KAUDER, J. 1857, 2185).

Nitrocryptopin $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7 = \text{C}_{21}\text{H}_{22}(\text{NO}_2)\text{NO}_5$. D. Man erwärmt acht Stunden lang 1 Thl. Cryptopin mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) auf $50-60^\circ$, zerlegt das ausgeschiedene Salz durch NH_3 und reinigt das freie Nitrocryptopin durch Lösen in Essigsäure und Fällen mit NH_3 (HESSE). — Dunkelgelbes Pulver, aus kleinen Prismen bestehend. Schmelzp.: 185° . In kochendem Wasser und Aether leichter löslich als Cryptopin; leicht löslich in CHCl_3 . Unlöslich in kaltem Wasser und Kalilauge, etwas löslich in NH_3 . Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Reagirt alkalisch. — $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7.\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Scheidet sich gelatinös aus und trocknet zu einer gelben, hornartigen Masse aus. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7.\text{HCl})_2$.

$PtCl_4 + 10H_2O$. Fällt aus heißen Lösungen als dunkelgelbes Krystallpulver aus. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{22}N_2O_7 \cdot HNO_3$. Zarte Prismen; ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser; unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser. — Oxalat ($C_{21}H_{22}N_2O_7$), $C_2H_2O_4 + 12H_2O$. Kleine, dunkelgelbe Prismen (aus kochendem Alkohol). Löslich bei 16° in 148 Thln. Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. — Dioxalat $C_{21}H_{22}N_2O_7 \cdot C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kleine, dünne, blassgelbe Prismen.

13. Narkotin (Opianin) $C_{22}H_{23}NO_7 =$



. V. Findet sich

frei im Opium und kann daraus durch Auskochen mit Aether gewonnen werden (ROBIQUET, A. 5, 84). In den wässrigen Opiumauszug geht das Narkotin meist nur zum kleinsten Theile über; je nach der Natur der anderen Opiumbestandtheile kann aber auch alles Narkotin in dem wässrigen Auszug enthalten sein. Durch Behandeln des Opiums mit verdünnter Salzsäure wird alles Narkotin in Lösung gebracht und kann dann durch Soda, Kalk u. s. w. gefällt werden. Hat man es mit Papaverin (s. d.) gemengt erhalten, so entfernt man das meiste Papaverin durch Oxalsäure. Das Filtrat vom Papaverindioxalat wird mit NH_3 gefällt, noch einmal durch Lösen in heißem Wasser, unter Zusatz von ($\frac{1}{8}$ seines Gewichtes) Oxalsäure, von einem Rest an Papaverin befreit, dann mit NH_3 gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE, A. Spl. 8, 284). — Lange Nadeln oder rhombische Säulen (SCHABUS, J. 1854, 511). Schmelzp.: 176° (HESSE). Spec. Gew. = 1,374—1,395 (SCHRÖDER, B. 13, 1075). Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 85%) lösen bei Siedehitze 5 Thle. und 1 Thl. in der Kälte; 100 Thle. Aether (spec. Gew. = 0,735) lösen in der Kälte 0,77 Thle. und bei Siedehitze 2,1 Thl. (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 214). 1 Thl. Narkotin löst sich bei 16° in 166 Thln. Aether (HESSE). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 0,325 Thle. und 100 Thle. kaltes Benzol 4,614 Thle. (KÜBLY) (Trennung des Narkotins von dem in Benzol unlöslichen Morphin). Ist in neutraler Lösung linksdrehend (vgl. DORT, J. 1884, 1390), in saurer rechtsdrehend. Für die Lösung in Chloroform ist $[\alpha]_D^{20} = -207,35^\circ$; für die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser (mit 2 Mol. HCl) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D^{20} = +47,0^\circ$; in 80procentigem Alkohol und bei Gegenwart von 2 Mol. HCl ist $[\alpha]_D^{20} = +104,54^\circ$ (HESSE, A. 176, 192). Unlöslich in kalter Natroulauge oder Kalkmilch, äußerst wenig löslich in Ammoniak. Giebt, beim Kochen mit concentrirter Kalilauge, eine in Wasser leicht lösliche, unbeständige Kaliverbindung (WÖHLER, A. 50, 25). Löst sich in kochender Kalkmilch und noch leichter in kochendem Barytwasser, ohne beim Erhitzen auszufallen. Auch durch Aether wird dieser Lösung kein Narkotin entzogen; setzt man aber Salmiak hinzu, so wird Narkotin gefällt (HESSE). Löst sich in Vitriolöl mit grünlichgelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung orange-roth, dann carmoisinroth und beim Kochen der Schwefelsäure schmutzig rothviolett (HUSEMANN, A. 128, 309; HESSE). Löst sich in Vitriolöl, das mit einer Spur Salpetersäure versetzt ist, mit dunkelrother Farbe (COUERBE, A. 17, 174). Das Narkotin enthält drei Methoxygruppen, welche beim Erhitzen von Narkotin mit Salzsäure als Methylchlorid austreten. Man erhält, auf diese Weise, nacheinander Dimethylnarkotin, Methylornarkotin und endlich Normarkotin. Mit Jodwasserstoffsäure treten sofort alle drei Methoxygruppen als CH_3J aus (MATTHIESSEN, A. Spl. 6, 60). Kocht man eine alkoholische, mit HCl versetzte, Lösung von Narkotin mit Jod, so tritt Spaltung in Opiansäure und die Superjodide von Tarkoninjomethylat und Jodtarkoninjomethylat ein (JÖROENSEN). Bei 6—7stündigem Erhitzen mit Wasser auf 140° zerfällt Narkotin zum Theil in Mekonin und Hydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT, *Soe.* 28, 583). $C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_8$. Beim Erhitzen mit Wasser auf $240\text{--}260^\circ$ wird Trimethylamin gebildet (REYNOSO, J. 1852, 321). Bei der Destillation von Narkotin im Wasserstoffstrome bilden sich Trimethylamin und Mekonin (KERSTEIN, *Privatmith.*). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen aus Narkotin Mekonin und Hydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT). Bei längerem Kochen mit Baryt entweicht Methylamin, und man erhält Mekonin (B., W.). Beim Erhitzen mit Kali

auf 220° erhält man Trimethylamin (WERTHEIM, *A.* 73, 208). Beim Schmelzen mit Kali wird Methylnormekonin $C_9H_8O_4$ gebildet. Bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure werden Cotarnin und Opianensäure gebildet (WÖHLER, *A.* 50, 1) und daneben etwas Hydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT). Aehnlich wirken andere Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Platinchlorid). Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 170). Viel weniger giftig als Morphin. Die Salze krystallisiren meist schlecht oder gar nicht. Schwache Base; aus dem Hydrochlorid wird, durch Natriumacetat oder K_2CrO_4 , freies Narkotin gefällt (PLUGGE, *J.* 1886, 1705; *Fr.* 30, 385) (Trennung von Codein, Morphin und Thebain).

Nr = $C_{22}H_{23}NO_7$. — Nr.HCl (ROBIQUET, *A.* 5, 85; REGNAULT, *A.* 16, 28). Hält 1 H₂O (DOTT, *J.* 1884, 1389). Liefert, beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, basische Salze: Nr₅.HCl und Nr₇.HCl (seideglänzende Fäden) (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 164). — (Nr.HCl)₂. HgCl₂. Kleine Krystalle; unlöslich in Wasser (HINTERBERGER, *A.* 82, 311). — (Nr.HCl)₂. PtCl₄ + 2 H₂O. Blassgelber, amorpher Niederschlag (HESSE, *A. Spl.* 8, 288; vgl. BLYTH, *A.* 50, 32). — Nr.HJ.J₂. Hellbraungelber Niederschlag; ziemlich leicht in Alkohol löslich und daraus in schwarzen, rhombischen Tafeln krystallisirend (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 442). — Nr₇.H₂SO₄ + 4 H₂O (DOTT). — Nr₇.H₂Cr₂O₇. Gelber Niederschlag (HESSE). — Acetat Nr₃.C₂H₄O₆ + H₂O. Nadeln (DOTT). — Das Dioxalat und Ditartrat sind in Wasser sehr leicht löslich (HESSE). — Cyanurat $C_{22}H_{23}NO_7.C_3H_3N_3O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmilzt gegen 175° (CLAUS, PETERSEN, *J. pr.* [2] 38, 229). Sehr wenig löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$. Dickflüssig (ROSER, *A.* 247, 168). — Giebt mit AgCl das Chlorid $C_{22}H_{23}NO_7.CH_2Cl$, aus welchem, durch Natronlauge, freies Narkotinmethylhydroxyd gefällt wird, das aber, durch Kochen mit Wasser, rasch in Pseudonarcein $C_{23}H_{27}NO_8$ übergeht. Beim Stehen des Jodmethylates mit alkoholischem NH₃ entsteht Narceinamid $C_{22}H_{25}N_3O_7$ (s. Bd. II, S. 2080). — $(C_{22}H_{23}NO_7.CH_2Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser.

Pseudonarcein $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$. *B.* Beim Stehen von Narkotinmethylhydroxyd $C_{22}H_{23}NO_7.CH_2(OH)$ mit Wasser (ROSER, *A.* 247, 169). Wird leichter erhalten durch Einleiten von Wasserdampf in ein Gemenge aus Narkotinchlormethylat $C_{22}H_{23}NO_7.CH_2Cl$ und (1 Mol.) Natronlauge. — Feine, glänzende Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt gegen 195°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Inaktiv. Wird durch Jod blau gefärbt. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO₂ gefällt. — $C_{23}H_{27}NO_8.HCl + 3H_2O$. Feine Nadeln oder Prismen. — Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 120–123°. — $(C_{23}H_{27}NO_8.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Krystallisirt aus Salzsäure in mikroskopischen Prismen. Schmelzp.: 196–198°. Unlöslich in Wasser. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 130°.

Aethylnarkotin. Das Jodid $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Narkotin mit absolutem Alkohol und überschüssigem Aethyljodid auf 100° (BECKETT, *Soc.* 29, 167; ROSER, *A.* 247, 173). Es ist ein dickes Oel. Durch Silberoxyd wird daraus das freie Aethylnarkotin erhalten, das schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Pseudohomonarcein $C_{24}H_{29}N_3O_8$ übergeht. — $(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. — $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$. Löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Wird durch Kalilauge, schon in der Kälte, theilweise zersetzt.

Pseudohomonarcein $C_{24}H_{29}NO_8 + 3H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in ein Gemenge aus Narkotiniodäthylat und (1 Mol.) Natronlauge (ROSER, *A.* 247, 173). — Feine Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann, unter Zersetzung, gegen 173°. Unlöslich in Aether, löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der Lösung in Natronlauge durch CO₂ gefällt. Wird durch Jod blau gefärbt. — $(C_{24}H_{29}NO_8.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln (aus verdünnter HCl). Unlöslich in Wasser.

Dimethylnornarkotin $C_{21}H_{21}NO_7$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von Narkotin mit überschüssiger Salzsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 62 u. 67); beim Erwärmen von Narkotin mit Schwefelsäure (gleiche Volume H₂SO₄ und H₂O) auf 100° (ARMSTRONG, *A.* 159, 388; vgl. GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 360). — Amorph; fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol; wenig löslich in NH₃, unlöslich in Soda, löslich in Kalilauge. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure, durch Wasser, theerartig gefällt.

Methylnornarkotin $C_{20}H_{19}NO_7$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Narkotin mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT). — Amorph. Fast unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in Ammoniak, Kalilauge und Soda. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure, durch Wasser, körnig gefällt.

Nornarkotin $C_{19}H_{17}NO_7$. *B.* Beim Erhitzen von Narkotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT). — Amorph; farblos. Bräunt sich rasch an der Luft. Fast unlöslich in Alkohol und Aether; löslich in Ammoniak, Kali und Soda. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure, durch Wasser, körnig gefällt.

Teropiammon $C_{30}H_{29}NO_{13}$. *B.* Scheidet sich in kleiner Menge aus beim Erwärmen von 1 Thl. Narkotin mit 2,8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 8 Thln. H_2O (ANDERSON, *A.* 86, 187). — Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit carmoisinrother Farbe. Beim Kochen mit Kali entstehen NH_3 und Opiansäure.

Cotarnin $C_{12}H_{15}NO_4 = CH_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} C_6H(OCH_3)(CHO).CH_2.CH_2.NH(CH_3)[CH_3O.O.O.CHO.CH_2.H]$. *B.* Entsteht, neben Opiansäure, bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 19), mit Platinchlorid (BLYTH, *A.* 50, 36) oder mit verd. Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 189). $C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure). Bei der Oxydation von Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$ mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure u. s. w. (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 580). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. Narkotin mit 2,8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 8 Thln. Wasser auf 49°, bis sich keine Floeken mehr ausscheiden, filtrirt dann und fällt das Filtrat durch Kali (ANDERSON, *A.* 86, 187). Man trägt in eine kochende Lösung von 2 Thln. Narkotin in 30 Thln. Wasser und 3 Thln. H_2SO_4 , 3 Thle. Braunstein (von 60%) ein. Man läßt erkalten, filtrirt nach einigen Stunden die Opiansäure ab, neutralisirt im Filtrate die meiste Säure durch Kalk, setzt dann Soda bis zur alkalischen Reaktion hinzu und fällt durch sehr concentrirte Natronlauge das Cotarnin. Die kleine Menge Cotarnin, die noch gelöst bleibt, verarbeitet man am besten auf Hydrocotarnin. Das ausgefällte Cotarnin wird aus Benzol (Siedep.: 80°) umkrystallisirt (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 575). — Farblose Nadeln. Verliert Wasser nur unter Zersetzung (BECKETT, WRIGHT). Schmilzt bei 132—133°, unter Zerzeugung (ROSER, *A.* 248, 157). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Frisch gefälltes Cotarnin löst sich in Ammoniak und Soda, aber nur sehr wenig in Kalilauge (MATTHIESSEN, *A. Spl.* 7, 62). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Apophyllensäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Methylchlorid und Cotarnaminsäure. Wird von Zink und Salzsäure zu Hydrocotarnin reducirt. Bromwasserstoffsäures Cotarnin nimmt direkt Brom auf und bildet bromwasserstoffsäures Bromcotarnindibromid. Methyljodid wirkt lebhaft auf Cotarnin ein und erzeugt Cotarninhydrojodid und Cotarninmethinmethyljodid $C_{14}H_{20}NO_4J$. In Gegenwart von Holzgeist entsteht ein isomerer Körper. Essigsäureanhydrid wirkt nicht auf Cotarnin ein (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 170). — Nicht giftig (PIERCE, *Soc.* 28, 585). — $C_{12}H_{13}NO_3.HCl + 2H_2O$. Lange, seidenglänzende Krystalle (BLYTH). — $C_{12}H_{13}NO_3.HCl.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (WÖHLER). — $(C_{12}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag; wird beim Trocknen roth. — $C_{12}H_{13}NO_3.HBr + 2H_2O$. — $C_{12}H_{13}NO_3.HJ$. Gelbe, glänzende Nadeln (ROSER, *A.* 249, 157). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{13}NO_3.HJ.J_2$. Lange, braune Nadeln oder rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelztp.: 142° (JÜRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 455). Leicht löslich in heißem Weingeist.

Saures dibrombernstainsäures Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3.C_4H_4Br_2O_4 + H_2O$ (LIEBERMANN, *B.* 26, 252).

Cotarninmethinmethyljodid $C_{14}H_{20}NO_4J = CHO.C_6H_6O_3.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2J$. *B.* Entsteht, neben Cotarninhydrojodid, beim Erwärmen von Cotarnin mit Methyljodid (ROSER, *A.* 249, 157). Man verjagt das überschüssige Methyljodid und löst den Rückstand in heißem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Cotarninmethinmethyljodid aus. — Lange, schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, wenig in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Trimethylamin und Cotarnon $C_{11}H_{10}O_4$ (s. u.). — $C_{14}H_{20}NO_4Cl + 3H_2O$. *D.* Aus dem Jodid mit $AgCl$. — Grobe, glasglänzende Krystalle (aus Wasser). — $(C_{14}H_{20}NO_4.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegeletter Niederschlag. Krystallisirt aus heißem Wasser in feinen Nadeln.

Methoxyhydrocotarninmethyljodid $C_{14}H_{20}NJO_4 + \frac{1}{2}H_2O =$

$C_8H_8O_3 \begin{matrix} \diagup CH(OCH_3) \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} . CH_2 \bigg) N(CH_3)_2J + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Schütteln von Cotarnin mit Holzgeist und CH_3J (ROSER, *A.* 254, 360). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 173°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, spaltet, bei längerem Kochen mit Wasser, Dimethylamin ab. — $(C_{14}H_{20}NO_4.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegeletter Niederschlag.

Aethylcotarnin. Das Jodür $C_{12}H_{13}NO_3.C_2H_5J$ (?) oder wahrscheinlicher $C_{12}H_{14}NO_3(C_2H_5)_2J$ entsteht beim Erhitzen von Cotarnin mit überschüssigem Aethyljodid und etwas

absolutem Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 169). Durch Ag_2O wird daraus die freie Base erhalten, welche nicht krystallisirt. — $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Amorph.

Aethoxylhydrocotarninmethylijodid $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} =$

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Schütteln von Cotarnin mit Weingeist und CH_3J (ROSER, *A.* 254, 364). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 168°.

Isobutoxylhydrocotarninmethylijodid $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O} =$

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J} + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Schütteln von Cotarnin mit Isobutylalkohol und CH_3J (ROSER, *A.* 254, 365). — Nadeln oder Blättchen. Schmilzt gegen 120°.

Benzoylcotarnin $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3 \cdot (\text{CHO}) \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *B.* Aus Cotarnin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (von 10%) (ROSER, *A.* 254, 335). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

Cotarninoxim $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3(\text{CH}:\text{N}:\text{OH}) \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{N}$. Glänzende, kurze Prismen (aus Alkohol) (ROSER, *A.* 254, 337). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165—168°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl}$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Flockiger Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird.

Benzoylderivat $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3(\text{CH}:\text{N}:\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$. *B.* Aus Benzoylcotarnin und NH_3O (ROSER, *A.* 254, 336). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol.

Cotarninmethinmethylechloridnitril $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_8 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Cotarninmethinmethylechlorid mit $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ (ROSER, *A.* 254, 338). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in HCl , Trimethylamin und Cotarnonnitril $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$.

Bromcotarnin $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Behandeln eines Hydrocotarninsalzes mit Bromwasser (WRIGHT, *Soc.* 32, 531). — Krystallisirt aus Aether in denselben Formen wie Cotarnin. Schmilzt, unter Wasserverlust und Zersetzung, bei 100°. Mäßig löslich in kaltem Aether oder Benzol, leicht in heißem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Die Salze krystallisiren gut und sind meist leicht löslich. Geht, beim Behandeln mit Zn und HCl , in Bromhydrocotarnin über. Nimmt direkt Brom auf und geht in bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid über. Beim Erhitzen von trockenem bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin auf 190—210° entstehen bromwasserstoffsaures Tarkonin (löslich in Alkohol) und ein blauer, in Alkohol unlöslicher Körper, das bromwasserstoffsaure Salz einer Base $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$. — $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrNO}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelbes Krystallpulver. — $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrNO}_3 \cdot \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle.

Bromcotarnindibromid, **Tri bromhydrocotarnin** $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{NO}_3$. *B.* Beim Behandeln von Cotarnin oder Hydrocotarnin mit überschüssigem Bromwasser (WRIGHT, *Soc.* 32, 533). — $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{NO}_3 \cdot \text{HBr} = \text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{Br}(\text{OCH}_3) \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}:\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{Br}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$. *D.* Eine verdünnte Lösung von salzsaurem Cotarnin wird, unter Abkühlung, in überschüssiges, stark verdünntes Bromwasser eingetröpfelt (GERICHTEX, *B.* 14, 311). — Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt und zersetzt sich bei 190—200° unter Bildung von Methylbromid und bromwasserstoffsaurem Bromtarkonin $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrNO}_3 \cdot \text{HBr}$. Bei längerem Erhitzen auf 100° zerfällt es in HBr und bromwasserstoffsaures Bromcotarnin $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrNO}_3 \cdot \text{HBr}$. Auch beim Kochen mit Wasser und beim Behandeln mit Kali oder Silberoxyd entsteht Bromcotarnin.

Acetylhydrocotarninessigsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_6 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. *B.* Bei 1½ stündigem Kochen von 1 Thl. wasserfreiem Cotarnin mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (BOWMAN, *B.* 20, 2431). $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = \text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_6$. Man versetzt mit dem dreifachen Vol. Wasser und kocht auf. — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 201°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in kochendem Wasser. Löslich in Alkohol und Benzol und in Alkalien. Zerfällt, durch Kochen mit verdünnter HCl , in Essigsäure und den Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_6$. — $\text{Ca}(\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_6)_2$ (bei 120°). Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $\text{Ag} \cdot \text{A}$. Niederschlag.

Aethylester $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_6 = \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (BOWMAN, *B.* 20, 2432). — Nadeln. Schmelzp.: 113°. Liefert mit Alkalien wieder die Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_6$.

Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_6 \cdot \text{HCl}$. *B.* Bei längerem Kochen von Acetylhydrocotarnin-essigsäure mit Salzsäure (von 3%) (BOWMAN, *B.* 20, 2432). $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

+ $C_{14}H_{17}NO_5$. Die Lösung wird eingedampft. — Krümelige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Cotarnaminsäure $C_{11}H_{11}NO_3$. *B.* Beim Erhitzen von Cotarnin mit concentrirter Salzsäure auf 140° (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 2, 379; GERICHTEN, *B.* 14, 311). — Sehr unbeständig. Oxydirt sich an der Luft äußerst rasch. Löslich in Kalilauge. Lieft, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Apophyllensäure. — $C_{11}H_{11}NO_3.HCl + H_2O$. Kleine, seidartige Nadeln. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft grün und nimmt dieselbe rothe Fluorescenz an wie Chlorophylllösungen.

Cotaron $C_{11}H_{10}O_4 = CHO.C_8H_6O_3.CH:CH_2$. *B.* Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Cotarnmethinmethylchlorid mit (1 Mol.) Natronlauge (ROSER, *A.* 249, 163). $C_{14}H_{20}NO_4Cl + NaOH = C_{11}H_{10}O_4 + N(CH_3)_3 + NaCl + H_2O$. — Rautenförmige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° . Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether oder Essigsäure. Indifferent. Beständig gegen Alkalien. Nimmt direkt Brom auf. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Wird von $KMnO_4$ zu Cotarnlaktensäure $C_{11}H_{12}O_7$ und dann zu Cotarnsäure $C_{10}H_8O_7$ oxydirt.

Cotaronoxim $C_{11}H_{11}NO_4 = OH.N:CH.C_8H_6O_3.CH:CH_2$. Feine Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei $130-132^\circ$ (ROSER, *A.* 249, 165). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Tarkonin $C_{11}H_9NO_3$. *B.* Das HBr-Salz entsteht beim Erhitzen von bromwasserstoffsaures Bromcotarnin auf $190-210^\circ$ (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). $C_{12}H_{15}BrNO_3.HBr = C_{11}H_9NO_3.HBr + CH_3Br$. Das HCl-Salz entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Tarkoninmethylchlorid mit 7 Thln. concentrirter Salzsäure auf $140-150^\circ$ (ROSER, *A.* 245, 321). — Wird aus der Lösung der Salze durch Kali, aber nicht durch Soda, gefällt. — $C_{11}H_9NO_3.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (aus concentrirter Salzsäure), sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Jodmethylat $C_{11}H_9NO_3.CH_3J$. *B.* Das Superjodid scheidet sich aus beim Kochen von Narkotinsuperjodid mit wässrigem Alkohol (JÖROENSEN, *J. pr.* [2] 2, 446; ROSER, *A.* 245, 320). $3C_{22}H_{23}NO_7.HJ.J_2 + H_2O = C_{12}H_{12}NO_3.J.J_2 + C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure) + $4HJ + 2C_2H_5NO_7.HJ$. — *D.* Siehe Jodtarkoninmethyljodid. Das Superjodid geht durch H_2S oder SO_2 in Tarkoninjodmethylat über, das durch Alkalien nicht zerlegt wird. — Tarkoninjodmethylat bildet lange, gelbe Nadeln (ROSER). Beim Erhitzen von Tarkoninchlormethylat mit konc. HCl auf 140° entstehen CH_3Cl und Tarkonin. Mit Ag_2O liefert das Jodmethylat die freie Base, welche stark alkalisch reagirt, amorph ist und fluorescirt. Die Lösung des salzsauren Salzes fluorescirt bläulichgrün. Beim Kochen der freien Base mit Wasser entstehen Ameisenaldehyd und Pseudomethyltarkoninsäure, während beim Kochen mit Baryt Methyltarkoninsäure resultirt. — Tarkoninchlormethylat $C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl$. Feine, gelbliche Nadelchen; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (ROSER, *A.* 235, 321). Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter HCl auf 145° , in CH_3Cl und Tarkonin. — $(C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl.AuCl_3$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, löslich in Alkohol. — $C_{11}H_9NO_3.CH_3J.J_2$. Rothbraune Nadeln oder rhombische Prismen (aus Alkohol (J.)). Schmelzp.: 160° (ROSER). Ziemlich löslich in heissem Alkohol. — $C_{11}H_9NO_3.CH_3J.J_6$ (J.). Graugrüne, metallglänzende, rhombische Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{11}H_9NO_3.CH_3J.BiJ_3$. Rothe Krystalle, unlöslich in kaltem Alkohol.

CO—O

Bromtarkonin $C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O = C_4H_3BrO.C_6H_3.N.CH_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen des HBr-Salzes von Bromcotarnindibromid auf 180° (WRIGHT). $C_{12}H_{15}Br_2NO_3.HBr = C_{11}H_8BrNO_3.HBr + CH_3Br + HBr$. — *D.* Man erhitzt gut getrocknetes bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid in Portionen von 50 g so lange auf 160° , bis die Masse geschmolzen ist. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, die aus der Lösung sich abscheidenden Krystalle mit Thierkohle entfärbt, mit Soda zerlegt und das freie Bromtarkonin in verdünnter Salzsäure gelöst (GERICHTEN, *B.* 14, 311; *A.* 210, 84). — Lange, orangerothe, seidglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird carmoisinroth. Schmilzt, unter Zersetzung, bei $235-238^\circ$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem; unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Barythydrat nicht verändert. Liefert, beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100° , das Salz einer Säure (G., *A.* 212, 197). Verbindet sich, nach Art der tertiären Basen, mit Alkyljodiden. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf $150-160^\circ$, in Cupronin und Tarnin. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120° entstehen Nartinsäure, CO, CO_2 und Tarnin. Beim Kochen mit CrO_3 und verdünnter Schwefelsäure werden Apophyllensäure und

Bromoform gebildet. Versetzt man salzsaures Bromtarkonin mit Bromwasser und erwärmt, so entsteht Cuprin. Durch mehr Brom erhält man Bromapophyllensäure und endlich Dibromapophyllin. Bromtarkonin liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Pyridin. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot HCl + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_8BrNO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Lange, seidglänzende, orangerothe Nadeln (aus heifser, concentrirter Salzsäure). — $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot HBr + 2H_2O$. Strohgelbe Tafeln, nicht sehr löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (W.).

Methylderivat. Das Jodid $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot CH_3J$ entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Bromtarkonin mit Methyljodid auf 100° (GERICHTEN, A. 212, 171). Es krystallisirt aus Wasser in langen, glänzenden, gewöhnlich farbenförmig vereinigten, gelben Nadeln. Es ist unlöslich in Aether: löst sich gut in kaltem Wasser oder Alkohol. Wird bei 170° braun und schmilzt bei $203\text{--}204^\circ$, unter Entwicklung von Methyljodid, Formaldehyd, Trioxymethylen und Rückbildung von Bromtarkonin. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Formaldehyd und Methylbromtarkoninsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3$. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, krystallisirt in kleinen, orangerothern Nadeln. Sie reagirt stark alkalisch und zieht CO_2 an. Beim Kochen mit Natron oder Baryt, auch schon bei längerem Kochen mit Wasser, zerfällt sie in Formaldehyd und Methylbromtarkoninsäure. — $(C_{11}H_8BrNO_3 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot Cl \cdot AuCl_3$. Feine, gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser) (ROSER). — $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot CH_3Br + H_2O$. B. Aus dem Superbromid (s. unten) durch H_2S (ROSER, A. 245, 325). — Schwefelgelbe, lange Nadeln oder flache Prismen (aus Wasser). Liefert mit Ag_2O Methylbromtarkoninsäure.

Superbromid $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot CH_3Br \cdot Br_2$. B. Beim Eintragen von Bromwasser in eine wässrige Lösung von Tarkoninmethylchlorid (ROSER, A. 245, 324). — Glänzende, goldgelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165° . Verliert Brom beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig.

Aethylderivat. Das Jodid $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot C_2H_5J$ entsteht aus wasserfreiem Bromtarkonin und Aethyljodid (G.). Es krystallisirt aus Wasser in sehr langen, glänzenden, lichtgelben Nadeln. Schmilzt bei $205\text{--}206^\circ$ unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Formaldehyd und Aethylbromtarkoninsäure. — $(C_{11}H_8BrNO_3 \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend.

Jodtarkonin $C_{11}H_8JNO_3 + H_2O$. B. Bei allmählichem Erhitzen auf 180° von Jodtarkoninmethylechlorid (s. u.) (ROSER, A. 245, 319). — Gelbrothe Nadeln (aus Wasser). — $C_{11}H_8JNO_3 \cdot HCl + 2H_2O$. Gelbe, seidglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Jodtarkoninmethyljodid $C_{12}H_{11}J_2NO_3 = C_{11}H_8JNO_3 \cdot CH_3J$. D. Man löst 50 g Narkotin in 11 Alkohol (von 80%) , fügt 65 g Jod hinzu und, nach 10stündigem Kochen, noch 30 g Jod (ROSER, A. 245, 316). $C_{22}H_{23}NO_7 + 6J + H_2O = C_{10}H_{10}O_6 + 3HJ + C_{12}H_{11}J_2NO_3 \cdot HJ$. Die ausgeschiedenen Superjodide werden mit Wasser übergossen und, in der Wärme, durch H_2S zersetzt. Das erkalte Filtrat erwärmt man, dann löst sich Tarkoninmethyljodid, während Jodtarkoninmethyljodid ungelöst bleibt. — Glänzende, gelbe, kurze Prismen oder Nadeln. Dichroitisch. Beinahe unlöslich in kaltem Wasser und kochendem Alkohol. Liefert mit Jodlösung das Superjodid $C_{12}H_{11}J_4NO_3$. — $C_{11}H_8JNO_3 \cdot CH_3Cl + H_2O$. B. Aus Jodtarkoninmethyljodid und $AgCl$ (ROSER, A. 245, 318). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). — $(C_{12}H_{11}JNO_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Kurze, glänzende Nadelchen (aus Salzsäure). Schwer löslich in heifsem Wasser. — $C_{12}H_{11}JNO_3Cl \cdot AuCl_3$. Feine, gelbe Nadelchen. — Superjodid $C_{12}H_{11}J_4NO_3 = C_{11}H_8JNO_3 \cdot CH_3J \cdot J_2$. Dunkle, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° (ROSER, A. 245, 317). Schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

Methyltarkoninsäure $C_{11}H_{11}NO_3 + 2H_2O$. B. Bei längerem Einleiten von Wasserdampf in die wässrige Lösung von 1 Thl. Tarkoninmethylhydroxyd (dargestellt aus Tarkoninmethylchlorid mit Ag_2O) und 4 Thln. Barythydrat (ROSER, A. 254, 367). — Gelbe, flache Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt bei 244° . Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot HCl + H_2O$. Feine Prismen oder Nadelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Pseudomethyltarkoninsäure $C_{11}H_{11}NO_3$. B. Beim Kochen von Tarkoninmethylhydroxyd (ROSER, A. 245, 323). $2C_{11}H_9NO_3 \cdot CH_3Cl + Ag_2O + H_2O = 2C_{11}H_{11}NO_3 + 2CH_2O + 2AgCl$. — Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Mineralsäuren und fixen Alkalien, unlöslich in Ammoniak. Wird durch CO_2 aus der Lösung in $NaOH$ gefällt. — $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$. Kleine Prismen. — $(C_{11}H_{11}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 6H_2O$. Gelbliche, kleine Krystalle.

Methylbromtarkoninsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2H_2O$. B. Beim Kochen von Bromtarkoninmethyljodid $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot CH_3J$ oder besser der freien Base $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot CH_3$

(OH) mit Barythydrat (GERICHTEN, A. 212, 177). $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot CH_3(OH) = C_{11}H_{10}BrNO_3 + CH_2O$ (Formaldehyd). Hierbei fällt das Baryumsalz aus, das man durch H_2SO_4 zerlegt. Die schwefelsaure Lösung wird durch Natriumcarbonat neutralisirt. — Kurze, gelbe, glänzende Prismen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei; färbt sich bei 215° dunkel und schmilzt bei 223° . Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem, ziemlich gut in heissem Alkohol. schwerer in kaltem, unlöslich in Aether. Reagirt neutral; verbindet sich mit Säuren und Basen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen fein vertheilten, rothbraunen Niederschlag, der durch überschüssiges Eisenchlorid oder bei sehr gelindem Erwärmen intensiv violett wird. Bei stärkerem Erwärmen geht die violette Farbe in Braun über. Bromwasser erzeugt in der salzsauren Lösung von Methylbromtarkoninsäure eine schwache, orangerothe Trübung; bei anhaltendem Kochen färbt sich die Lösung allmählich intensiv grün. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr, in CH_3Cl , HBr und Tarkonsäure $C_{10}H_7NO_3$. Reducirt Silberlösung beim Kochen. — Das Natriumsalz bildet lichtgelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen, unter Entwicklung von Pyridin, zersetzen. — $Ba(C_{11}H_8BrNO_3)_2$. Tiefgelber Niederschlag. — Das salzsaure Salz bildet Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen. — $(C_{11}H_{10}BrNO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Aethylbromtarkoninsäure $C_{12}H_{12}BrNO_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Bromtarkoninäthyljodid $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot C_2H_5J$ mit Barythydrat oder der freien Base $C_{11}H_8BrNO_3 \cdot C_2H_5(OH)$ mit Wasser (GERICHTEN). — Feine, gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 223 — 225° zu einer schwarzen Flüssigkeit, unter Entwicklung von CO_2 . Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem, leicht in Alkohol, Essigsäure und Mineralsäuren. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Eisenchlorid erzeugt darin einen rothbraunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid löst. Hierbei färbt sich die Lösung violett; beim Erwärmen wird die Lösung braun. Aethylbromtarkoninsäure zerfällt, beim Erhitzen mit HCl , in Aethylchlorid, HBr und Tarkonsäure. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — Das Baryumsalz ist ein gelber Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist und sich in heissem schwer löst. — $Cu(C_{12}H_{11}BrNO_3)_2$. Gelbgrüner, flockiger Niederschlag. — $(C_{12}H_{11}BrNO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Niederschlag aus feinen, gelben Nadeln bestehend. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Tarkonsäure $C_{10}H_7NO_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Methyl- oder Aethylbromtarkoninsäure mit concentrirter HCl auf 150 — 160° (GERICHTEN, A. 212, 184). $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2HCl = C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl + HBr + CH_3Cl$. — Das Hydrochlorid $C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl$ bildet lange, glänzende Prismen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser; ziemlich leicht in kochendem, gar nicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in heissem; leicht löslich in Natron und Soda. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen unter Bildung von salzsaurer Nartinsäure (?). Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine tief rothbraune Färbung; mit überschüssigem Kupferacetat entsteht, nach einiger Zeit, ein brauner Niederschlag. Durch Natriumdicarbonat wird die freie Tarkonsäure in feinen, gelben Nadeln gefällt, die sich rasch an der Luft bräunen. Uebergießt man die frisch gefällte Tarkonsäure mit einigen Tropfen concentrirter Natronlauge, so löst sich die Säure mit brauner Farbe, die Lösung wird an der Luft intensiv grünblau und scheidet allmählich grünblaue Flocken aus (charakteristisch). Tarkonsäure reducirt Silberlösung schon in der Kälte.

Nartinsäure $C_{20}H_{16}N_2O_6$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei 3stündigem Erhitzen von Bromtarkonin mit wenig concentrirter Salzsäure auf 120 — 130° , neben CO_2 und CO (GERICHTEN, A. 212, 170). $(2C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O = C_{20}H_{16}N_2O_6 + 2HBr + CO + CH_2O$ (Formaldehyd). Beim Erhitzen von Tarnin mit Salzsäure (G.). — Die freie Base, aus dem salzsauren Salze durch $NaHCO_3$ gefällt, bildet einen feinen, orangerother Niederschlag, der sich beim Stehen an der Luft rasch braun färbt. Zersetzt sich unter 200° , ohne zu schmelzen. Oxydirt sich leicht; die rothbraune alkalische Lösung färbt sich, an der Luft, intensiv grünblau und scheidet allmählich grünblaue Flocken aus, die sich leicht in Wasser lösen. Nartinsäure reducirt sofort Silberlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung. Basisches Nartinsäuresulfat löst sich in überschüssigem Bromwasser; beim Kochen färbt sich die Lösung allmählich tiefbraun (Bromtarkonin liefert bei gleicher Behandlung eine grüne Lösung). Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Pyridin. Verbindet sich mit Basen. — $C_{20}H_{16}N_2O_6 \cdot 2HCl$. Hellgelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich, beim Erwärmen, das Salz $C_{20}H_{16}N_2O_6 \cdot HCl$ in hellgelben Nadeln aus; es löst sich schwer in kaltem Wasser. Die Hydrochloride färben sich, bei raschem Erhitzen, bei 220° grün, dann allmählich schwarz und schmelzen oberhalb 275° zu einer blauschwarzen Masse. — Das Sulfat bildet gelbe Nadeln; beim

Kochen mit Wasser liefert es ein basisches Salz. — Das Baryumsalz bildet einen flockigen Niederschlag.

Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem und bromwasserstoffsäurem Tarkonin (und daher auch von bromwasserstoffsäurem Brometarnin) oder Bromtarkonin auf 200° (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). — Indigblaue, kupferglänzende Masse. — $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_4 \cdot 3HBr$. Gleicht der freien Base. Unlöslich in Alkohol, spureweise löslich in heißem Wasser mit violetter Farbe, wenig löslich in kochendem Eisessig mit tiefblauer Farbe. — $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_2 \cdot H_2SO_4$. Blau, kupferglänzend; löslich in Vitriolöl in tieferer Farbe.

Cupronin $C_{20}H_{18}N_2O_6$. *B.* Entsteht, neben Tarnin, durch 3—4 stündiges Erhitzen von Bromtarkonin mit Wasser auf 130° (GERICHTEN, *A.* 212, 190). Beim Uebergießen des Produktes mit Wasser löst sich bromwasserstoffsäures Tarnin, ungelöst bleibt bromwasserstoffsäures Cupronin. — Das freie Cupronin, aus dem Hydrobromid durch $NaHCO_3$ abgeschieden, ist ein schwarzes Pulver. Unlöslich in heißem Wasser, heißem Alkohol, Aether oder Benzol; leicht löslich in heißem Aetznatron und Soda mit tiefbrauner Farbe. Löslich in Vitriolöl und konzentrierter Salzsäure mit fuchsinrother Farbe, die, auf Zusatz von Wasser, blauviolett wird. Löslich in verdünnten Mineralsäuren mit blauvioletter Farbe. Bleibt, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 160° , unverändert. — Das Hydrochlorid bildet kupferglänzende Nadeln. — $C_{20}H_{18}N_2O_6 \cdot HBr$. Kupferglänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem mit tiefblauer Farbe.

Tarnin $C_{11}H_9NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* und *D.* s. Cupronin (GERICHTEN, *A.* 218, 187). — Lange, orangerothe, sehr feine Nadeln. Verliert im Vakuum, über Schwefelsäure, Wasser und wird scharlachroth. Schmilzt nicht bei 290° . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Säuren schön krystallisirende Salze, die aber schon durch Wasser theilweise zersetzt werden. Zerfällt, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 160° , in CO und Nartinsäure. — Das salzsaure Salz bildet hellgelbe, feine Nadeln, die in kaltem Wasser leicht löslich sind. — $(C_{11}H_9NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol und in konzentrierter, warmer Salzsäure; krystallisirt aus letzterer in langen Nadeln. — Das Hydrobromid bildet lange, gelbe Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen.

Cuprin $C_{11}H_7NO_3$ oder $C_{22}H_{14}N_2O_6$. *B.* Beim Behandeln von Bromtarkonin mit Brom (GERICHTEN, *A.* 210, 89). $C_{11}H_7BrNO_3 = C_{11}H_7NO_3 + HBr$. — *D.* Man versetzt eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von (10 g) salzsaurem Bromtarkonin, in der Kälte, mit Bromwasser (5—6 g Brom enthaltend), bis die Lösung erst nach geraumer Zeit sich braun zu färben beginnt. Dann erhitzt man rasch zum Kochen und fällt die dunkelblaue Lösung mit Soda. — Kupferglänzende Masse, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Zersetzt sich oberhalb 280° unter Entwicklung von Pyridin(?). Löst sich mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren mit tiefblauer Farbe; die Lösung in konzentrierten Säuren ist braunroth (Bildung von sauren Salzen?). Die Lösung in Vitriolöl färbt sich beim Erwärmen etwas dunkler, ohne dass hierbei Zersetzung eintritt (Tarnin, Cupronin und Nartin werden beim Erhitzen mit Vitriolöl leicht verändert und liefern intensiv rothe Lösungen). Durch Bromwasser geht die blaue Färbung der Cuprinlösungen in gelb über, indem Bromapophyllensäure und dann Dibromapophyllin entstehen. Sehr schwache Base. — Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln, die einen braungelben Metallglanz zeigen. Es ist in Wasser leicht löslich mit blauer Farbe. — Das Platindoppelsalz ist ein tiefblauer, flockiger Niederschlag.

Dibromapophyllin $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 + 4H_2O$. *B.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Bromwasser auf Bromtarkonin und entsteht aus der vorher gebildeten Bromapophyllensäure (GERICHTEN, *A.* 210, 88). $2C_8H_6BrNO_4 + 4Br = C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 \cdot 2HBr + 2CO_2$. — *D.* Man versetzt salzsaures Bromtarkonin wiederholt mit Bromwasser, bis zuletzt ein braungelber oder braungrüner Niederschlag entsteht, der sich beim Kochen völlig löst. Die hellgelbe Flüssigkeit wird concentrirt, indem man, durch vorsichtigen Bromzusatz, die Lösung immer hellgelb erhält. Die nach einigen Stehen der concentrirten Lösung sich ausscheidenden Krusten krystallisirt man um und zerlegt sie durch Kochen mit $BaCO_3$. — Große, sechsseitige Tafeln. Verliert bei 90 — 100° das Krystallwasser, bräunt sich bei 215 — 220° und schmilzt bei 229° unter Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Aether. Die alkalischen Lösungen färben sich beim Kochen allmählich intensiv braunroth. Reducirt, in der Wärme, Silberoxyd. Salzsäure wirkt auf Dibromapophyllin bei 120° nicht ein. Bei 180° entstehen CO_2 , CH_3Cl , Dibrompyridin und Methylidibrompyridylum-

chlorid. Bei 200—210° wird durch HCl völlige Spaltung in CO₂, CH₃Cl und Dibrompyridin bewirkt. — Dibromapophyllin ist eine zweisäurige Base; die neutralen Salze gehen, beim Kochen mit Wasser, in basische Salze über. — C₁₄H₁₀Br₄N₂O₄.HCl. Nadeln. — C₁₄H₁₀Br₄N₂O₄.2HCl. Große, rhombische Tafeln. Verliert an feuchter Luft Salzsäure. — (C₁₄H₁₀Br₄N₂O₄.HCl)₂.PtCl₄ + H₂O. Orangerothe, monokline Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem, unlöslich in Alkohol. — C₁₄H₁₁Br₄N₂O₄.HBr. Perlmutterglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beginnt bei 170° sich zu zersetzen; fängt bei 190—192° zu schmelzen an, unter starkem Schäumen, und ist bei 204—205° geschmolzen. Bei der trockenen Destillation liefert das Salz CO₂, CH₃Cl, Dibrompyridin und hinterlässt Methylidibrompyridylumbromid. — C₁₄H₁₀Br₄N₂O₄.2HBr. Tetraëderartige Krystalle. — Das Sulfat bildet lange Nadeln. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Methylnorisonarkotin C₂₁H₂₁NO₇ + H₂O = OH.C₆H₂(OCH₃)(CH:C₁₂H₁₃NO₃). CO₂H + H₂O = OH.C₆H₂(OCH₃) $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH.C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3 \end{array} \right\rangle$ + H₂O (?). *B.* Aus Methylnoropiansäure und Hydrocotarnin, wie Isonarkotin (LIEBERMANN, *B.* 29, 2042). Man lässt zwei Stunden in der Kälte stehen. — Pulver. Schmilzt bei 209° unter Zersetzung. Krystallisiert, aus Benzol, mit 1/2 Mol. C₆H₆, und schmilzt dann bei 149—151°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch FeCl₃ blau gefärbt. — C₂₁H₂₁NO₇.HCl. In kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. — (C₂₁H₂₁NO₇.HCl)₂.PtCl₄. Gelber Niederschlag. — Na.C₂₁H₂₀NO₇ (bei 80°). Krystalle (aus Fuselöl). Unlöslich in Alkohol.

Isonarkotin C₂₂H₂₃NO₇. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, eines Gemenges (1 Thl.) aus 1 Mol. Opiansäure und 1 Mol. Hydrocotarnin in (2,5 Thln.) Schwefelsäure (von ca. 73 %) (LIEBERMANN, *B.* 29, 184). Man lässt 12 Stunden in der Kälte stehen, gießt dann in Eiswasser und fällt die filtrirte Lösung durch Soda. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroin. Leicht löslich in verd. HCl, unlöslich in Alkalien. — C₂₂H₂₃NO₇.HCl + 2H₂O. Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser. — (C₂₂H₂₃NO₇.HCl)₂.PtCl₄ (bei 100°). Hellgelblicher Niederschlag. — C₂₂H₂₃NO₇.HCl.AuCl₃ (bei 70°). Chamoisfarbener Niederschlag.

Bromonarkotin C₂₂H₂₂BrNO₇ = (CH₃O)₂.C₆HBr $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH.C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_3 \end{array} \right\rangle$. *B.* Man trägt, während 1/4 Stunde, unter Eiskühlung, 15 The. H₂SO₄ (von 73 %) in das Gemisch aus 3 Thln. Bromopiansäure und 2 Thln. Hydrocotarnin ein und tröpfelt, nach 1/2 stündigem Stehen bei 0°, unter Kühlung, 20 The. Vitriolöl hinzu (LIEBERMANN, *B.* 29, 2041). Man gießt, nach 1/4 stündigem Stehen bei 0°, in Wasser, und fällt durch viel überschüssige Soda. — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit schwach gelblicher Farbe (Unterschied von Isonarkotin). Bei der Reduktion mit Zink und HCl (+ sehr verd. Essigsäure) entsteht Isonarkotin.

Nitroisonarkotin C₂₂H₂₂N₂O₉ = (CH₃O)₂.C₆H(NO₂) $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH.C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_3 \end{array} \right\rangle$. *B.* Beim Eintragen, unter Umrühren, von 25 Thln. Vitriolöl in das, unter Kühlung bereitete, Gemisch von 5 Thln. Nitroopiansäure, 4 Thln. Hydrocotarnin und 25 Thln. H₂SO₄ (von 73 %) (LIEBERMANN, *B.* 29, 2042). Man lässt 3 Stunden in der Kälte stehen, gießt dann in Wasser und fällt durch Soda. — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe.

14. **Gnoskopin** C₂₂H₂₃NO₄. *V.* Im Opium. Findet sich in den Mutterlangen von der Reindarstellung des Narkotins (SMITH, *J.* 1878, 873; *B.* 26 [2] 593). — *B.* Narkotin wandelt sich, beim Erhitzen mit Eisessig auf 130°, theilweise in Gnoskopin um (SM.). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 228°. Löslich in 1500 Thln. kalten Alkohols; leicht löslich in CHCl₃, CS₂, Benzol; unlöslich in Alkalien und Fuselöl. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure karmiroth wird. — Die Salze krystallisiren gut und reagiren sauer. — C₂₂H₂₃NO₄.HCl + 3H₂O. Flache, glasglänzende Prismen.

15. **Oxynarkotin** C₂₂H₂₃NO₈ (bei 100°). *V.* und *D.* Begleitet das Narcein bei der Darstellung dieses Alkaloids. Man löst das Gemenge in einer bekannten Menge verdünnter, heißer Schwefelsäure, neutralisirt die Lösung mit der theoretischen Menge Natron und kocht den entstandenen Niederschlag mit Wasser aus, wobei Oxynarkotin zurück bleibt. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 461). — Sehr kleine Krystalle. Etwas löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kochen-

dem Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether, CHCl_3 . Verkohlt zum Theil beim Erhitzen mit Wasser auf $140-150^\circ$. Liefert, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Hemipinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ und Cotarnin. — $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_8 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystalle. — $(\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_8 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ (bei 100°).

18. **Papaverosin**. *V.* In den getrockneten Samenkapseln des Mohns (DESCHAMPS, *J.* 1864, 446). — Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 , Benzol. Wird durch Schwefelsäure violett gefärbt. — Das salzsaure Salz ist gummiartig.

17. **Xanthalin** $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_9$. *V.* Im Opium (T. u. A. SMITH, *B.* 26 [2] 592). — Pulver. Schmelzp.: 206° . Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kochendem Weingeist, leicht in CHCl_3 . Wird von Zink (+ H_2SO_4) zu Hydroxanthalin reduziert. — Die Salze sind gelb. — $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln.

Hydroxanthalin $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_9$. *B.* Beim Behandeln von Xanthalin mit Zink und verd. H_2SO_4 (T. u. A. SMITH, *B.* 26 [2] 593). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° . Die Lösung in Vitriolöl ist tiefviolett.

72. Alkaloïde der **Pereiro-Rinde**. Die Rinde stammt von Geissospermum Vellozii oder Geiss. laeve und wird in Brasilien als Fiebermittel benutzt (HESSE, *A.* 202, 141).

Reaktionen und Nachweis der Alkaloïde in der Pereiro-Rinde: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 151.

1. **Geissospermin** $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$. *D.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug abdestillirt und der Rückstand mit Soda und viel Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure und behandelt die essigsäure Lösung mit NH_3 und Aether. Hierdurch fällt Geissospermin aus, während Pereirin gelöst bleibt. — Kleine Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 189° (FREUND, FAUVET, *B.* 26, 1084). Fast unlöslich in Wasser und Aether; leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 1,5$ ist $[\alpha]_D = -93,37^\circ$. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. — Die Salze krystallisiren meistens; das salzsaure Salz ist amorph. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ (bei 130°). Blassgelber, flockiger Niederschlag.

Das Geissospermin $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (HESSE) schmilzt gegen 160° , ist verschieden von dem $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ von FREUND und FAUVET; dieses krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 189° .

2. **Pereirin** $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 124° unter Rothfärbung. Außerst wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CHCl_3 . — Das Sulfat ist amorph. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Gelblichgrauer, amorpher Niederschlag.

3. **Vellosin** $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$. *V.* In der Pereirorinde (von Geissospermum Vellozii; Brasilien) (FREUND, FAUVET, *A.* 282, 247). — Trimetrische (TRAUBE, *A.* 282, 250) Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 189° unter Bräunung. Unlöslich in Wasser, löslich in CHCl_3 . Für die Lösung von 2,7 g zu 25 ccm CHCl_3 ist $[\alpha]_D = +22,8^\circ$. Geht, beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren, in Apovellosin $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_7$ über. Beim Kochen mit konc. HBr entsteht erst Apovellosin, dann Apovellosol. Bei längerem Kochen mit konc. Kalilauge entsteht eine bei $135-145^\circ$ schmelzende Base. Giftig; wirkt wie Brucin. — $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Schmilzt, bei 180° , unter Aufschäumen und wasserfrei bei $245-248^\circ$. — $(\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 80° . — $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 194 bis 195° . Krystallirt aus absol. Alkohol wasserfrei. — $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $217-218^\circ$. — $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Säulen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 225° . — $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 210° .

Jodmethylat $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 264° (FREUND, FAUVET, *A.* 282, 255).

Apovellosin $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_7 = \text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot (\text{OCH}_3)_4$. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von Vellosin mit überschüssiger HCl (spec. Gew. = 1,1) (FREUND, FAUVET, *A.* 282, 256). Man fällt mit Soda. — Amorph. Schmelzp.: $60-70^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die Lösung in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure färbt sich allmählich violett. Die salzsaure Lösung wird durch FeCl_3 intensiv carmoisinroth gefärbt. Liefert, beim Erhitzen mit konc. Kalilauge, Apovellosidin $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_6$. — $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{HBr}$ (bei 105°). Prismen. Schmilzt, bei 210° , unter Aufschäumen. — $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{HJ} + 4\text{H}_2\text{O}$. Prismen. Schmilzt bei $253-254^\circ$ unter Zersetzung.

Jodmethylat $C_{46}H_{54}N_4O_7 \cdot 2CH_3J$. Täfelchen (aus Wasser). Schmelzpt.: 265° (FREUND, FAUVET).

Apovellozol $C_{42}H_{46}N_4O_7$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei längerem Kochen von Vellosoin mit konc. HBr (FREUND, FAUVET, A. 282, 261). — $C_{42}H_{46}N_4O_7 \cdot 4HBr + 5H_2O$. Krystalle. Schmelzpt.: 245° . Die salzsäurehaltige Lösung wird durch $FeCl_3$ carmoisinroth gefärbt. — $C_{42}H_{46}N_4O_7 \cdot 4HJ + 5H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich gegen 235° .

Apovelloidin $C_{42}H_{54}N_4O_8 = C_{38}H_{42}N_4O_2(OCH_3)_4$. *B.* Beim Eindampfen von Apovellosoin mit konc. Kalilauge (FREUND, FAUVET, A. 282, 262). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzpt.: 154° . — $C_{42}H_{54}N_4O_8 \cdot 4HCl \cdot PtCl_4$. Braunrothe Nadeln. Schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{42}H_{54}N_4O_8 \cdot 3HBr + 6H_2O$. Silbergänzende Blätchen. Schmelzpt.: 235° .

Jodmethylat $C_{42}H_{52}N_4O_5 \cdot 2CH_3J$. Nadeln. Schmilzt, bei 262° , unter Bräunung (FREUND, FAUVET).

73. Pillijanin $C_{15}H_{24}N_2O$. *V.* In *Lycopodium Saururus Lam.* (Südamerika) (ARATA, CANZONERI, G. 22 [1] 149). Man kocht die zerkleinerten Pflanzen mit weinsäurehaltigem Wasser aus, engt die Auszüge ein, giebt überschüssiges Kalkhydrat hinzu und verdunstet zur Trockne. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und das in den Alkohol übergegangene Alkaloid zunächst an H_2SO_4 gebunden. — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzpt.: $64-65^\circ$. — $(C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldgelbe, unbeständige Krystalle. — $(C_{15}H_{24}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

74. Alkaloid in Pilocarpus-Blättern. Im *Jaborandi*, den Blättern von *Pilocarpus pennatifolius Lemaire* (HARNACK, MEYER, A. 204, 67).

O—CO

1. **Pilocarpin** $C_{11}H_{16}N_2O_2 = (CH_2)_3 \cdot \dot{N} \cdot (CH_3)_2 \cdot C_5H_4N$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Pilocarpidinjodmethylat durch $KMnO_4$ (HARDY, CALMELS, Bl. 48, 234). — D. GERRARD; HARDY, J. 1875, 845; POEHL, Dissertation, St. Petersburg, 1879, 28; J. 1880, 993, 1074. — Krystallisirt. Rechtsdrehend (PETIT, B. 10, 896). $[\alpha]_D = +101,6^\circ$ für eine 7,24-procentige Lösung (POEHL). Löst sich in Alkalien unter Bildung von Salzen der Pilocarpinsäure $C_{11}H_{15}N_2O_3$, aus welchen Säuren aber sofort Pilocarpin fallen (HARDY, CALMELS, B. 46, 479). Liefert, bei starkem Erhitzen mit Kali, Trimethylamin (?) (H., M.). Nach CHASTAINO (Bl. 37. 522) werden hierbei Methylamin, CO_2 , Buttersäure und Pyridin erhalten. Bei der trockenen Destillation von Pilocarpin oder Pilocarpidin mit Baryt entsteht Jabonin $C_9H_{14}N_2$. Liefert bei Erhitzen für sich Jaborinsäure, Jaborin und Pilocarpidin. Das salpetersaure Pilocarpidin erhält man beim Behandeln von Pilocarpin mit (300 Thln.) rauchender Salpetersäure (CHASTAINO, Bl. 38, 250). Zerfällt, beim Behandeln mit HCl, in Holzgeist und Pilocarpidin. Wird durch Kochen mit Wasser zerlegt in Trimethylamin (?) und m-Pyridinmilchsäure (H., C.). $C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O = N(CH_3)_3 + C_5H_4N \cdot C(OH, CH_3) \cdot CO_2H$. $KMnO_4$ erzeugt NH_3 , $N(CH_3)_3$ und Pyridintartronsäure $C_5H_4N \cdot C(OH)(CO_2H)_2$, welche durch weitere Oxydation in m-Pyridincarbonsäure übergeht. Hält nach HERZIG u. MEYER (M. 16, 606) nur eine Methylgruppe am Stickstoff. Giftig; wirkt wie Nikotin. Verbindet sich mit KOH, NaOH und Baryt. Die Salze sind frinnisartig, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (von 90%), aber sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. Säuren, sogar CO_2 , scheiden aus den Salzen wieder Pilocarpin ab (HARDY, CALMELS, Bl. 48, 221). Das Baryumsalz giebt mit Kupferchlorid einen grünen, pulverigen Niederschlag $Cu(C_{11}H_{17}N_2O_3)_2$ und mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag $Ag_2C_{11}H_{17}N_2O_3$. — $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol (POEHL). — $(C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Dünne, gelbe Täfelchen (aus heissem Wasser). — $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, sehr schwer löslich (HARDY, CALMELS, Bl. 48, 220). — $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, Krystalle des Salzes $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot AuCl_3$. — $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2AuCl_3$. Mikroskopische Nadeln (H., C., Bl. 48, 220). — $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot 2AuCl_3$. Nadeln (H., C.). — $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot AgNO_3$. Oel, das langsam zu mikroskopischen Nadeln erstarrt (H., C.). — $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot 2AgNO_3$. Feine Nadeln (H., C.). — $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HSCN \cdot Cr(NH_3)_2(SCN)_8$ (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 45, 368).

Dichlorpilocarpin $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_3$. Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Chloroformlösung von Pilocarpin, bei Lichtabschluss, entsteht das frinnisartige Chlorid $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_3 \cdot HCl \cdot Cl_2$ (CHASTAINO, J. 1885, 1724). Dasselbe wandelt sich nach 8 bis 10 Wochen in die in Blättern krystallisirende Verbindung $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_3 \cdot HCl$ um, aus welcher Ag_2O dickflüssiges Dichlorpilocarpin abscheidet.

Wird beim Chloriren des Pilocarpins nicht für Ausschluss von Feuchtigkeit gesorgt, so entsteht die Verbindung $C_{10}H_{14}Cl_2N_2O_2$ (CHASTAINO).

Dibrompilocarpin $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2$. Versetzt man eine Lösung von Pilocarpin in $CHCl_3$ mit Brom, so bilden sich goldgelbe Krystalle des Superbromids $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2 \cdot HBr \cdot Br_2$, aus welchem Silberoxyd das Dibrompilocarpin als zähe Masse abscheidet (CHASTAINO, *Bl.* 42, 296). Behandelt man Pilocarpin, in Gegenwart von Wasser, mit Brom, so resultirt die Verbindung $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_4 \cdot HBr \cdot Br_2$ (CHASTAINO).

Jodpilocarpin $C_{11}H_{16}JN_2O_2$. Beinahe feste Masse (CHASTAINO, *J.* 1885, 1724).

Methylpilocarpin. Das Jodid $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot CH_3J$ entsteht beim Erhitzen von Pilocarpin mit überschüssigem Methyljodid (HARNACK, MEYER). — $(C_{12}H_{19}N_2O_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$ Krystalle.

Aethylpilocarpin. Das Jodid $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$ bildet kleine, leicht lösliche Krystalle, welche gegen 30° schmelzen (CHASTAINO, *J.* 1885, 1724). — $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot C_2H_5Br$. Wird gegen 60° flüssig (CH.).

2. **Pilocarpidin** $C_{10}H_{14}N_2O_2$. *V.* In den Jaborandi-Blättern (HARNACK, *A.* 238, 230). — *D.* Wird neben Pilocarpin gewonnen. Bindet man das rohe Pilocarpin an HNO_3 , so krystallisirt erst Pilocarpinnitrat; das Pilocarpidinnitrat bleibt in der Mutterlauge. Zur Reinigung stellt man das Goldsalz dar und krystallisirt dieses aus Eisessig um (MERCK, *Privatmitth.*). — Syrup. Beim Erhitzen der Salze mit konc. Kalilauge auf 200° wird Dimethylamin abgespalten. — Für die Lösung des Hydrochlorids (1,17 g) in (18,6 g) Wasser ist $[\alpha]_D^{20} = 72^\circ$. — Pilocarpidin äußert pharmakologische Wirkungen wie Pilocarpin, nur schwächer. — $(C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelbe Blättchen oder kleine, dunkelrothe Pyramiden (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. Wird bei 100° wasserfrei. Das entwässerte Salz schmilzt bei $186-190^\circ$ unter Zersetzung. — $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). Schmelzpt.: $125-128^\circ$ (MERCK). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Das Nitrat bildet zolllange Säulen.

Jodmethylat $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot CH_3J$ (MERCK). — $(C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$. Prismen. Schmelzpt.: 175° .

Jaboridin $C_{10}H_{12}N_2O_3$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von Pilocarpidin mit Säuren (HARNACK, *A.* 238, 234). — Syrup. Löslich in Wasser, nicht ganz leicht löslich in Aether. Wirkt auf den Organismus ähnlich wie Jaborin, aber schwächer. — Das Hydrochlorid ist ein Syrup, der sich leicht in Wasser löst. — $(C_{10}H_{12}N_2O_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (bei 100°). Amorph. Schmilzt bei $110-120^\circ$.

3. **Jaboridin** $C_{10}H_{12}N_2O_3$. *V.* Im falschen Jaborandi (von Piper reticulatum) (PARODI, *J.* 1875, 844). — Krystallinisch. Leicht löslich in Fuselöl und Benzol, schwer in Aether und in verdünnten Säuren.

4. **Jaborin** $C_{22}H_{32}N_4O_4$. *V.* Findet sich, ausser in Pilocarpus-Blättern, in falschen Jaborandi (den Blättern von Piper reticulatum u. a.) (HARNACK, MEYER, *A.* 204, 79). Ist in den Mutterlauge von der Darstellung des Pilocarpins enthalten. — *B.* Entsteht, neben Jaborinsäure, beim Erhitzen von Pilocarpin für sich auf 150° (HARNACK, MEYER; HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 224). — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. In Aether leichter, in Wasser weniger löslich als Pilocarpin. Wird durch Kalilauge oder HCl in Pilocarpidin umgewandelt. Sehr starke Base. Die Salze sind amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Platindoppelsalz ist in Alkohol leichter löslich als das Platinsalz des Pilocarpins. — Giftig; wirkt ähnlich wie Atropin.

Salze: HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 825. — $2C_{22}H_{32}N_4O_4 \cdot PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag. — $C_{22}H_{32}N_4O_4 \cdot PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{22}H_{32}N_4O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Niederschlag. — $C_{22}H_{32}N_4O_4 \cdot 2AuCl_3$. Niederschlag.

Jaborinsäure $C_{19}H_{25}N_3O_5$. *B.* Entsteht, neben Jaborin und Pilocarpidin $C_{10}H_{12}N_2O_3$, bei raschem Erhitzen von Pilocarpin auf 150° (HARDY, CALMELS, *Bl.* 46, 479; 48, 225). Man behandelt das Produkt mit Barytlösung und entfernt, durch Schütteln mit Aether, das Jaborin. Man neutralisirt die Barytlösung durch CO_2 , fällt mit $AgNO_3$ und zerlegt das Silbersalz durch H_2S . — Wird durch Kalilauge oder HCl in Pilocarpidin und Pyridinmilchsäure $C_9H_9NO_5$ zerlegt. Gleich dem Jaborin. — $2C_{19}H_{25}N_3O_5 + PtCl_4$. Zäher Niederschlag. — $2C_{19}H_{25}N_3O_5 + PtCl_4 + 2(C_{19}H_{25}N_3O_5 \cdot PtCl_4)$. Gelbes Pulver. — $(C_{19}H_{25}N_3O_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Zäher Niederschlag. — $C_{19}H_{25}N_3O_5 \cdot 2AuCl_3$. — $Ag \cdot C_{19}H_{24}N_3O_5$. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt. — $Ag \cdot C_{19}H_{24}N_3O_5 + AgNO_3$. Käsiges Niederschlag.

Pilocarpidin $C_{10}H_{14}N_2O_2 = N(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4N \cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Behandeln von Pilocarpin mit HCl (CHASTAINO; HARDY, CALMELS, *Bl.* 46, 479). $C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O$

= $C_{10}H_{14}N_2O_2 + CH_3.OH$. Durch Kochen von Jaborin mit HCl oder mit Kalilauge (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 224). Entsteht auch bei 48stündigem Kochen von Pilocarpin oder Pilocarpinbaryt mit Wasser; bei 24stündigem Erhitzen von trockenem Pilocarpin auf 120° oder bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen von trockenem Pilocarpinbaryt auf 120° (H., C., *Bl.* 48, 222). m-Pyridinmilchsäure $C_5H_4N.C(OH.CH_3).CO_2H$ liefert mit PBr_3 m-Pyridinbrompropionsäure $C_5H_4N.CBr(CH_3).CO_2H$. Durch Erhitzen dieser Säure mit Trimethylamin auf 150° entsteht Pilocarpidin (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 233). — Gleich dem Pilocarpin, wird aber durch überschüssiges $AuCl_3$ nicht gefällt. Verbindet sich mit Alkalien und Erden; die Salze sind gummiartig, löslich in Wasser und in Alkohol von 90%, unlöslich in absolutem Alkohol. Die Salze werden durch CO_2 zerlegt. — $Ag.C_{10}H_{14}N_2O_2$. Nadeln. — $2C_{10}H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, rothe Prismen. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Prismen. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.AuCl_3$. Dunkelgelbe Blättchen. Schmelzpunkt: $144-145^\circ$.

Methylpilocarpidin. Das Jodmethylat $C_{10}H_{14}N_2O_2.CH_3J$ entsteht leicht bei 60° (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 233). Krystallisiert schwer. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl.AuCl_3$. Grofse, prismatische Nadeln. Schmilzt unter Verlust von CH_3Cl .

Jabonin $C_9H_{14}N_2 = mC_5H_4N.CH(CH_3).N(CH_3)_2$. B. Bei der trocknen Destillation von Pilocarpin oder Pilocarpinbaryt mit Baryt (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 231). — Uebelriechendes Oel. Siedep.: $235-240^\circ$. — Die Verbindungen $2C_9H_{14}N_2.PtCl_4$, — $(C_9H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, — $C_9H_{14}N_2.AuCl_3$, — $C_9H_{14}N_2.HCl.AuCl_3$ sind amorph.

75. Piperin $C_{17}H_{19}NO_3 = C_6H_{10}.N.CO.C_4H_4.C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \end{smallmatrix} \right\rangle CH_2$. V. Im schwarzen Pfeffer (den nicht völlig reifen Früchten von *Piper nigrum* L.), weisen Pfeffer (die innersten Kerne von *P. nigrum*), langen Pfeffer (die unreifen Fruchtkolben von *Piper longum Rumph.*); in den Früchten von *Cubeba Clusii Miquel* (schwarzer Pfeffer von Westafrika) (STENHOUSE, *A.* 95, 106). — B. Durch Erwärmen der Benzollösungen von Piperidin und Piperinsäurechlorid (RÜGHEIMER, *B.* 15, 1390). — D. Gepulverter Pfeffer wird $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit Kalkmilch gekocht, dann im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Das in den Aether übergegangene Piperin wird aus Alkohol umkrystallisiert (CAZENEUVE, CAILLOT, *J.* 1877, 891). — Pfeffer von Sumatra hält im Mittel 8,10%, weißer Pfeffer von Singapore 7,15%, schwarzer Pfeffer von Singapore 9,15% Piperin (C., C.). — Monokline Säulen (DAUBER, *A.* 74, 204; SCHABUS, *J.* 1854, 525). Schmelzsp.: $128-129,5^\circ$. Wenig löslich in kochendem Wasser; in Alkohol leichter löslich als in Aether, leicht in Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren; löst sich in Vitriolöl mit rubinrother Farbe. Inaktiv. Fast geschmacklos; die alkoholische Lösung schmeckt scharf pfefferartig. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Piperidin und Piperinsäure (BABO, KELLER, *J.* 1857, 413). $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.HCl.HgCl_2$. Triklone Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (HINTERBERGER, *A.* 77, 204). — $(C_{17}H_{19}NO_3)_4.2HCl.PtCl_4$. Dunkelorange-rothe, monokline Krystalle (WERTHEIM). Sehr wenig löslich in Wasser, unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.HJ.J_2$. Stahlblaue, lange Nadeln (rhombische Prismen). Schmelzsp.: 145° . Ziemlich leicht löslich in Weingeist, leicht in CS_2 und sehr leicht in $CHCl_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 328).

76. Piperovatin $C_{16}H_{21}NO_2$. V. In *Piper ovatum Vahl* (Westindien) (DUNSTAN, GARNETT, *Soc.* 67, 97). Wird der Pflanze durch Aether entzogen (DUNSTAN, CARR, *Proceed. chem. soc.* Nr. 155, 178). — Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 123° . Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien. Sehr schwer löslich in Ligroin und in absol. Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton.

77. Piturin C_6H_8N (?). V. In den Blättern und Zweigen einer australischen Droge, von *Anthocercis Hopwoodii* (Duboisia Hopwoodii, D. Pituri) abstammend? (LIVERSIDGE, *J.* 1881, 958; vgl. GERRARD, *J.* 1878, 915). — Flüssig. Riecht nikotinähnlich. Siedep.: $243-244^\circ$. — $(C_6H_8N)_2.HCl.5HgCl_2$. Rhombische Prismen. Nach PETIT (*J.* 1879, 791) ist Piturin identisch mit Nikotin.

78. Protamin. a. *Salmin (Lachs-Protamin)* $C_{16}H_{31}N_9O_3$. V. In den Samenfasen des Lachses zur Zeit der Reife (im December), neben Guanin und Sarkin (MIESCHER, *B.* 7, 376). — D. Das Sekret der Samenfasen wird mit Alkohol erschöpft, dann mit sehr verdünnter Salzsäure (1procentig) wiederholt kalt ausgezogen und die saure Lösung in Platinchlorid getropft. Der Platinniederschlag wird mit verdünntem Platinchlorid und dann mit absolutem Alkohol gewaschen (MIESCHER; PICCARD, *B.* 7, 1714). Man schüttelt zer-

hackte Lachstestikel anhaltend mit Wasser und fällt die colirte, milchige Flüssigkeit durch einige Tropfen Essigsäure. Der erhaltene Niederschlag wird mehrmals mit Alkohol ausgekocht, mit Aether extrahirt und an der Luft getrocknet. Je 100 g des trocknen Niederschlages werden dreimal mit je 500 ccm Schwefelsäure (von 1%) $\frac{1}{4}$ Stunde lang behandelt und die Filtrate durch die dreifache Menge Alkohol gefällt. Hierdurch wird Salmisulfat niedergeschlagen (KOSSEL, *H.* 22, 178). — Das freie Protamin, aus der Verbindung mit Phosphormolybdänsäure durch Baryt abgeschieden, ist gummiartig. Löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion; unlöslich in Alkohol und Aether. Nicht unzersezt flüchtig. — Die Protaminsalze geben mit gelbem Blutlaugensalz eine milchige Trübung, gebildet durch mikroskopische, halbflüssige Tropfen, die sich in viel Säure lösen. (Charakteristische, empfindliche Reaktion.) Mit CuSO_4 und Natronlauge entsteht eine violette Lösung. — $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_9\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Gelbes Pulver (P.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in überschüssiger Salzsäure. — Das Nitrat scheidet sich in schweren Tropfen aus, die zu einer krystalloïdischen Masse austrocknen (P.). — $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_9\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Leicht löslich in heißem Wasser und fällt daraus ölig nieder. Die wässrige Lösung wird durch NaCl und Natriumpikrat gefällt.

b. *Sturin.* V. In den Testikeln des Störs (KOSSEL, *H.* 22, 181). — Gleicht dem Salmin. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen Histidin und Arginin.

Histidin $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. B. Entsteht, neben Arginin u. A., bei 8stündigem Kochen von 20 g Sturinsulfat mit 60 g Vitriolöl und 120 ccm Wasser (KOSSEL, *H.* 22, 181). Man entfernt die Schwefelsäure und fällt dann, durch HgCl_2 , Histidinsalz. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Kochen von Eiweißkörpern (Casein, Albumin, Hornsubstanz) mit Salzsäure (HEDIN, *H.* 22, 191). — Blätter. Löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Dicke, trimetrische (BAUER, *H.* 22, 182, 285) Tafeln. Unlöslich in Alkohol. Inaktiv. — $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag (H.).

Protamine verbinden sich mit löslichen Albuminaten zu Verbindungen, die sich wie Histon verhalten (K., *H.* 22, 186).

79. Pupin $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_5$. V. In den Häuten der Puppen einiger Lepidopteren (*Pieris brassicae* u. A.) (GRIFFITHS, *B.* 25 [2] 758). — Amorph. Wird durch Kochen mit Säuren zerlegt in CO_2 und Leucin.

80. Ratanhin $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. V. Im amerikanischen Ratanhiaextract, das durch Auskochen der Wurzelrinde von *Krameria triandra* (Peru) mit Wasser bereitet wird (RUOE, *J.* 1862, 493). In *Ferreirea spectabilis* (Brasilien) (PECKOLT, *J.* 1869, 773; GINTL, *J.* 1869, 774). — D. Die verdünnte wässrige Lösung des Ratanhiaextractes wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, verdunstet und das ausgeschiedene Ratanhin durch Umkrystallisiren aus Ammoniak gereinigt (RUOE). — Große Krystalldrusen, aus weichen Nadeln bestehend. 1 Thl. löst sich in 125 Thln. siedenden Wassers, in 2345 Thln. siedenden Alkohols und in 9840 Thln. Alkohol bei 15° (RUOE). Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Leicht löslich in NH_3 . Homolog mit Tyrosin und diesem in vielfacher Hinsicht ähnlich. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Färbt sich, beim Erhitzen mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat, rosenroth. Erhitzt man Ratanhin mit einer nicht zu großen Menge mälsig starker Salpetersäure, so erhält man eine rosenrothe Lösung, die blau und endlich grün wird und fluorescirt (KREITMAIR, *A.* 176, 69). (Charakteristisch). Die Sulfonsäure verhält sich gegen Eisenchlorid wie Tyrosinschwefelsäure. Ratanhin wird nicht gefällt durch Bleiessig.

Salze: GINTL. Ra = $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. — Die Salze $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ und $\text{K}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ sind amorph, zerfließlich; durch CO_2 zerlegbar. — $\text{Mg} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$, $\text{Ca} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ und $\text{Sr} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ sind amorph. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gummiförmliche Masse. — $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. — Ra.HCl. Monokline Säulen; wird durch viel Wasser zersetzt. — $(\text{Ra} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Kleine, röthlichgelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{Ra} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Rhombische Krystalle. — $\text{Ra} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Rhombische (?) Prismen.

Ratanhinsulfonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_3(\text{SO}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$. D. Durch Erwärmen von 1 Thl. Ratanhin mit 5 Thln. Vitriolöl (RUOE). — Große, quadratische Tafeln (aus absolutem Alkohol). Gibt, mit Eisenchlorid, eine violette Färbung. — $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NSO}_6)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Amorph. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NSO}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Feine, seideglänzende Nadeln.

81. Alkaloïde in den Remijia-Rinden. Die Rinde von *Remijia Purdieana Wedd.* (Provinz Antioquia, Republ. Columbia) hält Cinchonin, Cinchonamin, Concusconin, Chairamin, Conchairamin, Chairamin und Conchairamin (HESSE, *A.* 225, 211).

1. **Cinchonamin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *V.* Neben Cinchonin und anderen Alkaloïden in der Rinde von *Remijia Purdiana* (ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 23; HESSE, *A.* 225, 218). — *D.* Die zerkleinerte Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung durch NH_3 gefällt, der gewaschene und der an Luft getrocknete Niederschlag in kochendem, starkem Alkohol gelöst und die Lösung mit verd. HNO_3 angesäuert. Man krystallisiert das nach einigen Tagen auskrystallisirte Cinchonaminnitrat aus heissem Wasser um und zerlegt es dann durch NH_3 (ARNAUD). Das freie Cinchonamin löst man in Essigsäure, fällt die Lösung mit NH_3 und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (HESSE). — Glänzende Nadeln, orthorhombische Krystalle (FRIEDEL, *A. ch.* [6] 19, 100) (aus Alkohol). Schmelzp.: 185° . Unlöslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich bei 17° in 31,6 Thln. Alkohol (von 90%) und in 100 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) (A.). Leicht löslich in heissem $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch. Wird durch Eisenchlorid oder Chlor + Ammoniak nicht gefärbt. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol von 97% und bei $p = 2$, $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = +121,1^\circ$ (H.). Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure entsteht Dinitrocinchonamin. Essigsäureanhydrid liefert ein Monoacetylderivat. Wirkt viel stärker fiebertreibend als Chinin; giftig.

Isomer mit Hydrocinchonin (S. 836).

Salze: HESSE; ARNAUD. — $Cn.HCl$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. Krystallirt, aus völlig neutraler Lösung, mit H_2O (ARNAUD). — $(Cn.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $Cn.HBr$. Lange, platte Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Cn.HJ$. Lange, platte Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Cn.HNO_2$. Kleine Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 174° ; 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei $13,8^\circ$ 0,63 Thle. Salz (GAMMARELLI, *G.* 22 [2] 642). — $Cn.HNO_3$. Kurze Prismen (charakteristisches Salz). Schmelzp.: 195° . Ziemlich leicht löslich in kochendem, fast unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 94%) lösen bei 15° 0,825 Thle. (AR.). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei $11,5^\circ$ 0,21 Thle. GAMMARELLI, *G.* 22 [2] 637). — $Cn.H_2S_2O_3$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cn.H_2SO_4$. Prismen. Für die wässrige Lösung ist bei 15° , bei $p = 2,4$ $[\alpha]_D = +34,9^\circ$ und bei $p = 6$ $[\alpha]_D = 37,4^\circ$. — $Cn_2.H_2SO_4$. Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser. Bei $p = 2$ und $t = 15^\circ$ ist, für die wässrige Lösung, $[\alpha]_D = +36,7^\circ$ (H.); bei $p = 3$ ist $[\alpha]_D = 42,2^\circ$ (A.). — $Cn.CNSH$. Blättchen und kurze Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Malat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_5 + H_2O$. Blättchen; Schmelzp.: 160° ; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,8 Thle. (A.). — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_6$. Kurze Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,15 Thle. (A.). — Citrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_6H_8O_7$. Warzen; 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 1,95 Thle. (A.).

Jodmethylat $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3J + H_2O$. Cinchonamin verbindet sich, in Gegenwart von Holzgeist, leicht mit Methyljodid (HESSE, *A.* 225, 228; ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 113). — Derbe Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: $208-209^\circ$; krystallirt wasserfrei (A.). Leicht löslich in Weingeist, wenig in heissem Wasser. — Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, ist stark alkalisch und geht, beim Kochen mit Natronlauge, in Methylcinchonamin über. — $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3Cl$. Amorph. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{24}N_2O.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Methylcinchonamin $C_{20}H_{26}N_2O = C_{19}H_{23}N_2O(CH_3)$. *B.* Beim Kochen von Cinchonaminmethyljodid mit Alkohol und etwas Natronlauge (HESSE, *A.* 225, 230; ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 115). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 199° . Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_{20}H_{26}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Röthlichgelber, flockiger Niederschlag.

Cinchonaminäthyljodid $C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5J$. Firnissartig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (HESSE, *A.* 225, 231). Erhitzt man Cinchonamin mit C_2H_5J und absol. Alkohol auf 100° , so erhält man das Jodäthylat in langen Nadeln, die gegen 196° schmelzen und sich schwer in Alkohol lösen (ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 116). — $(C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5J)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbener, amorpher Niederschlag, der sich bald in glänzende Krystalle umsetzt. — $(C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5)_2SO_4$ (bei 100°). Amorphe, blätterige Masse. Leicht löslich in Wasser.

Aethylcinchonamin $C_{19}H_{23}N_2O(C_2H_5) + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Cinchonaminäthylhydroxyd $C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5(OH)$ oder leichter beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Cinchonaminäthyljodid mit etwas Natronlauge (HESSE, *A.* 225, 233; ARNAUD). — Pulver. Hält, nach dem Trocknen im Exsiccator, $\frac{1}{2}H_2O$, schmilzt dann bei $75-78^\circ$, wird gegen 100° fest und schmilzt, im wasserfreien Zustande, gegen 140° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $[C_{19}H_{25}N_2O(C_2H_5).HCl]_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Röthlichgelber, flockiger Niederschlag.

Acetylcinchonamin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{16}H_{23}N_2O(C_2H_5O)$. *B.* Aus Cinchonamin und Essigsäureanhydrid, in der Wärme (HESSE, *A.* 225, 226; ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 118). — Amorph. Schmilzt zwischen 80 und 90°. Ziemlich leicht löslich in Essigsäure; wird aus dieser Lösung, durch Alkalien, in amorphen Flocken gefällt, die sich leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$ lösen, aber spärlich in verdünntem HCl . Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verseift. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dinitrocinchonamin $C_{19}H_{22}N_4O_5 = C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Cinchonamin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) (HESSE, *A.* 225, 227; ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 119). Man fällt die Lösung mit NH_3 , löst den lufttrockenen Niederschlag in heissem Weingeist und filtrirt nach dem Erkalten ab. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure an und fällt mit viel Wasser und Ammoniak. — Gelbe Flocken. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Essigsäure, etwas schwieriger in verdünnter HCl , sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_{19}H_{22}N_4O_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag; schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Concusconin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *V.* In der Rinde von *Remijia Purdieana* WEDD. (HESSE, *A.* 225, 234). — *D.* Siehe Cinchonamin (S. 928). Den Niederschlag des Sulfats *A* digerirt man anhaltend mit verdünnter Sodalösung, löst die an der Luft getrockneten, freien Alkaloide in heissem Alkohol und giebt 1 Thl. H_2SO_4 auf je 8 Thele. Alkaloide hinzu. Hierdurch wird Concusconinsulfat gefällt, das man durch verdünnte Natronlauge zerlegt. Das freie Concusconin löst man in kochendem Alkohol von 80%. — Monokline Krystalle. Schmilzt bei 144°; wird in höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann bei 206–208°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Ligroin, leicht in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$, $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = +40,8^\circ$. Wandelt sich bei 140–150° und auch beim Stehen der Lösung in $CHCl_3$ zu einem kleinen Theile in amorphes Concusconin um. Die Lösung in Essigsäure oder HCl färbt sich, auf Zusatz von etwas conc. Salpetersäure, dunkelgrün. Die Lösung in Vitriolöl ist blaugrün und wird beim Erwärmen olivengrün. Die Salze scheiden sich meist gallertartig ab.

Isomer mit Cusconin (s. d.). $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, voluminöser Niederschlag, der bald dicht wird. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2 \cdot H_2SO_4$. Kleine Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Oxalat $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2 \cdot C_2H_2O_4$ (bei 120°). Gallerte, die, beim Trocknen an der Luft, hornartig wird.

Concusconinmethyljodide. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Concusconin mit Methyljodid, lässt 24 Stunden stehen und erwärmt dann, so scheidet sich das α -Derivat als Krystallpulver aus, das man sofort abfiltrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich, beim Erkalten, das β -Derivat gallertartig ab (HESSE, *A.* 225, 239).

a. α -Derivat $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3J$. Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Kaum löslich in Alkohol, mäßig löslich in kochendem Wasser und daraus in derben, kurzen Prismen krystallisirend. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Natron, unverändert gefällt.

Das freie α -Concusconinmethylhydroxyd $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3(OH) + 5H_2O$, aus dem Sulfat durch Baryt abgeschieden, krystallisirt aus kaltem Wasser, in glasglänzenden Würfeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 202°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, unlöslich in Aether. Reagirt neutral. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos, wird aber beim Stehen intensiv grün. — $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblichrother, flockiger, amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3)_2 \cdot SO_4$ (bei 120°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Für die wässrige Lösung und bei $p = 3,764$ (wasserfrei) $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = +73^\circ$.

b. β -Derivat $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3J$. Gallertartig. Wird beim Trocknen hornartig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kochendem Wasser.

Das freie β -Concusconinmethylhydroxyd $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3(OH) + 2\frac{1}{2}H_2O$, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, ist eine braune Masse, die, nach dem Trocknen im Exsiccator, $2\frac{1}{2}H_2O$ enthält. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verhält sich gegen Vitriolöl wie α -Concusconinmethylhydroxyd. — $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl$. Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Salzsäure. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 5H_2O$. Röthlicher, flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3)_2 \cdot SO_4$ (bei 120°). Braune, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser. Optisch inaktiv.

3. **Chairamin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *V.* In der Rinde von *Remijia Purdieana* (HESSE, *A.* 225, 243). — *D.* Siehe Concusconin (s. oben). Das Filtrat vom schwefelsauren Concusconin wird mit etwas concentrirter HCl versetzt, das gefällte salzsaure Chairaminhydro-

chlorid in verdünntem, kochendem Alkohol gelöst und mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um. — Nadeln oder Prismen. Wird bei 140° wasserfrei und schmilzt dann bei 233° . Leicht löslich in CHCl_3 und Aether. 1 Thl. löst sich bei 11° in 540 Thln. Alkohol (von 97%). Reagirt neutral. Rechtsdrehend. Die Lösung in HCl wird durch etwas concentrirte HNO_3 dunkelgrün gefärbt. — $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und ziemlich schwer in Alkohol. Unlöslich in verdünntem HCl . — $(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

4. **Conchairamin** $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. V. In der Rinde von *Remijia Purdieana* (Hesse, A. 225, 246). — D. Siehe Chairamin (oben). Das Filtrat vom salzsauren Chairamin wird, in der Wärme, mit Rhodankalium versetzt, so lange noch ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Den Niederschlag krystallisirt man aus kochendem Alkohol um, zerlegt ihn dann mit Natron und krystallisirt die freie Base wiederholt aus Alkohol um. — Krystallisirt, aus kochendem Alkohol, mit 1 Mol. H_2O und 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ in glänzenden, derben Prismen, die bei 100° den Alkohol und bei 115° das Wasser verlieren. Wird die alkoholische Base, aus der Lösung in Essigsäure, durch NH_3 gefällt, so erhält man sie in krystallinischen Flocken, die, lufttrocken, 1 H_2O enthalten. Die alkoholhaltige Base schmilzt bei $82-86^\circ$, das Hydrat bei $108-110^\circ$ und die wasserfreie Base bei 120° . Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in CHCl_3 und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt kaum basisch. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ und $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = +68,4^\circ$. Löst sich in Vitriolöl mit bräunlicher Farbe, die bald intensiv dunkelgrün wird. Die Lösung in Essigsäure oder HCl wird durch etwas concentrirte HNO_3 dunkelgrün gefärbt. — $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Langgestreckte, schiffartig gekrümmte, glasglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in verdünnter HCl . — $(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in NaCl und KJ . — $(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$. Lange, glasglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. — $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{CNSH} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Conchairaminmethyljodide $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ und $+ 3\text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt (aus Alkohol), in der Kälte, mit $3\text{H}_2\text{O}$ in farblosen Krystallen und in der Wärme mit $1\text{H}_2\text{O}$ in gelblichen Krystallen, die an der Luft orangeroth werden (Hesse, A. 225, 250). — Das freie Conchairaminmethylhydroxyd, aus dem Jodid mit Ag_2O bereitet, ist amorph und leicht löslich in Wasser. — $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Große Rhomboëder. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Natron, unverändert gefällt. — $(\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3\text{Cl})_3 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{PtCl}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$. Orangefarbene Nadeln; unlöslich in kaltem Wasser.

5. **Chairamidin** $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. V. In der Rinde von *Remijia Purdieana* (Hesse, A. 225, 253). — D. Siehe Conchairamin (s. o.). Das Filtrat von Conchairaminrhodanid wird mit Rhodankalium versetzt, bis die Lösung hellbraun geworden ist, und die vom gefällten Harze abfiltrirte Lösung mit NH_3 übersättigt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure und fällt, durch concentrirtes Ammoniumsulfat, Chairamidinsulfat und Conchairamidinsulfat. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, lässt einige Tage stehen, erwärmt dann auf 40° , bis sich alles Gelatinöse gelöst hat, und saugt das ungelöste Conchairamidinsulfat ab. Beim Erkalten scheidet sich gelatinöses Chairamidinsulfat ab, das man noch einmal, in gleicher Weise, mit Wasser behandelt und dann durch NH_3 zerlegt. — Amorphes Pulver. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt dann bei $126-128^\circ$ zu einer dunklen Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 3$ (wasserfrei) und $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = +7,3^\circ$. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Stehen dunkelgrün. Die Lösung in Salzsäure wird durch etwas concentrirte HNO_3 dunkelgrün gefärbt.

6. **Conchairamidin** $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. V. In der Rinde von *Remijia Purdieana* (Hesse, A. 225, 257). — D. Siehe Chairamidin. Das erhaltene Sulfat wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und dann durch NH_3 gefällt. — Scheidet sich aus den Lösungen meist als ein Oel ab, das allmählich krystallinisch erstarrt. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator und schmilzt dann bei $114-115^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 , Benzol und Aceton. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = -60^\circ$. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv dunkelgrüner Farbe. Leicht löslich in Essigsäure und in verdünnten Mineral-

säuren, aufer Salpetersäure — $C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl + 3H_2O$. Lange Nadeln. — $(C_{32}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2 \cdot H_2SO_4 + 14H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem.

82. Rhoeadin $C_{21}H_{21}NO_6$. *V.* In allen Theilen von *Papaver Rhoëas L.* (HESSE, A. 140, 145). — *D.* Der wässrige Auszug der zerkleinerten Pflanze wird bei gelinder Wärme verdunstet, dann mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung schüttelt man mit Natriumditartratlösung und fällt die wässrige Lösung mit NH_3 . Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, das Ungelöste in Essigsäure aufgenommen und mit NH_3 gefällt. — Kleine, weiße Prismen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 232°. Sublimirt leicht und unverändert im Kohlensäurestrom in langen Prismen. Löslich bei 18° in 1280 Thln. Aether; in 1100 Thln. kalten Alkohols (von 80%) (HESSE, A. 149, 35). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ammoniak und Kalkwasser. Reagirt kaum alkalisch. Löst sich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit purpurrother Farbe (höchst empfindliche Reaktion). Erwärmt man die Lösung, so erfolgt Umwandlung in das isomere Rhoëagenin. Geschmacklos. Nicht giftig. — $(C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag; ziemlich leicht löslich in Wasser und Säuren. — $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HJ + 2H_2O$. Sehr kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Rhoëagenin $C_{21}H_{21}NO_6$. *D.* Man kocht Rhoeadin mit verdünnter Schwefelsäure, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, fällt mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (HESSE, A. 140, 149; 149, 35). — Rektanguläre Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 223°. Löslich in 1500 Thln. Weingeist (von 80%) und in 1800 Thln. Aether. Sehr wenig löslich in Wasser und Ammoniak. Nicht sublimirbar. Löst sich leicht in verdünnten Säuren ohne Färbung. Starke Base. — $(C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HJ$. Kurze Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

83. Ricinin. *V.* In den Samen von *Ricinus communis* (TUSON, J. 1864, 457; 1870, 877; vgl. WERNER, J. 1870, 877). — *D.* Das wässrige Extrakt der Samen wird mit Alkohol ausgekocht und der Alkohol verdunstet. — Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren.

84. Samandarín $C_{84}H_{60}N_2O_5$. *V.* Im Hautdrüsensekret des Erdsalamanders (*Salamandra maculata*) (ZALESKY, Z. 1867, 62). — *D.* Der wässrige Auszug des Sekretes wird mit Phosphormolybdänsäure gefällt und der Niederschlag durch Baryt zerlegt. — Sehr leicht veränderlich. Nicht flüchtig. Höchst giftig. Liefert, beim Abdampfen mit $PtCl_4$, eine amorphe, blaue, in Wasser unlösliche Masse. — $C_{84}H_{60}N_2O_5 \cdot 2HCl$.

85. Saphorin. *V.* In den Bohnen von *Saphora speciosa* (Texas) (WOOD, J. 1878, 913). Kann den Bohnen durch Alkohol entzogen werden. — Alkalisch reagirende Flüssigkeit. Löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine blaurothe Färbung. — Das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz krystallisiren gut.

86. Senecionin $C_{18}H_{26}NO_6$ (?). *V.* Neben Senicin, im Kreuzkraute (*Senecio vulgaris*) (GRANDVAL, LAJOUX, Bl. [3] 13, 942). — Federbartartige Krystalle (aus $CHCl_3$). 100 Thle. Alkohol (von 90°) lösen bei 18° 0,64 Thle. $[\alpha]_D = -80,49^\circ$. Schmeckt sehr bitter. — Die Salze sind amorph.

87. Sinapin $C_{16}H_{23}NO_6$. *V.* Als Rhodansinapin im weißen Senfsamen (BABO, HIRSCHBRUNN, A. 84, 10). — *B.* Sinalbin (s. S. 611) zerfällt, beim Behandeln mit Myrosin, in Zucker, Sinapindisulfat und Sinalbinsenföl (WILL, LAUBENHEIMER, A. 199, 162). — *D.* Man kocht den Senfsamen mit Alkohol von 95% aus, concentrirt die alkoholischen Auszüge und giebt alkoholische Rhodankaliumlösung hinzu. Es krystallisirt Rhodansinapin aus, das man aus Wasser umkrystallisirt (REMSEN, COALE, Am. 6, 52). — Das freie Sinapin ist äußerst unbeständig und zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Cholin $C_5H_{15}NO_2$ und Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$. — $C_{16}H_{23}NO_6 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Glänzende, dünne Prismen (aus heißem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W., L.). — $C_{16}H_{23}NO_6 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Rektanguläre Blättchen; leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol (B., H.). — $C_{16}H_{23}NO_6 \cdot CNSH$. Feine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 176° (REMSEN, COALE). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

88. Spartein $C_{15}H_{26}N_2$. *V.* In *Spartium Scoparium L.* (STENHOUSE, *A.* 78, 15; MILLS, *A.* 125, 71). — *D.* Die Pflanze wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug konzentriert und dann mit Natronlauge destilliert. Das Destillat neutralisirt man mit HCl, verdunstet die Lösung im Wasserbade zur Trockene und destillirt den Rückstand mit festem Kali. Durch Rektifikation über Natrium, im Wasserstoffstrome, erhält man die Base wasserfrei. — Flüssig. Siedep.: 180—181° bei 20 mm (BERNHEIMER, *G.* 13, 451). Siedet im Wasserstoffstrome bei 311—311,5° bei 723 mm (BAMBERGER, *A.* 235, 369). Sehr wenig löslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Benzol und Ligroin (HOUDÉ, *Fr.* 25, 568). Schwerer als Wasser. Riecht schwach nach Anilin, schmeckt sehr bitter. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = -14,6^\circ$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure und Oxalsäure (BAMBERGER, *A.* 235, 368; AHRENS, *B.* 20, 2219). Wasserstoffsperoxyd erzeugt Dioxydsparteïn $C_{15}H_{26}N_2O_2$. Beim Erhitzen mit (5 Mol.) Silberoxyd und Wasser auf 170° entsteht Pyridin (PERATONER, *G.* 22 [1] 568). Beim Kochen mit Ag_2O und Wasser entsteht eine Base $C_{15}H_{26}N_2O$; beim Kochen mit PbO_2 und Wasser entsteht eine isomere Base $C_{15}H_{26}N_2O$. Chlorkalk erzeugt Dehydrosparteïn $C_{15}H_{24}N_2$. Bei der Destillation mit Zinkstaub, im Vakuum, entstehen Methyläthylamin, Pyridin, α -Pikolin, 2,3,6-Trimethylpyridin und eine Base $C_{10}H_8N_2$ (AHRENS, *B.* 26, 3040). Von Sn und HCl wird Sparteïn zu Hydrosparteïn $C_{15}H_{28}N_2$ reducirt. Beim Glühen mit Kalk entstehen C_2H_4 , C_2H_6 und p-Pikolin $CH_3 \cdot C_5H_4N$ (AHRENS, *B.* 21, 828). Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entstehen Pyridin, p-Pikolin, C_2H_4 , C_3H_6 , NH_3 , HCN u. a. (AHRENS). Reagirt stark alkalisch. Wirkt stark narkotisch. — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$. Glänzende, rhombische Prismen, fast unlöslich in Wasser und Alkohol (S.). — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Krystallisirt, aus Salzsäure, in rhombischen Prismen (S.). — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (S., M.). — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot HJ$. Glänzende Tafeln (BAMBERGER). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HJ \cdot ZnJ_2$. Feine Nadeln (M.). — Superjodid $C_{15}H_{26}N_2J_3$ oder $C_{15}H_{26}N_2 \cdot HJ \cdot J_2$ (?). Wird durch Fällen einer ätherischen Sparteïnlösung mit ätherischer Jodlösung erhalten (BERNHEIMER, *G.* 13, 452). — Grüne Nadeln (aus kochendem Alkohol). Unlöslich in Wasser, Aether und in kaltem Alkohol. — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot H_2SO_4$. Glasglänzende Säulen; sehr leicht löslich in Wasser (BAMBERGER). — Pikrat $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3O$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus kochendem Alkohol). Wenig löslich in kochendem Wasser und Alkohol (S.).

Jodmethylat $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J$ (BAMBERGER, *A.* 235, 375). Glasglänzende, trimetrische (LEPPLER, *A.* 235, 375) Tafeln (aus kaltem Holzgeist).

Jodäthylat $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_2H_5J$. *B.* Durch Stehen von Sparteïn mit C_2H_5J (BAMBERGER, *A.* 235, 374). — Glasglänzende, dicke Prismen (aus Wasser). Außerst löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Natronlauge.

Verbindung $C_{17}H_{32}N_2J_2 = C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_2H_5J \cdot HJ$. *B.* Entsteht, neben Sparteïnhydrojodid, beim Erhitzen von Sparteïn mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (MILLS, *A.* 125, 175; BAMBERGER, *A.* 235, 371). — Glänzende Prismen (aus kaltem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Natronlauge zersetzt, unter Abscheidung von Sparteïn und anderen Körpern. Silberoxyd scheidet eine stark kaustische Base ab, welche mit C_2H_5J Diäthylsparteïn (?) liefert. — $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4$. HalbkrySTALLINISCHER Niederschlag, löslich in Wasser und Alkohol.

Hydrosparteïn $C_{15}H_{28}N_2 = CH_3 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle \cdot CH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH \end{array} \right\rangle \cdot N \cdot CH_3$ (?).

B. Beim Erwärmen von Sparteïn mit Sn und HCl (AHRENS, *B.* 20, 2218). — Dickflüssig. Siedep.: 281—284°. Giebt ein öliges Nitrosoderivat. — $C_{15}H_{28}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Krystalle. Schwärzt sich gegen 239°. — Das $HgCl_2$ -Doppelsalz schmilzt nicht bei 250°. — Das Golddoppelsalz zersetzt sich bei 175° unter Gasentwicklung. — Das Pikrat krystallisirt in Nadeln, die bei 123—125° schmelzen. — Das Sulfat ist ein Syrup.

Oxydsparteïn $C_{15}H_{24}N_2O$. *B.* Durch Oxydation von Sparteïn (AHRENS, *B.* 24, 1095). — Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 250° oder beim Erwärmen mit rauchender HNO_3 , nicht verändert. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 150° entsteht eine Base $C_{15}H_{22}N_2$. H_2O_2 erzeugt zunächst eine Base $C_{15}H_{24}N_2O_2$, dann Trioxydsparteïn, die Säuren $C_{15}H_{24}N_2O_4$, $C_{15}H_{16}NO_2$ und die Verbindung $C_2H_5NO_3$ (deren Pikrat $C_2H_5NO_3 \cdot C_6H_5N_3O_7$ bei 227 bis 228° schmilzt) (AN., *B.* 30, 197). — Salze: AHRENS, *B.* 25, 3607. — $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl + 4H_2O$. Große Krystalle; krystallisirt auch (aus heißem Wasser) mit 1 Mol. H_2O in feinen Nadeln, die oberhalb 230° schmelzen. — Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 57—58°. — $(C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$. Rubinrothe, glänzende Krystalle.

Schmilzt, unter Schäumen, bei 209°. — $C_{15}H_{24}N_2O \cdot 2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 221—223°. — $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$. Fettglänzende Nadeln oder Blättchen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 163°. — $C_{15}H_{24}N_2O.HBr + 2\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Krystallisiert auch mit $3\frac{1}{2}H_2O$. — $C_{15}H_{24}N_2O.HJ + H_2O$. Nadeln. — $C_{15}H_{24}N_2O.HNO_3 + H_2O$. Große Tafeln. Schmelzp.: 207°. — Das Pikrat schmilzt bei 176—178°.

Jodmethylat $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$. Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 191—193° (AHRENS, B. 25, 3608). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3Cl$. Lange Nadeln. — $C_{15}H_{24}N_2O \cdot 2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Rubinrothe Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 228—229°.

Base $C_{15}H_{22}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxysparteïn mit $POCl_3$ auf 150° (AHRENS, B. 25, 3609). — Oel. — $C_{15}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 160—161°.

Base $C_{15}H_{24}N_2O_2$. *B.* Aus Oxysparteïnhydrochlorid und verd. Wasserstoffsperoxyd (AHRENS, B. 26, 3035). — Nadeln (aus Aether). — $C_{15}H_{24}N_2O_2.HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $C_{15}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. — $(C_{15}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Orange-farbene Blättchen oder Nadeln. Schmilzt, unter Schäumen, bei 236°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{15}H_{24}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 194°. — $C_{15}H_{24}N_2O_2.HBr + 4H_2O$. Krystalle.

Base $C_{15}H_{26}N_2O$. *B.* Beim Kochen von Sparteïn mit Ag_2O oder HgO und Wasser (AHRENS, B. 26, 3036). — Oel. Bräunt sich schnell an der Luft. — $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl.PtCl_4$ (bei 108°). Undeutliche Krystalle. — $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Mikroskopische Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175°. — $C_{15}H_{26}N_2O.HJ$. Fettglänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 211°.

Base $C_{15}H_{26}N_2O$. *B.* Beim Kochen von Sparteïn mit PbO_2 und Wasser (AHRENS, B. 26, 3037). — Harz. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl.PtCl_4$. Kleine Krystalle. Zersetzt sich bei 256°. Außerst schwer löslich in HCl-haltigem Wasser. — $C_{15}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Krystallpulver. Schmilzt bei 178—180°, unter Zersetzung.

Dehydrosparteïn $C_{15}H_{24}N_2$. *B.* Beim Stehen, unter zeitweiligem Umschütteln, von Sparteïn mit konc. Chlorkalklösung (AHRENS, B. 26, 3037). Bei 5stündigem Erhitzen auf 200° von Dioxysparteïn mit konc. HCl (AHRENS, B. 30, 196). — Oel. Siedet, fast unzersetz, bei 314—316°. — $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. GroÙe, salmiakähnliche Krystalle. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisiert auch mit $3\frac{1}{2}H_2O$. — $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Blätter. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl.AuCl_3$. Schwer lösliche, gelbe Nadelchen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 168°. — $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HBr + H_2O$. — $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HJ + H_2O$. Große Krystalle. Schmelzp.: 258°. Leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat schmilzt bei 200—202°.

Base $C_{10}H_8N_2$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Destillation von 1 Thl. Sparteïnsulfat mit 6 Thln. Zinkstaub und 1 Thl. ZnO bei 16—20 mm (AHRENS, B. 26, 3039). — Krystalle. Schmelzp.: 99—101°. — $C_{10}H_8N_2.HCl.AuCl_3$. Nadelchen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 190°.

Dioxysparteïn $C_{15}H_{26}N_2O_2$. *B.* Beim Auflösen von Sparteïn in Wasserstoffsperoxyd (AHRENS, B. 20, 2220). Man dunstet die Lösung bei niedriger Temperatur ein, extrahiert den Rückstand mit Alkohol und neutralisiert die alkoholische Lösung mit HBr. Die konc. wässrige Lösung des erhaltenen Hydrobromids schüttelt man mit $CHCl_3$, fügt darauf konc. kohlenstofffreie Natronlauge hinzu und versetzt die abgchobene $CHCl_3$ -Lösung mit Aether, so lange noch eine Ausscheidung von Dioxysparteïn erfolgt (AHRENS, B. 25, 3610). — Prismen (aus $CHCl_3 + Aether$). Schmilzt bei 128—129° unter Bräunung. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether. Reagirt stark alkalisch. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200° entsteht Dehydrosparteïn $C_{15}H_{24}N_2$. — $C_{15}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HCl.HgCl_2$. Lange Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 193°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HCl.PtCl_4$. Kugelförmige, kleine Krystalle. Zersetzt sich völlig bei 245°. — $C_{15}H_{26}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 143—146°. — $C_{15}H_{26}N_2O_2.HBr$. Schmelzpunkt: 146—147°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{26}N_2O_2.HJ$. Große Krystalle. Schmilzt, unter Bräunung, bei 137°. — Das Pikrat bildet Warzen, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen.

Trioxysparteïn $C_{15}H_{24}N_2O_3$. *B.* Beim Behandeln von Oxysparteïn mit H_2O_2 (AHRENS, B. 25, 3611). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{24}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. — Glänzende, orangefarbene Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich

oberhalb 200°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{16}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Lange Spielfe. Schmilzt, sehr langsam erhitzt, bei 136–137°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Säure $C_{10}H_{16}NO_2 + 3H_2O$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei dreimonatlichem Stehen von 10 g Oxysparteïn mit 850 g Wasserstoffsuperoxydlösung (von 3%) (AHRENS, *B.* 30, 198). — GroÙe Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 287–289°. Löslich in $CHCl_3$. — $C_{10}H_{16}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Schmelzp.: 194°.

Base $C_{14}H_{24}N_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 200° von 1 Thl. Sparteïn mit 7 bis 8 Thln. Jodwasserstoffsäure (von 57%) (AHRENS, *B.* 21, 826). — Flüssig. Siedep.: 276°. Liefert ein Nitrosoderivat. — Das Platindoppelsalz schwärzt sich bei 230°. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 157°.

89. Spermin C_2H_5N (?). *V.* An Phosphorsäure gebunden im menschlichen Sperma; im Kalbsherz, in der Kalbsleber und in Stierhoden. Findet sich zuweilen an der Oberfläche, unter Alkohol aufbewahrter, pathologisch-anatomischer Präparate (SCHREINER, *A.* 194, 68). — *D.* des Phosphates. Frisches Menschensperma wird mit Alkohol gekocht, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, bei 100° getrocknet und hierauf mit ammoniakhaltigem Wasser ausgezogen. Die ammoniakalische Lösung hinterläßt beim Verdunsten das Phosphat. Dasselbe wird mit Baryt zerlegt. — Krystallisirt aus Alkohol in wavelitförmigen Krystallen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Zieht an der Luft Kohlensäure und Wasser an. Die wässrige Lösung der Base wird durch Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure gefällt. — $C_2H_5N \cdot HCl$. Prismen. Aeußerst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_2H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Das trockne Salz löst sich unvollständig in Wasser. — $(C_2H_5N)_2 \cdot H_3PO_4 + 3H_2O$. Prismen und Pyramiden. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren, kaustischen und kohlen-sauren Alkalien. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170°.

PÖHL (*B.* 24, 359) ertheilt dem Spermin die Formel $C_{10}H_{26}N_4$ und den Salzen: $C_{10}H_{26}N_4 \cdot 4HCl \cdot 2PtCl_4$. — $C_{10}H_{26}N_4 \cdot 4HCl \cdot 4AuCl_3$.

90. Stachydrin $C_7H_{13}NO_2 + H_2O = N(CH_3)_2 \cdot C_4H_6 \cdot CO_2H + H_2O$. *D.* In den Saft der Wurzelknollen von *Stachys tuberosa* (PLANTA, SCHULZE, *B.* 26, 939). In den Blättern von *Citrus vulgaris* (JAHNS, *B.* 29, 2065). Man zieht die Blätter durch heißes Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleiessig, entfernt, aus der filtrirten Lösung, das überschüssige Blei durch Natriumphosphat, säuert dann mit verd. H_2SO_4 an und fällt das Stachydrin durch Kalium-Wismuthjodid. — Zerfielsliche Krystalle. Die wasserfreie Base schmilzt bei 210°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in kaltem $CHCl_3$ und Aether. Beim Erhitzen mit festem Kali entweicht Dimethylamin. — $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Trimetrische (HAUSUOFER, *B.* 26, 941), orangerothe Prismen (aus Wasser). — $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. HCl).

Methylester $C_8H_{15}NO_2 = C_7H_{12}NO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Stachydrin mit Holzgeist und Salzsäuregas (JAHNS, *B.* 29, 2067). — Unbeständig; die wässrige Lösung zerfällt, schon beim Stehen, in Stachydrin und $CH_3 \cdot OIl$. — $C_8H_{15}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (bei 65°). Niederschlag, glänzende Blättchen (aus verd. HCl). Schmelzp.: 85°.

91. Alkaloïde der Strychnosarten.

1. Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 = N : C_{20}H_{22}O \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown CO \end{matrix}$. *V.* In den Krähenaugen (Brechnüssen, den Samen der Früchte von *Strychnos nux vomica*) (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahresh.* 1, 95; 8, 371). In *Upas Ticuté*, dem Extrakte von *Strychnos Ticuté* (dient den Eingeborenen der Inseln im ostindischen Archipel als Pfeilgift) (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahresh.* 5, 237). In den Ignatiusbohnen (den Samen von *Strychnos Ignatii*). Im *Lignum colubrinum* (BERDENIS, *J.* 1866, 710). — *D.* Die Krähenaugen werden mit wässrigem Alkohol ausgekocht, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Bleizucker gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird durch H_2S entbleit, dann mit Magnesia vermischt und stehen gelassen. Den Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und erhält zunächst Krystalle von Strychnin, während Brucin gelöst bleibt. Zur Reinigung wird das Strychnin an Salpetersäure gebunden (WITTSTEIN). — Man zieht die Krähenaugen mit $\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure aus, concentrirt den Auszug stark, vermischt ihn mit dem 6fachen Volumen Alkohol und etwas Bleizucker, destillirt aus dem Filtrate den Alkohol ab und fällt

Strychnin und Brucin durch Magnesia oder Kalk. — Die Ignatiusbohnen sind viel reicher an Strychnin als die Krähenaugen. — Rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 516; KENNOROT, *J.* 1855, 567). Schmelzp.: 268°; siedet unzersetzt bei 270° bei 5 mm (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 858). Spec. Gew. = 1,359 bei 18° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Linksdrehend; dreht, in Fuselöl gelöst, zweimal so stark als in der Lösung in Alkohol oder CHCl_3 (HOORWEG, *A.* 166, 76). Das spezifische Drehungsvermögen beträgt in den neutralen Salzen etwa -36° (TYKOCINER, *R.* 1, 146). Löslich in etwa 7000 Thln. kalten Wassers. Es lösen 100 Thl. Benzol 0,607 Thle.; 100 Thl. Alkohol (von 95%) 0,936 Thle.; 100 Thl. Aether 0,08 Thle.; 100 Thl. Fuselöl 0,55 Thle. krystallisirten Strychnins (DRAGENDORFF, *J.* 1865, 739). Wasser löst bei 14,5° 0,025%; absoluter Alkohol bei 8,25° 0,302%, bei 56° $-0,975\%$ und bei 78° $-1,846\%$; Isoamylalkohol bei 11,75° $-0,525\%$ und bei 98,5° $-4,262\%$ (CRESPER, *G.* 13, 175). Bei der trockenen Destillation des Strychnins entweichen Wasserstoff, NH_3 , C_2H_4 , C_2H_2 und wenig Carbazol (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 614). Beim Erhitzen von 1 Thl. Strychnin mit 10 Thln. Zinkstaub bis zur Schmelzhitze des Bleies entstehen Wasserstoff und eine Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Erhitzt man das Gemenge bis zur Rothgluth, so werden, statt dieser Verbindung, Wasserstoff, NH_3 , C_2H_4 , C_2H_2 und Carbazol erhalten (LÖBISCH, SCHOOP). Beim Destilliren von Strychnin über KOH wird Indol gebildet (GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1977). Beim Glühen von salzsaurem Strychnin mit Kalk entstehen: NH_3 , Aethylamin, C_2H_4 , β -Pikolin $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, Skatol und andere Basen (STÖHR, *B.* 20, 810, 1108, 2729; *J. pr.* [2] 42, 405). Beim Erhitzen von Strychnin mit Natronkalk entstehen Carbazol $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$, Skatol und β -Methylpyridin (LÖBISCH, MALFATTI, *M.* 9, 626). PCl_5 erzeugt β -Trichlorstrychnin. Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung wird die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 ausgetrieben (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Daneben werden CO_2 , Oxalsäure und eine krystallisirte Säure (Schmelzp.: 194 bis 195°) gebildet (HOOGWERFF, DORR, *R.* 2, 179). Bei der Oxydation von salzsaurem Strychnin mit KMnO_4 entsteht amorphe Strychninsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_8 + \text{H}_2\text{O}$ (?) (HARRIOT, *J.* 1883, 1340; FLUGGE, *R.* 2, 270). Mit salpetriger Säure entstehen Tetroxy- und Pentoxystrychnin. Beim Kochen von Strychnin mit Salpetersäure entweicht 1 Mol. CO_2 , und es entsteht Kastrostrychnin; beim Kochen einer alkoholischen Strychninlösung mit HNO_3 wird Dinitrostrychnin gebildet. Beim Kochen mit starker Salpetersäure entstehen Pikrinsäure (SHENSTONE, *Soc.* 47, 142) und eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_8$. Liefert, mit CrO_3 und H_2SO_4 , dieselbe Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4$, welche auch bei der Oxydation von Brucin entsteht (HANSSEN, *B.* 18, 1917). Kocht man Strychnin längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine krystallisirte Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_{15}$ (?), die oberhalb 300° unter Zersetzung, schmilzt und rothe, amorphe Salze liefert (R. SCHIFF, *J.* 1878, 910). Chlor und Brom wirken auf Strychnin substituierend. Beim Erhitzen von Strychnin mit Barytwasser auf 135 bis 140° entsteht Dihydrostrychnin $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. Beim Kochen mit HJ und Phosphor entsteht Desoxystrychnin $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$. Bei der Destillation mit Zinkstaub werden flüssige Basen erhalten: 1. γ -Lutidin $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$, Siedep.: 185°; 2. Siedep.: 240–250°; 3. Siedep.: 292° (SICHLONE, MAGNANINI, *G.* 12, 444). — Strychnin schmeckt sehr bitter. Starkes Gift. — Die Salze werden, aus der wässrigen Lösung, durch Säuren gefällt.

Reaktionen. Strychnin wird mit Vitriolöl übergossen, 1 Tropfen Salpetersäure hinzugegeben und dann ein Körnchen Bleisuperoxyd. Es entsteht eine blaue Färbung, die bald violett, roth und schließlichs gelb wird (MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 24, 400). Statt des Bleisuperoxyds wendet man besser rothes Blutlaugensalz (DAVY, *A.* 88, 402) oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ an (ORRO, *A.* 60, 273). Bei Gegenwart von organischen Substanzen (Chinin, Morphin und besonders von Zucker) bleibt die Reaktion mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 entweder ganz aus oder wird doch sehr geschwächt (BRIEGER, *J.* 1850, 617), wenn man nicht die Substanz zuerst mit Vitriolöl befeuchtet und dann das Kaliumdichromat zufügt (VOGEL, *J.* 1853, 686). Zum Nachweise des Strychnins benutzt man am besten ein frisch bereitetes, erkaltetes Gemisch aus 0,01 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 5 ccm H_2O und 8,15 ccm H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,84) (FLÜCKIGER, *Fr.* 28, 102). Enthält das Strychnin 10 mal mehr Brucin beigemischt, so bleibt die charakteristische Strychninreaktion aus. Man wäscht dann das feste Alkalöidengemisch auf dem Filter mit Chlorwasser, so lange dieses noch eine Röthung bewirkt. Hierdurch wird alles Brucin entfernt, und es bleibt nur Strychnin auf dem Filter. — Weit empfindlicher als $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist Ceroxyduloxyd (SONNENSCHNEN, *Fr.* 9, 495). Dasselbe giebt mit Strychnin und Vitriolöl eine viel länger andauernde Blaufärbung, die erst nach einigen Minuten violett und dann dauernd fast kirschroth wird. Für den mikrochemischen Nachweis von Strychnin eignet sich eine frisch bereitete, gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ceroyd in Schwefelsäure, welche durch Strychnin vorübergehend violettblau gefärbt wird (LINDT, *Privatmittheilung*). [Die zu untersuchenden Pflanzentheile sind zunächst mit Lignoïn (Siedep.: 45°) und dann mit absolutem Alkohol auszukochen.] — Ebenso soll eine Lösung von 1 Thl. KMnO_4 in 2000 Thln. Schwefelsäure ein sehr empfindliches Gemisch sein (WENZEL, *Fr.* 10, 226).

Dasselbe ist aber nur bei reinem Strychnin verwendbar (SEGDWICK, *Fr.* 20, 421). — Beim Uebergießen von Strychnin mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 Thl. vanadinsaurem Ammoniak in 1000 Thln. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ entsteht eine blaue Färbung, die allmählich zinnberroth wird. Setzt man nun etwas Kalilauge hinzu, so wird die Lösung dauernd rosa- bis purpurroth. Diese empfindliche Reaktion gelingt auch in Gegenwart anderer Alkalöide (MANDELIN, *Fr.* 23, 240). — Nachweis von Strychnin in gerichtlich-chemischen Analysen: OTTO, *J.* 1856, 755; RODGERS, GIRDWOOD, *J.* 1857, 603; J. ERDMANN, *A.* 122, 360; JANSSENS, *Fr.* 4, 48. Nachweis von Strychnin in thierischen Stoffen: CLOETTA, *Z.* 1866, 318. Für den Nachweis von Strychnin (im Bier u. s. w.) ist die Thatsache von grossem Werthe, dass man das freie Strychnin aus seinen Lösungen durch Thierkohle entziehen kann (HOFMANN, GRAHAM, *A.* 83, 39).

Trennung des Strychnins von Morphin: NEUBAUER, *Fr.* 9, 240.

Bestimmung von Strychnin und Brucin (in Krähenaugen u. s. w.): DRAGEN-DORFF, *Z.* 1866, 27; KELLER, *Fr.* 33, 491.

Quantitative Trennung von Strychnin und Brucin: GEROCK, *Fr.* 29, 209; KELLER, *Fr.* 33, 493.

Salze: NICHOLSON, ABEL, *A.* 71, 84. $St = C_{21}H_{22}N_2O_2$. — $St \cdot 4HCl + 2H_2O$. Lange, rhombische Säulen (ELDERHORST, *A.* 74, 77). — $St \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Trimetrische (HAUSHOFER, *J. pr.* [2] 42, 403) Nadeln (REGNAULT, *A.* 26, 17). Reagirt neutral (N., A.). Wird, aus der wässrigen Lösung, durch HCl gefällt (HANRIOT, BLAREZ, *J.* 1883, 1340). — $(St \cdot HCl)_2 \cdot ZnCl_2$. Quadratische Tafeln; krystallisirt, auch mit $1H_2O$, in glasglänzenden Prismen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 599). — $St \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Krystalle; schwer löslich in Wasser; leicht in Alkohol. — $St \cdot HgCl_2$. Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $St \cdot HCl \cdot 2Hg(CN)_2$. Glänzende Tafeln (BRANDIS, *A.* 66, 268). — $(St \cdot HCl)_2 \cdot PdCl_2$. Dunkelbraune Nadeln. — $(St \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelblichweisser Niederschlag, fast unlöslich in Wasser Scheidet sich, aus der Lösung in heissem, verdünntem Alkohol, in mussiggoldglänzenden Krystallen ab. Hält $1\frac{1}{2}$ oder $1H_2O$ (SCHMIDT, *A.* 180, 295). Spec. Gew. = 1,779 bei $13,5^\circ$ (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $St \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. Löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in hellorangefarbenen Krystallen. — $St \cdot HClO_4 + H_2O$. Kleine, rhombische Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser (BOEDEKER, *A.* 71, 62). — $St \cdot HBr + H_2O$. Nadeln (STÖHR, *J. pr.* [2] 42, 403). — $St \cdot HJ + H_2O$ (STÖHR). Niederschlag; sehr wenig löslich in Wasser. — $St \cdot HJ \cdot J_2$. *Röthlichbraune Prismen (aus Alkohol) (TILDEN, *J.* 1865, 454). Rhombische Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 156). Löslich in 14 000 Thln. Wasser bei 15° , ziemlich leicht in heissem Alkohol (JÖRGENSEN, *J.* 1867, 526). — $St \cdot HJ \cdot HgJ_2$. Hellgelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser (JÖRGENSEN). — $St \cdot HNO_3$. Nadeln.

$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 \cdot H_2S_6$. *B.* Beim Vermischen einer alkoholischen Strychninlösung mit einer alkoholischen Lösung von Mehrfachschwefelammonium (HOFMANN, *B.* 1, 81; 10, 1087); beim Stehenlassen einer mit H_2S gesättigten alkoholischen Strychninlösung (E. SCHMIDT, *A.* 180, 288). — Orangerothe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2 . Scheidet, beim Uebergießen mit concentrirter Salzsäure, flüssigen Schwefelwasserstoff H_2S_2 (?) aus. — $St_2 \cdot H_2S_2O_3 + 3H_2O$. Grosse, rhombische Tafeln. Löslich in 114 Thln. kalten Wassers. Verliert bei 100° $2H_2O$ (How, *J.* 1855, 571). — $St_2 \cdot H_2S_2O_6 + 2H_2O$ (DEREGIBUS, *J.* 1886, 1705). — $St_2 \cdot H_2SO_4$. Grosse, vierseitige Prismen (N., A.). Krystallisirt mit $6H_2O$ in Quadratoktaëdern (RAMMELBERG, *B.* 14, 1232; vgl. *J.* 1857, 415; DESCLOIZEAUX). Scheidet sich, aus heissen Lösungen, mit $5H_2O$ in langen, dünnen, monoklinen Prismen ab (RAMMELBERG; DESCLOIZEAUX; SCHABUS, *J.* 1854, 516). — $St_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln (RAMMELBERG). Wird, aus der wässrigen Lösung durch H_2SO_4 , ausgefällt (HANRIOT, BLAREZ, *J.* 1883, 1340). — $St_2 \cdot H_2SO_4 + 2HgCl_2$. — Sek.-Hexylschwefelsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot SO_3H$. Täfelchen. Leicht löslich in Wasser (KRÜGER, *B.* 26, 1204). — $St_2 \cdot H_2SeO_4 + 5H_2O$. Monokline Prismen (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 49). Krystallisirt auch mit $6H_2O$ in Tafeln (W.). — $St_2 \cdot H_2CrO_4$ (bei 100°). Orange gelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Löslich bei 18° in 469 Thln. Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (DITZLER, *J.* 1886, 1739). — $St_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Löslich in 1815 Thln. Wasser (bei 18°) (DITZLER).

$St \cdot H_3PO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln, löslich in 5—6 Thln. Wasser (ANDERSON, *A.* 66, 56). — $St_2 \cdot H_3PO_4 + 9H_2O$. Grosse, rektanguläre Tafeln (ANDERSON). — $St_2 \cdot As_2O_3$. Mattweiße Würfel (aus absolutem Alkohol). Löslich in 35 Thln. kalten und in 10 Thln. siedenden Wassers (CERESOLI, *Z.* 1865, 538).

1-Dioxystearinsäures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_{18}H_{36}O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Aus einer alkoholischen Lösung des Salzes der i-Dioxystearinsäure scheidet sich zunächst das weniger alkoholische Salz der l-Säure aus (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 1053). Perlmutterglänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $128 - 130^\circ$.

Oxalat ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) $_2 \cdot C_2H_2O_4$. Wasserfrei (N., A.). Hält $4\frac{1}{2}H_2O$ (EDLERHORST, A. 74, 83). — Dioxalat $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$. — Succinat ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) $_2 \cdot C_4H_6O_4 + 6\frac{1}{2}H_2O$ (CRESPER, G. 13, 176). — Pyrotartrat ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) $_2 \cdot C_6H_8O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (CRESPER). — d-Pyroweinsäures Strychnin schmilzt bei 186° (LADENBURG, B. 28, 1170). — Malat ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) $_2 \cdot C_4H_6O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (CRESPER). — Neutrales l-methylätheräpfelsaures Strychnin (PURDIE, WILLIAMSON, Soc. 67, 964). Nadeln und Prismen. Hält $7H_2O$. In Wasser weniger löslich als das d-Salz. Für die wässrige Lösung ($c = 3,7$) ist $[\alpha]_D = -29,68^\circ$. — Neutrales äthylätheräpfelsaures Strychnin (P., W., Soc. 67, 965). — d-Salz. Tafeln. Hält $6H_2O$. Weniger löslich als das l-Salz. Für die wässrige Lösung ($c = 2,13$) ist $[\alpha]_D = -22,33^\circ$. — l-Salz. Hält $4H_2O$. Für die wässrige Lösung ($c = 1,25$) ist $[\alpha]_D = -33,95^\circ$. — Neutrales d-propylätheräpfelsaures Strychnin. Tafeln. 100 cem der wässrigen Lösung halten 2 g Salz (P., W.). — Tartrat ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) $_2 \cdot C_4H_6O_6$. Wasserfrei (N., A.). Hält $4H_2O$ (ARPPE, J. 1851, 471); hält $7H_2O$ (PASTEUR, J. 1853, 421). — Ditartrat $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Etwas schwerer löslich als das neutrale Salz (ARPPE). Bleibt in absolutem Alkohol klar, während das ebenso zusammengesetzte Salz der Linksweinsäure darin undurchsichtig wird (PASTEUR). — $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_4H_5(SbO)O_6$. D. Durch Kochen von Brechweinstein mit Strychnin (STENHOUSE, A. 129, 25). — Nadeln. — Citrat ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) $_2 \cdot C_6H_8O_7 + 2$ oder $4H_2O$. Löslich bei 15° in 45,5 Thln. Wasser (FISCHEDICK, J. 1886, 1740). — Schleimsaures Strychnin $2C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_6H_{10}O_6$. Lange Nadeln (RUHEMANN, DUFTON, Soc. 59, 754). — $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot Hg(CN)_2$. Kleine Prismen. — $(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCN)_4 \cdot Fe(CN)_6 + 8H_2O$. Blassgelbe, rechtwinklige, vierseitige Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (BRANDIS, A. 66, 257). — $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCN \cdot Fe(CN)_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag (BRANDIS). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCN)_3 \cdot Fe(CN)_6 + 6H_2O$. Kleine, goldgelbe Säulen (BRANDIS). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCN)_4 \cdot Co(CN)_6 + 4H_2O$ (LEE, J. 1871, 309). — $Ni_3(CN)_{12} \cdot (C_{21}H_{22}N_2O_2)_6 \cdot H_6 + 8H_2O$ (LEE). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HCN)_5 \cdot Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (SCHWARZENBACH, J. 1859, 394). — Cyanurat $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_3N_3O_3 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 295° (CLAUS, PUTENSEN, J. pr. [2] 38, 229). Etwas löslich in kochendem Wasser. — Semicyanurat ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) $_2 \cdot C_3H_3N_3O_3 + H_2O$. Kleine Säulen. Schmilzt unter Zersetzung bei 287° (CL., P.). Ziemlich löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot CNSH$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser (DOLLFUS, A. 65, 221). — $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HSCN \cdot Cr(NH_3)_2(SCN)_3$ (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 45, 366). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rote Krystalle, erhalten durch Verdunsten der Lösung von Strychninplatinchlorid in KCNS (CLARKE, OWENS, Am. 3, 351). — d-3-Phenyl-2,3-dichlorpropionsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_6H_5Cl_2O_2$ (LIEBERMANN, FINKENBEINER, B. 26, 833). Krystalle. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — i-Phenyl-2,3-dibrompropionsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_6H_5Br_2O_2$. D.: LIEBERMANN, B. 26, 246. — d-Phenyl-2,3-dibrompropionsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_6H_5Br_2O_2$. Krystalle; sehr schwer löslich in Alkohol (LIEBERMANN, HARTMANN, B. 26, 829). — Dibromgallussaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_7H_7Br_2O_5$. Niederschlag, schmilzt bei 190° unter Zersetzung (BIÉTRIX, Bl. [3] 7, 417). — Dihydrophthalsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_8H_7O_4$ (PROOST, B. 27, 3185). — Phenyltrioxybuttersaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_{10}H_{15}O_5 + H_2O$. Mikroskopische Prismen und Blättchen (KOPISCH, B. 27, 3109). — Isocarbo-pyrotitarsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_8H_8O_6$. Nadeln. Schmelzpt.: $227 - 228^\circ$ (KNORR, HABER, B. 27, 1161).

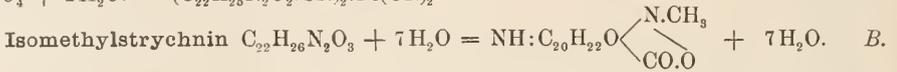
Verbindung mit Jodoform $3C_{21}H_{22}N_2O_2 + CHJ_3$. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Ziemlich unbeständig (L'EXTRAIT, J. 1881, 961).

Alloxanstrychnindsulfat $C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4 + H_2O$. Kleine Prismen (PELLIZZARI, A. 248, 150).

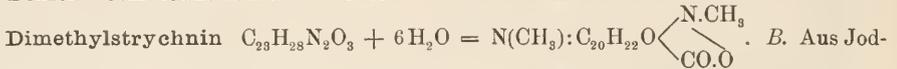
Methylstrychnin $NH \cdot C_{20}H_{22}O \begin{cases} N \cdot CH_3 \\ CO \cdot O \end{cases} + 4H_2O$. B. Das Strychninjodmethylat ent-

steht beim Erhitzen von Strychnin mit überschüssigem Methyljodid (STALLSCHMIDT, J. 1859, 395). — Die freie Base $C_{22}H_{26}N_2O_3$, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, reagiert stark alkalisch, oxydirt sich an der Luft und wandelt sich, beim Stehen, in neutral reagierendes Methylstrychnin um (TAFEL, B. 23, 2732). Die Base $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_3 \cdot OH$ bildet mit $K_2Cr_2O_7$ (oder PbO_2) und H_2SO_4 eine braune, in Wasser mit rother Farbe lösliche Masse. Diese entsteht auch beim Erwärmen von Jodmethylstrychninsäure (siehe S. 942) mit Ag_2O (und Wasser) (TAFEL, A. 264, 62). Methylstrychnin bildet rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol. Schmeckt nicht bitter. Methylstrychnin verbindet sich mit kalter Jodwasserstoffsäure zu Jodmethylstrychninsäure; beim Erwärmen mit HJ entsteht aber Strychninjodmethylat. Es giebt dieselben Farbenreaktionen wie Strychninsäure. Bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 10 g Methylstrychnin mit der Lösung von 3 g Natrium in 75 g absol. Alkohol (Verjagen des Alkohols und Fällen des Rückstandes mit verd. Essigsäure) entsteht ein Körper $C_{24}H_{30}N_2O_3$, der (aus Alkohol)

in Nadelchen krystallisirt, bei 158° schmilzt, sich nicht in Wasser, aber in 15—20 Thln. siedendem Alkohol löst (T., A. 264, 64). Giftig (vgl. BROWN, FRASER, J. 1868, 757). — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl + 2H_2O$. Lange Prismen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl + 2\frac{1}{2}HgCl_2$. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl.AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Br$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.J + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen, löslich in 212 Thln. kalten Wassers. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.J.J_2$. Rothbraune, diamantglänzende Tafeln. Schwer löslich in kochendem Weingeist (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 3, 157). — $C_{22}H_{25}N_2O_2.NO_3$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2)_2.SO_4 + 5H_2O$. Blättchen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.HSO_4$. Blättchen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.H_2PO_4 + 2H_2O$. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2.CN)_2.Fe(CN)_2$.



Beim Erwärmen von 5,5 g Jodmethylisostrychninsäure (S. 943) mit 140 g Wasser und 1 g Ag_2O (TAFEL, A. 264, 81). Man dampft die filtrirte Lösung ein und wäscht das Ausgeschiedene mit wenig verd. Natronlauge. — Nadelchen (aus Wasser). Unlöslich in Aether und Benzol. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.



methylstrychninsäure und Ag_2O ; beim Erhitzen von Methylstrychninsäuremethylestermethylhydroxyd mit Wasser (TAFEL, A. 264, 66). — Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Nitrosoderivat. Das Hydrochlorid $C_{23}H_{27}(NO)N_2O_3.2HCl$ (bei 100°) fällt aus beim Eingießen von Isoamylnitrit in eine abgekühlte Lösung von Dimethylstrychnin in alkoholischer Salzsäure (TAFEL). Es ist äußerst löslich in Wasser.

Isodimethylstrychnin $C_{23}H_{28}N_2O_3 + 3H_2O$. B. Aus Jodmethylmethylisostrychninsäure und Ag_2O ; beim Erwärmen von Methylisostrychninsäuremethylestermethylhydroxyd mit Wasser (TAFEL, A. 264, 82). — Krystalle (aus Wasser). Verliert, im Vakuum, 1H₂O. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Giebt, mit HJ, Jodmethyl-Methylisostrychninsäure.

Aethylstrychnin $C_{21}H_{22}(C_2H_5)N_2O_2.OH + 2H_2O$ (How, A. 92, 338). B. Aus dem Jodür mit Ag_2O . — Kleine Prismen. Reagirt stark alkalisch. Zersetzt sich bei 100°. Giebt mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ dieselbe Reaktion wie Strychnin. — $(C_{23}H_{27}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.J$. D. Durch Erhitzen von Strychnin mit Aethyljodid und Weingeist auf 100°. — Nadeln (aus siedendem Wasser). Löslich bei 15° in 170 Thln. und in 50—60 Thln. siedenden Wassers. Wird durch konzentrierte Kalilauge nicht verändert. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.J.J_2$. Gleich ganz dem Methylstrychninderivat (JÖRGENSEN). — $C_{23}H_{27}N_2O_2.NO_3$. Prismen. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.HCrO_4 + H_2O$. Goldgelbe Tafeln. — Carbonat $C_{23}H_{27}N_2O_2.HCO_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_5.CN$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 105° (CLAUS, MERCK, B. 16, 2748). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Entwickelt mit Säuren, selbst mit CO_2 , Blausäure. Wird durch Kalilauge erst bei höherer Temperatur zersetzt.

Isoamylstrychnin $C_{21}H_{22}(C_5H_{11})N_2O_2.OH$ (How, A. 92, 343). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.Cl + 4H_2O$. Dicke, schiefhombische Prismen. Wird nicht durch Kali zerlegt. — $C_{26}H_{33}N_2O_2.J.J_2$. Gleich dem Methylstrychninsalz (JÖRGENSEN). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.J.J_4$. Fast schwarze, glänzende Prismen und Nadeln. Ziemlich löslich in Weingeist (JÖRGENSEN). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.HCrO_4$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.

Strychnin und Aethylenbromid (MÉNÉTRIÈS, J. 1861, 542). Strychninbromäthylumbromid $C_{28}H_{26}N_2O_2.Br_2 = C_{21}H_{22}N_2O_2(C_2H_4.Br).Br$. B. Bei kurzem Erhitzen von Strychnin mit Aethylenbromid und Alkohol auf 100°. — Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist. Giebt, mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 , dieselbe Färbung wie Strychnin. Tauscht, beim Behandeln mit Silbersalzen, nur ein Bromatom aus. Durch Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminiert. Durch Behandeln des Sulfates mit Baryt erhält man die freie, nicht krystallisirbare Base $C_{21}H_{22}(C_2H_4.Br)N_2O_2.OH$. — $(C_{28}H_{26}BrN_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellorange gelber Niederschlag. — $C_{28}H_{26}BrN_2O_2.Cl.AuCl_3$ (bei 110°). Gelber Niederschlag (MEULENHOF, Privatmitth.). — $C_{28}H_{26}BrN_2O_2.NO_3$. Feine Nadeln. — $C_{28}H_{26}BrN_2O_2.HSO_4$.

Vinylstrychnin $C_{28}H_{26}N_2O_3 = C_{21}H_{22}(C_2H_3)N_2O_2.OH$. B. Beim Behandeln des Bromids $C_{21}H_{22}(C_2H_4.Br)N_2O_2.Br$ mit Silberoxyd (MÉNÉTRIÈS, J. 1861, 544). — Reagirt stark alkalisch. Chlogras, in die wässrige Lösung von Vinylstrychnin geleitet, fällt pulveriges Vinyltrichlorstrychnin $C_{28}H_{21}Cl_3N_2O$, das sich nicht in Wasser, aber leicht

in Alkohol und Aether löst. — Durch Abdampfen mit Salpetersäure liefert Vinylstrychnin einen orangerothen Körper $C_{23}H_{25}(NO_2)N_2O_2 \cdot HNO_3$ (?). — $(C_{23}H_{25}N_2O_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellorange gelber Niederschlag. — $C_{23}H_{25}N_2O_2 \cdot HCrO_4$. Gelber Niederschlag.

Aethoxylstrychnin $C_{23}H_{25}N_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O = OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (C_{21}H_{22}N_2O_3) \cdot OH + 2\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von (10 Thln.) Strychnin mit (2,4 Thln.) Chloräthylalkohol $OH \cdot C_2H_4 \cdot Cl$ und Weingeist auf 100° (MESSEL, *A.* 157, 7; MEULENHOF, *I.* 14, 232). — Die freie Base, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, bildet kleine Krystallbüschel. Leicht löslich in Wasser; reagirt stark alkalisch. — $C_{23}H_{27}N_2O_8 \cdot Cl + H_2O$. Seideglänzende Büschel. Schmilzt nicht bei 230° . Löst sich bei 16° in 38 Thln. Wasser, in 207 Thln. Alkohol (von 90°), in 328 Thln. absol. Alkohol (MLNHF). Für die wässrige Lösung ist $[\alpha]_D = 4,36^\circ$. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Strychnin. — $(C_{23}H_{27}N_2O_3 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{27}N_2O_3 \cdot Cl \cdot AuCl_3$ (bei 110°) (MLNHF). — $C_{23}H_{27}N_2O_3 \cdot Br$. — $C_{23}H_{27}N_2O_3 \cdot J$. Niederschlag. — $(C_{23}H_{27}N_2O_3)_2 \cdot SO_4 + 2H_2O$. Krystalle, in Wasser äußerst leicht löslich.

Benzylstrychnin. Das Chlorid $C_{21}H_{22}N_2O(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl) + H_2O$ entsteht beim Kochen von Strychnin mit Benzylehlorid und absolutem Alkohol (GARZAROLLI, *M.* 10, 1). Es krystallisirt aus Wasser in kurzen, dicken Prismen oder in kleinen, glänzenden Tafeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 262 – 263° unter totaler Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Sehr giftig. — Das freie **Benzylstrychnin** $C_{21}H_{22}N_2O \cdot C_6H_7(OH)$, aus dem Chlorid durch Ag_2O abgeschieden, bildet seideglänzende Blättchen. Beim Behandeln des Chlorides mit $KMnO_4$ entsteht viel Benzoesäure. — $(C_{21}H_{22}N_2O \cdot C_6H_7 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Fleischrother, amorpher Niederschlag. Schmelzpunkt.: 215 – 216° . — $C_{21}H_{22}N_2O \cdot C_6H_7 \cdot NO_3$. Glänzende, kleine Prismen oder Tafeln. Schmilzt bei 262 – 265° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich. — $(C_{21}H_{22}N_2O \cdot C_6H_7)_2 \cdot Cr_2O_7$. Orangerothe, mikroskopische Säulen. Sehr schwer löslich, selbst in siedendem Wasser. — Rhodanid $C_{21}H_{22}N_2O \cdot C_6H_7 \cdot (SCN)$. Nadeln. Schmelzpz.: 236 – 237° . Sehr schwer löslich in Wasser.

Diacetylstrychnin $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$ (?). *B.* Entsteht in kleiner Menge bei längerem Kochen von Strychnin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 655). — Amorph. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit HCl .

Nach LÖBISCH und SCHOOP (*M.* 6, 859) existirt weder ein Diacetylstrychnin, noch ein Benzoylstrychnin (s. u.).

Acetoxystrychnin $C_{23}H_{24}N_2O_4 = C_{21}H_{22}N_2O_2 \left\langle \begin{matrix} O \\ CH_2 \end{matrix} \right\rangle CO$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Chloressigsäure mit 3 Thln. Strychnin auf 180° (ROEMER, *Z.* 1871, 435). — Die freie Base, aus dem salzsauren Salz mit NH_3 abgeschieden, bildet Krystallbüschel. — $(C_{23}H_{25}N_2O_4 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Unlöslich in Wasser.

Benzoylstrychnin $C_{23}H_{26}N_2O_3 = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)N_2O_2$. *B.* Aus Strychnin und Benzoylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 353). — Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; unlöslich in Säuren.

Strychninacetylchlorid $C_{23}H_{25}N_2O_3 \cdot Cl = C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_3O \cdot Cl$. *B.* Aus Strychnin und Acetylchlorid (KONRAD, *J.* 1874, 876). — $(C_{23}H_{25}N_2O_3 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$.

Strychninchloraceton $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_3O \cdot Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 10 Thln. Strychnin mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Chloraceton und Alkohol auf 130 – 140° (KONRAD). — Krystallbüschel. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 6,5 Thele. Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Alkalien. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 die Strychninreaktion. — $(C_{21}H_{22}N_2O_3 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Ag_2SO_4 oder verdünnter Schwefelsäure das entsprechende Sulfat, welches, durch Behandeln mit überschüssiger Schwefelsäure, in Disulfat $C_{23}H_{27}N_2O_3 \cdot Cl \cdot HSO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ übergeht. Das Sulfat liefert mit Baryt:

Strychninoxyaceton $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_3O_2$, das krystallinisch ist.

Chlorstrychnin $C_{21}H_{21}ClN_2O_2$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von salzsaurem Strychnin (LAURENT, *A.* 69, 14). Man fällt die Lösung mit NH_3 und entzieht dem Niederschlage die gechlorten Strychnine durch Alkohol. Dieselben werden mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei nur Mono- und Di-chlorstrychnin in Lösung gehen. Man verdunstet die Lösung und erhält zunächst salzsaures Chlorstrychnin, das man behufs Reinigung in das Sulfat überführt (RICHER, BOUCHARDAT, *J.* 1880, 996). — Krystalle (aus 50procentigem Alkohol). Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und $HClO_3$. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = -104,6^\circ$, für die Lösung in verdünnten Säuren $= -38,75^\circ$. Liefert, mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 , eine purpurrothe, mit Salpeterschwefelsäure eine dunkelkirschrothe Färbung. Geht, bei einstündigem Kochen mit

alkoholischer Kalilauge, in Trihydrochlorstrychnin über, das sich mit Salpeterschwefelsäure violett färbt. — Chlorstrychnin verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze durch Wasser theilweise zersetzt. — Das Platindoppelsalz ist ein fast weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Chlorstrychnin besitzt dieselben toxischen Eigenschaften wie Strychnin. — $(C_{21}H_{21}ClN_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$. Krystallinisch.

Dichlorstrychnin $C_{21}H_{20}Cl_2N_2O_2$. *D.* Das salzsaure Salz findet sich in den Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Monochlorstrychnins (RICHER, BOUCHARDAT). — Feine Nadelchen (aus Alkohol). Löst sich in verdünnten Säuren, ohne Salze zu bilden. Liefert, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, Trihydrodichlorstrychnin.

Trichlorstrychnin $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2$. *a. α-Derivat. B.* Wird bei vollständiger Sättigung einer Lösung von salzsaurem Strychnin durch Chlorgas gefällt (RICHER, BOUCHARDAT). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Aether und $CHCl_3$, schwer in Alkohol, nicht in Wasser. Färbt sich mit Salpeterschwefelsäure purpurroth. Liefert, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, Trihydrotrichlorstrychnin. Verbindet sich nicht mit Säuren.

b. β-Derivat. B. Beim Kochen von salzsaurem Strychnin mit $(CHCl_3)$ und 4 bis 5 Thln. PCl_5 (STÖHR, *J. pr.* [2] 42, 412). — Mikrokrystallinisch. Leicht löslich in Alkohol. Gibt, mit $K_2Cr_2O_7$, sowie mit HNO_3 und H_2SO_4 , dieselben Reaktionen wie Strychnin. Kräftige Base. — $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2 \cdot HCl$. Glänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Unlöslich in absolutem Alkohol.

Bromstrychnin $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$. *a. α-Derivat. B.* Beim Eintragen von (2 At.) Bromwasser in eine Lösung von 1 Thl. salzsaurem Strychnin in 50—100 Thln. Wasser (SHENSTONE, *Soc.* 47, 140; BECKURTS, *B.* 18, 1236). — Trimetrische Tafeln (MIERS, *Soc.* 47, 144) (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (B.). Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. Liefert, beim Behandeln mit konc. Salpetersäure, Pikrinsäure. Gibt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine schnell verschwindende, hellbraune Färbung.

Salze: BECKURTS, *B.* 18, 1236. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HCl$. Trimetrische Krystalle. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HBr$. Rhombische Tafeln. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot Br_2$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, löslich in Alkohol. Verliert leicht Brom. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HNO_3$. Seideglänzende, schwerlösliche Nadeln. — $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$. Lange, glänzende Nadeln.

Jodmethylat $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot CH_3J$. Perlmutterglänzende Blättchen (BECKURTS, *B.* 18, 1236). Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn; leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwerer in Wasser. Die aus dem Jodmethylat, durch Ag_2O , abgeschiedene freie Base, krystallisirt mit $4H_2O$ in Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen und bei 265° verkohlen, ohne zu schmelzen.

b. β-Derivat. B. Bei allmählichem Eintragen von 10 g Brom, vertheilt in Vitriolöl, in die Lösung von 10 g Strychnin und 100 g Vitriolöl (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 855). Man lässt stehen, gießt die Schwefelsäureschicht in 500 ccm Wasser und neutralisirt die Lösung mit NH_3 . — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl giebt mit $K_2Cr_2O_7$ eine indigblaue Färbung. Beim Eintragen von Bromstrychninnitrat in Vitriolöl entsteht eine karminrothe Färbung. — $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Dibromstrychnin $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Strychninhydrobromid mit (3 Mol.) Bromwasser und erwärmt den gebildeten Niederschlag gelinde (BECKURTS, *B.* 18, 1237). — Rhombische Krystalle (aus kaltem Alkohol). Zersetzt sich bei 250° . Leicht löslich in verdünntem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Wasser. Gibt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 keine Färbung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und eine Base $C_{21}H_{19}BrN_2O_2$ (?). — $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2 \cdot HCl$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Nitrostrychnin $C_{21}H_{21}N_3O_4 = C_{21}H_{21}(NO_2)_2N_2O_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 25 g wasserfreiem Strychninnitrat in 250 g Vitriolöl (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 845). Man lässt 8 Tage kalt stehen, gießt dann in 2 l Wasser und neutralisirt die Lösung mit NH_3 . — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 225° unter Bräunung. Löslich in Benzol und CS_2 , leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in Aceton. Gibt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 keine Färbung. Mit Zinn und HCl entsteht Aminostrychnin. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien. — $C_{21}H_{21}N_3O_4 \cdot 2KOH$. Rubinrothe, glänzende Nadeln. Zerfließlich in Wasser. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — $Ba(OH)_2 \cdot 2C_{21}H_{21}N_3O_4 + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Citronengelbe Warzen. — $Ag_2 \cdot C_{21}H_{19}N_3O_4$. Rothbrauner, sehr unbeständiger Niederschlag. — $C_{21}H_{21}N_3O_4 \cdot HCl$. Haarähnliche Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. — $(C_{21}H_{21}N_3O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelber, feinkörniger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Das Nitrat ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

Xanostrotrychnol $C_{21}H_{21}N_3O_4 + 2H_2O = C_{21}H_{21}(NO_2)_2N_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Man erhitzt Nitrostrychnin 1 Stunde lang mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade und leitet dann CO_2 in die Lösung (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 851; 7, 79). — Kleine, gelbe Säulen (aus essigsäurehaltigem Wasser). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dinitrostrychnin $C_{21}H_{20}N_4O_6 = C_{21}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2$. *a.* α -Derivat. *B.* Man leitet salpetrige Säure in die Lösung von Strychninnitrat in absolutem Alkohol ein und zerlegt das ausgeschiedene Dinitrostrychninnitrat mit NH_3 (CLAUS, GLASSNER, *B.* 14, 774). — Orange gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226° . Fast unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol, löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{20}N_4O_6 \cdot HNO_3$. Gelbe Warzen (aus Aceton). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und in heißem Aceton.

b. β -Derivat. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Strychnin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure bei -10° (HANRIOT, *Bl.* 41, 235). Man gießt die Lösung in die doppelte Menge Eiswasser, zerlegt das ausgeschiedene Nitrat durch NH_3 und krystallisiert die freie Base aus Alkohol oder Chloroform um. — Gelbe Prismen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 205° . Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird von $Sn + HCl$ zu Diaminostrychnin reducirt. — $C_{21}H_{20}N_4O_6 \cdot HCl$. Krystalle. Wird, aus der Lösung in verdünnter HCl , durch überschüssige Säure gefällt.

Kakostrychnin $C_{21}H_{22}(NO_2)_3N_2O_4$ (?). *B.* Entsteht, neben CO_2 , beim Kochen von Strychnin mit Salpetersäure (CLAUS, GLASSNER). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure), gelbe, hexagonale Tafeln (aus konzentrierter Säure). Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in heißen Säuren. Löst sich in wässriger Kalilauge mit rother und in alkoholischer Kalilösung mit violetter Farbe. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $(C_{21}H_{22}N_5O_{10} \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Aminostrychnin $C_{21}H_{23}N_3O_2 = C_{21}H_{21}(NH_2)N_2O_2$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von 10 g Nitrostrychnin, gelöst in 30 cc konc. Salzsäure, mit 30 cc Wasser und 10 g Stanniol (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 848). — Kleine Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 275° ; Siedep.: 280° bei 5 mm. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leichter in absolutem Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und Vitriolöl keine Färbung, versetzt man aber die Lösung in verdünnter H_2SO_4 mit K_2CrO_4 , so entsteht eine blaue Lösung und — in konzentrierter Lösung — ein blauer Niederschlag. Auch Eisenchlorid bewirkt Blaufärbung. — $C_{21}H_{23}N_3O_2 \cdot 2HCl$. Glänzende, lange Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $C_{21}H_{23}N_3O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Acetaminostrychnin $C_{21}H_{25}N_3O_3 + H_2O = C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O + H_2O$. *B.* Aus Aminostrychnin und Essigsäureanhydrid bei $150-170^\circ$ (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 77). Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt die Lösung mit NH_3 . — Quadratische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205° . Verbindet sich mit Säuren.

Diaminostrychnin $C_{21}H_{24}N_4O_2 = C_{21}H_{20}N_2O_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von β -Dinitrostrychnin mit Zinn und Salzsäure (HANRIOT, *Bl.* 41, 236). — Durchsichtige Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 263° . Wird durch Oxydationsmittel violettblau gefärbt. Liefert mit $NaClO$ einen grünen Niederschlag, welcher sich in wenig Salzsäure mit blauer Farbe löst. Durch mehr Salzsäure wird die Lösung violett und durch Zusatz von Wasser farblos. Erneuerter Zusatz von HCl stellt die violette Färbung wieder her. Giebt mit Alkohol und salpetriger Säure α Dinitrostrychnin (?). — $C_{21}H_{24}N_4O_2 \cdot 2HCl$. Spitze Prismen (aus Alkohol).

Tetroxystrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_6$. *B.* Entsteht, neben Pentoxystrychnin, beim Kochen einer Lösung von Strychninsulfat mit Kaliumnitrit (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 349). Man fällt die Lösung mit NH_3 und löst den Niederschlag in siedendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert zunächst Tetroxystrychnin. — Orange gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{28}N_2O_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Pentoxystrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_7$. *B.* Siehe Tetroxystrychnin (SCHÜTZENBERGER). — Orangerothe Prismen. Unlöslich in Wasser und Aether; in Alkohol leichter löslich als Tetroxystrychnin. Ist wahrscheinlich Dinitrostrychnin. — $(C_{21}H_{28}N_2O_7 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Strychninsulfonsäure $C_{21}H_{21}N_2O_3(SO_3H)$. *B.* Man trägt 20 g wasserfreies Strychninsulfat, allmählich und unter Kühlung, in 120 g rauchender Schwefelsäure (mit $30\% SO_3$) ein, lässt 14 Tage kalt stehen, gießt dann in kaltes Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 858). — Spröde Masse. Zerfällt in Wasser, etwas weniger löslich in Alkohol. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und Vitriolöl keine Färbung. — Nach STRÖHR, (*B.* 18, 3429) und GUARESCHI (*G.* 17, 109) entsteht die Sulfonsäure durch Erwärmen von Strychnin mit Vitriolöl auf 100° . Man verdünnt mit Wasser und stumpft die meiste Schwefelsäure

durch NH_3 ab. — Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. Nicht giftig. Giebt mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 keine Färbung. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht Oxalsäure. Die Salze sind meist schwer löslich. — $\text{Ba}\cdot\text{Ä}_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen des NH_3 -Salzes mit BaCl_2 (Str.). Krystallpulver, das $7\text{H}_2\text{O}$ (?) enthält (G.). Wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt.

Strychnindisulfonsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$. B. Durch Erhitzen von Strychnin mit reinem Vitriolöl und SO_3 auf 150° (STÖHR, *B.* 18, 3430; GUARESCHI, *G.* 17, 113). Man sättigt das Rohprodukt mit BaCO_3 , zerlegt das Baryumsalz durch H_2SO_4 , dampft ein und fällt mit Alkohol. — Amorph. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. — $\text{Na}_2\cdot\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (G.). — $\text{K}_2\cdot\text{Ä}$ (bei 130°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $\text{Ba}(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8)_2$. Amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des neutralen Baryumsalzes mit HCl (Str.). — $\text{Ba}\cdot\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Krystallisirt aus wässriger Lösung. Wird daraus, durch Alkohol, amorph ausgefällt (Str.). Hält $7\text{H}_2\text{O}$ (G.).

Strychninmonohydrat, Strychnol, Strychninsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{NH}:\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}\cdot\text{CO}_2\text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$. B. Man erwärmt 12 Stunden lang 30 g Strychnin mit 3 g Natrium, gelöst in 30 g absolutem Alkohol, fügt dann 600 cem Wasser hinzu und verjagt den Alkohol (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 83; TAFEL, *A.* 264, 50). Man filtrirt, nach einigem Stehen, das unveränderte Strychnin ab und säuert das Filtrat mit verd. Essigsäure schwach an. — Mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether und in kaltem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Ammoniaksalzen. Löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und wandelt sich, beim Kochen damit, in Strychnin um. Diese Umwandlung erfolgt auch glatt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 170 – 190° . Leicht löslich in Kalilauge und in concentrirtem, wässrigem Ammoniak. Reducirt langsam, in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. Die Lösung in verdünnter HNO_3 wird, auf Zusatz eines Tropfens Vitriolöl, karminroth. Giebt mit $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ nicht die Strychninreaktion.

Nitrosoderivat $\text{C}_{21}\text{H}_{23}(\text{NO})\text{N}_2\text{O}_8$. Das Salz $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus beim Vermischen einer Lösung von 2 Thln. Strychninsäure in 3 Thln. sehr verd. Natronlauge mit (1 Mol.) NaNO_2 und dann, unter Kühlung, mit 2 Thln. HCl (von 25%) (TAFEL, *A.* 264, 54). — Prismen (aus Alkohol). Wird von $\text{Sn} + \text{HCl}$ in Strychnin zurückverwandelt.

Jodmethylstrychninsäure $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{JN}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}:\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}(\text{CO}_2\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)\text{J} + \text{H}_2\text{O}$. Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Vermischen von Strychninsäure, gelöst in alkoholischem Natron und viel Alkohol, mit CH_3J (TAFEL, *A.* 264, 55). Man fällt eine kalte, wässrige Lösung des Salzes mit verd. Essigsäure. Beim Versetzen einer kalten, wässrigen Lösung von Methylstrychnin mit kalter HJ (TAFEL). — Nadelchen (aus Wasser). Unlöslich in Aether; sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Geht, durch Erwärmen mit verd. Säuren, in Strychninjodmethylat über. — $\text{Na}\cdot\text{Ä} + \text{H}_2\text{O}$ (im Vakuum). Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Holzgeist, fast unlöslich in Alkohol.

Jodmethyl-Methylstrychninsäure $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{JO}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}(\text{CO}_2\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)\text{J} + \text{H}_2\text{O}$. B. Aus Dimethylstrychnin und HJ ; aus jodmethylstrychninsäurem Natrium mit Holzgeist und CH_3J (TAFEL, *A.* 264, 58). — Nadelchen (aus Wasser). Löslich in 15–16 Thln. siedenden Wassers; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Ag_2O (und Wasser) erfolgt Zerfall in AgJ und Dimethylstrychnin.

Methylester $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{JO}_8$. B. Aus Strychninsäure oder Methylstrychninsäure, CH_3J und überschüssigem Natron, gelöst in Holzgeist (TAFEL). — Nadeln (aus Wasser). Löslich in 50–60 Thln. siedenden Wassers. Schwer löslich in Alkohol und CHCl_3 ; unlöslich in Aether und Benzol.

Isostrychninsäure, Dihydrostrychnin $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}:\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. B. Bei 12stündigem Erhitzen von 10 g Strychnin mit 15 g krystallisirtem Baryhydrat und 80 cem Wasser, im PAPIŃ'schen Topfe, im Rohr, auf 140° (GAL, ETARD, *Bl.* 31, 98; TAFEL, *A.* 264, 69). Man fällt die filtrirte Lösung durch CO_2 , wäscht den Niederschlag mit Wasser und entzieht ihm, durch verd. Natronlauge, Isostrychninsäure. Das Filtrat von BaCO_3 fällt man durch Essigsäure. Die rohe Säure löst man in verd. HCl , fügt vorsichtig KJ -Lösung hinzu und schüttelt mit Thierkohle (TAFEL, *A.* 268, 236). Beim Stehen krystallisirt das Hydrojodid. — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Salzsäure. Wird durch Kochen mit HCl nicht verändert. Die Lösung in verd. HNO_3 wird durch Vitriolöl blutroth gefärbt. Die wässrige Lösung verändert sich sehr leicht an der Luft. Reducirt, in

der Hitze, Silberlösung und Spiegelbildung. Bromwasser erzeugt zunächst eine Purpurfärbung und dann einen schieferbraunen, flockigen Niederschlag. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. H_2SO_4 eine braune Färbung oder Niederschlag. Wird von konzentrierter Kalilauge leicht zersetzt. Beim Erhitzen des Hydrojodids mit CH_3J entsteht Methylisostrychninsäure. Verbindet sich mit Säuren; das salzsaure Salz ist zerfließlich, das Tartrat bildet Prismen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Nitrosoderivat $C_{21}H_{23}N_3O_4$. a. N-Derivat $CO_2H.C_{20}H_{22}NO.N(NO)$. — Das Hydrochlorid $C_{21}H_{23}N_3O_4.HCl + 2H_2O$ scheidet sich aus beim Eintragen einer konc. Lösung von 1 g $NaNO_2$ in eine abgekühlte Lösung von 5 g Isostrychninsäure in 10 ccm HCl (von 10%) (TAFEL, A. 264, 73). — Das Hydrochlorid krystallisirt, aus Alkohol, in Nadelchen. Es löst sich leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol. Wird von konc. alkoholischer Salzsäure in das C-Derivat umgewandelt.

b. C-Derivat $NH.C_{20}H_{21}(NO)NO.CO_2H + H_2O$. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen des Hydrochlorids des N-Derivates mit konc. alkoholischer Salzsäure (TAFEL, A. 263, 237). — D. Man versetzt in (2 Thln.) Alkohol vertheiltes salzsaures Isostrychninsäurenitrosamin (1 Thl.) bei 0° mit (2 Thln.) gesättigter alkoholischer HCl (TAFEL, A. 263, 237). Man fällt, nach erfolgter Lösung, mit viel Aether, zersetzt den Niederschlag durch überschüssige Natronlauge und neutralisirt die filtrirte alkalische Lösung. — Gelbgrüne Nadelchen. Sehr schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Aceton, leicht löslich in Eisessig. Wird beim Kochen mit verd. Natronlauge nicht verändert. Wird von $Sn (+HCl)$ in Isostrychninsäure zurückverwandelt.

Methylisostrychninsäure $C_{22}H_{26}N_2O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O = C_{20}H_{22}NO(CO_2H)N.CH_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. B. Bei 2–3stündigem Erhitzen auf 100° von entwässertem Isostrychninsäurehydrojodid mit (4 Thln.) CH_3J (TAFEL, A. 263, 240). — Prismen. Zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. Beim Versetzen mit verd. H_2SO_4 und $NaNO_2$ entsteht eine tiefrothe Färbung, die rasch in braungelb übergeht.

Nitrosomethylisostrychninsäureäthylester $C_{24}H_{28}N_2O_4 = NO.C_{20}H_{21}NO(N.CH_3).CO_2.C_2H_5$. B. Man sättigt eine Lösung von Methylisostrychninsäure in (20 Thln.) Alkohol mit HCl -Gas, zuletzt unter mehrstündigem Erwärmen, dampft ab und versetzt die alkoholische Lösung des Rückstandes bei 0° mit Isoamylnitrit (TAFEL, A. 263, 243). Nach 4stündigem Stehen fügt man Aether hinzu, wodurch das Hydrochlorid gefällt wird. — Glänzende, grüne Nadeln (aus Aether). Schwer löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und warmem Alkohol oder Benzol.

Jodmethylisostrychninsäure $C_{22}H_{27}JN_2O_3$. B. Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Vermischen von 10 g Isostrychninsäure mit der Lösung von 1,2 g Natrium in 40 ccm Methylalkohol und 4 g CH_3J (TAFEL, A. 264, 76). Aus Isomethylstrychnin und HJ (T.). — Unlöslich in Aether; schwer löslich in Alkohol. Löslich in 23 Thln. kochenden Wassers. — Na.Ä (im Vakuum). Nadeln (aus Weingeist). In absol. Alkohol viel schwerer löslich als das isomere Salz.

Jodmethyl-Methylisostrychninsäure $C_{23}H_{29}N_2JO_3 + H_2O$ (im Vakuum). B. Aus Isodimethylstrychnin und HJ ; aus Jodmethylisostrychninsäure, $CH_3.ONa$ und CH_3J (TAFEL, A. 264, 76). — Nadelchen oder lanzettförmige Spieße (aus Wasser). Schmilzt bei 270–275° unter Zersetzung. Löslich in 10–11 Thln. siedenden Wassers; unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Methylester $C_{24}H_{31}N_2JO_3 + 2H_2O = C_{23}H_{28}JN_2O_3.CH_3 + 2H_2O$. Lange, dünne Nadeln (TAFEL). Löslich in 35–37 Thln. siedenden Wassers; sehr schwer löslich in Alkohol. — Liefert mit $AgCl$ die analoge Verbindung $C_{23}H_{28}ClN_2O_3.CH_3 + 2H_2O$, die aus Wasser) in Nadeln krystallisirt.

Desoxystrychnin $C_{21}H_{26}N_2O + 3H_2O = C_{20}NH_{26} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{matrix} + 3H_2O$. B. Bei 18stündigem Kochen von (50 g) Strychnin mit (300 g) HJ (spec. Gew. = 1,96) und (35 g) rothem Phosphor (TAFEL, A. 263, 245). Man erhitzt das Produkt auf 125° im Vakuum, gießt den Rückstand in 1800 ccm siedenden Wassers und filtrirt heiß. Das heiße Filtrat übersättigt man stark mit Natronlauge. — Krystallpulver. Schmelzp.: 75°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 172°. Destillirt unzersetzt. Linksdrehend. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 180° entsteht Desoxystrychninsäure. Die Lösung in Vitriolöl wird durch $K_2Cr_2O_7$ intensiv blauviolett gefärbt. — $(C_{21}H_{26}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Nadelchen bestehend. — $C_{21}H_{26}N_2O.HJ + H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in Alkohol. — $(C_{21}H_{26}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7$. Lange, dünne Nadeln. Sehr schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{21}H_{26}N_2O \cdot CH_3J$. Krystalle (aus Wasser). Löst sich in etwa 10 Thln. siedenden Wassers (TAFEL). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Desoxystrychninsäure $C_{21}H_{28}N_2O_2 + 2H_2O = NH : C_{20}H_{26}N \cdot CO_2H + 2H_2O$. B. Bei 4stündigem Erhitzen auf 180° von (5 g) Desoxystrychnin mit einer Lösung von (1 g) Natrium in (20 ccm) absol. Alkohol (TAFEL, A. 268, 253). — Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in heifsem Wasser. Wird durch verd. Säuren rasch in Desoxystrychnin übergeführt.

Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O$. B. Beim Erhitzen von 1 Thl. Strychnin mit 10 Thln. Zinkstaub bei Schmelzhitze des Bleies (LÜBISCH, SCHOOP, M. 7, 610). — Hellgelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löst sich in konc. Mineralsäuren.

Säure $C_{10}H_5N_3O_8 = (OH)_3 \cdot C_9H_3N(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Oxydation von Strychnin mit Salpetersäure (TAFEL, B. 26, 334). — Krystalle (aus Alkohol). Beim Behandeln mit $SnCl_2 + HCl$ entsteht eine Säure $C_{10}H_5N_3O_4$. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und einen Körper $(CH)_2 \cdot C_9H_3N(NO_2)_2$. — $K \cdot C_{10}H_4N_3O_8$.

2. Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. V. Findet sich, neben Strychnin, in den Krähenaugen (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahrb.* 3, 171). In der Rinde von *Strychnos nux vomica* (falsche Angusturarinde, früher als von *Brucea antidysenterica* stammend gehalten). In kleiner Menge in den Ignatiusböhen und in *Upas Tieuté* (s. Strychnin). In *Caba longa*, einem südamerikanischen Pfeilgifte (PALM, J. 1862, 373). Im *Lignum colubrinum* (BERDENIS, J. 1866, 70). — D. Bleibt in den Mutterlaugen von der Darstellung des Strychnins. Brucin ist in Alkohol leichter löslich als Strychnin. — Zur Trennung des Strychnins vom Brucin kann man die essigsäure Lösung beider Basen mit Kaliumchromat versetzen, wodurch zunächst nur Strychninchromat ausfällt (HORSLEY, J. 1856, 758). Oder man verdampft die essigsäure Lösung der Basen im Wasserbade, wobei Strychninacetat alle Säure verliert. Durch Uebergießen mit Wasser wird aus dem Rückstande nur Brucinacetat ausgezogen (FLÜCKIGER, J. 1875, 983). — Die zerkleinerten Samen von *Nux vomica* werden mit Alkohol erschöpft, der alkoholische Auszug mit $\frac{1}{6}$ Thl. Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. Zum Rückstande fügt man Wasser und verdünnte Schwefelsäure und fällt die filtrirte, saure Lösung mit Soda. Der Niederschlag wird in $CHCl_3$ gelöst, die Chloroformlösung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit Ammoniakdämpfen, in der Kälte, behandelt. (Im Filtrate vom Niederschlage durch Soda sind noch Alkaloïde enthalten, die man durch Schütteln mit $CHCl_3$ auszieht.) Das gefällte Alkaloïd wird mit wässrigem Alkohol behandelt und das aus dem Alkohol umkrystallisirte Brucin mit soviel verdünnter Schwefelsäure behandelt, dass die Lösung noch deutlich alkalisch bleibt. Nun wird durch KJ das Brucin gefällt, der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Soda und $CHCl_3$ behandelt. Aus dem Chloroform führt man das Brucin in verdünnte Säure über und fällt es dann mit NH_3 (SHENSTONE, *Soc.* 39, 453). — Trennung von Strychnin und Brucin: DUNSTAN, SHORT, J. 1833, 1615.

Krystallisirt, aus verdünntem Alkohol, in monoklinen Säulen oder Tafeln (LÜDECKE, B. 10, 838). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 105° . Wasserfreies Brucin schmilzt bei 178° (CLAUS, RÖHRE, B. 14, 773). Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch erheblich leichter als Strychnin, leicht löslich in kaltem Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und in Alkalien. Linksdrehend; für die Lösung in Chloroform ist $[\alpha]_D = -119$ bis -127° (je nach der Koncentration) (OUDEMANS, A. 166, 69). Das spezifische Drehungsvermögen beträgt in den neutralen Salzen etwa -34° (ТУКОЦИНЕР, *Р.* 1, 148). — Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entwickelt Brucin die Hälfte eines Stickstoffes als NH_3 (WANKLYN, GAMGEE, J. 1863, 296). Liefert, bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Holzgeist und Ameisensäure (BAUMERT, A. 70, 337). Bei der Oxydation mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 entsteht eine Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ (HANSEN, B. 17, 2849). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen Methylnitrit, Oxalsäure und Kakothelin (STRECKER, A. 91, 76; vgl. SONNENSCHNEN, B. 8, 212; COWNLEY, J. 1876, 828). In Gegenwart von Alkohol entsteht mit HNO_3 Dinitrobrucin. Beim Kochen mit (5procentigem) alkoholischem Natron wird Hydrobrucin $C_{23}H_{26}N_2O_6$ gebildet, das in mikroskopischen Krystallen anschieft, sich mit HNO_3 nicht röthet, meist amorphe, unbeständige Salze bildet und, wie es scheint, durch Erwärmen mit Vitriolöl in Brucin zurück verwandelt werden kann (SHENSTONE, *Soc.* 39, 459). Brucin liefert bei der Destillation mit 3 Thln. KOH ähnliche Produkte, wie Cinchonin, nämlich: NH_3 , β -Lutidin, α - und β -Collidin, wenig Chinolin (OECHSNER, A. ch. [5] 27, 507) und Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$ (OECHSNER, J. 1884, 1389). Beim Glühen mit Kalk entsteht β -Pikolin, neben β -Aethylpyridin, NH_3 , $NH_2 \cdot CH_3$, C_2H_4 und etwas Skatol (STRÖHR, J. pr. [2] 42, 416). Entwickelt, beim Erhitzen mit 7–15 Thln. rauchender Salzsäure auf 140° , über 1 Mol.

Methylchlorid (SHENSTONE, *Soc.* 43, 102), nur ein Molekül CH_3Cl und daneben die Base $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (HANSEN, *B.* 17, 2266). Beim Glühen von Brucin mit Zinkstaub entsteht etwas Carbazol. — Brucin wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, aber schwächer.

Reaktionen auf Brucin. Brucin löst sich in überschüssiger Salpetersäure mit rother Farbe, die beim Erwärmen gelb wird. Die rothe Färbung ist sehr charakteristisch, und es wird deshalb, umgekehrt, Brucin als ein empfindliches Reagenz zum Nachweise der Salpetersäure benutzt. Beim Versetzen einer wässrigen Brucinlösung mit Quecksilberoxydulnitrat tritt, in der Kälte, keine Färbung ein. Erwärmt man aber gelinde, so tritt eine dauernde Karminfärbung auf (FLÜCKIGER, *Fr.* 15, 342). Auch bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, einer mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein vermischten Lösung tritt eine Rothfärbung der Lösung ein (HAGER, *Fr.* 11, 201) und ähnlich wirken andere Oxydationsmittel (SCHÖNN, *Fr.* 9, 211). — Nach DRAGENDORFF (*Fr.* 18, 108) erzeugt der Zusatz einer kleinen Menge einer sehr verdünnten wässrigen Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, zu einer Lösung von Brucin in Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 , 9 Vol. H_2O) eine himbeerrothe Färbung, die bald rothorange und dann braunorange wird. Die Erscheinung dürfte auf der gleichen Ursache beruhen, wie die Reaktion mit HNO_3 . — Die gelbe Lösung von (1 Thl.) Brucin in (25 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) wird auf Zusatz von Zinnchlorür violett (PELLETIER, CAVENTOU), ebenso auf Zusatz von NH_4SH (FRESSENIUS) oder NaHS (COTTON, *Z.* 1869, 728). Mit überschüssigem NaHS entsteht eine grüne Färbung. Bleibt die mit überschüssigem Zinnchlorür versetzte Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich violette Krystalle ab, die sich nicht in Aether, Benzol, CHCl_3 und CS_2 lösen und nur wenig in Alkohol. Sie lösen sich in Wasser und Salzsäure mit violetter, in Salpetersäure mit gelber, in Kalilauge mit grüngelber Farbe (RÖHRE, *B.* 11, 741). Dieselben Krystalle werden durch Versetzen der gelben, salpetersauren Brucinlösung mit überschüssiger, schwefeliger Säure erhalten (LINDO, *J.* 1878, 912), während mit Schwefelammonium ziegelrothe, glänzende Nadeln entstehen. Diese lösen sich wenig in kaltem Wasser, leichter in Kalilauge mit intensiv blauer Farbe (RÖHRE). — Kocht man einige Minuten lang 5 cg Brucin mit 30 cem Ueberschlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13—1,14), so färbt sich die Lösung intensiv roth und zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum (FRAUDE, *B.* 12, 1559). Strychnin wird langsamer angegriffen, zeigt aber eine ähnliche, schwächere Färbung.

Mikrochemischer Nachweis. Ein Gemisch aus 5 Tropfen Selensäure (spec. Gew. = 1,4) und 1—2 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) wird durch Brucin hellroth gefärbt (LINDT, *Privatmitth.*).

Salze: REGNAULT, *A.* 26, 30. — $\text{Bc} = \text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. — Bc.HCl . Kleine Krystallbüschel; sehr leicht löslich in Wasser. — Bc.HCl.HgCl_2 . Nadeln (HINTERBERGER, *A.* 82, 313). — $(\text{Bc.HCl})_2\text{PtCl}_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (LIEBIG, *A.* 26, 54). — Bc.HJ . Viereckige Blättchen oder sehr kurze Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (PELLETIER, *A.* 22, 124). — Bc.HJ.J . Sehr dünne, lange, rothgelbe Nadeln oder rhombische Blätter. Schwer löslich in heissem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 160). — Bc.HJ.J_2 . Braunviolette, lange, prismatische Krystalle; schwer löslich in kaltem Alkohol (PELLETIER; REGNAULT, *A.* 29, 61; JÖRGENSEN; BAUER, *J.* 1874, 862). — $\text{Bc.HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Vierseitige Prismen. Schmilzt, unter totaler Zersetzung und starkem Anschwellen, bei 230° (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 765). — $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{S}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Brucinlösung, unter Luftzutritt (E. SCHMIDT, *A.* 180, 296; *B.* 10, 1288). — Gelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 125° . Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Scheidet mit concentrirter Salzsäure H_2S_8 ab. — $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{S}_6$. *D.* Man leitet H_2S in eine 1procentige alkoholische Lösung von Brucin (SCHMIDT). — Rubiurothe Krystalle. Unlöslich. — $\text{Bc}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$. Prismatische Nadeln, löslich in 105 Thln. kalten Wassers (How, *J.* 1855, 571). — $\text{Bc}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Lange Nadeln. — $\text{Bc}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$. Kurze, dicke Prismen; ziemlich löslich in kaltem Wasser (ANDERSON, *A.* 66, 58).

Das Acetat kann, bei freiwilligem Verdunsten, in Krystallen erhalten werden (SHENSTONE, *Soc.* 39, 454). — 2-Methylbutansaures Brucin $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. a. 1-Salz. Monokline (Fock, *B.* 29, 55) Prismen. Schmelzp.: 100° ; schmilzt, wasserfrei, bei 88° (SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* 29, 57). Schwer löslich in kaltem Wasser. — b. d-Salz. Monokline Prismen. Schmelzp.: 95° ; schmilzt, wasserfrei, bei 60 — 63° (SCHÜTZ, MARCKWALD). Leichter löslich in Wasser, als das 1-Salz. — Saures dibrombernsteinsaures Brucin $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$ (LIEBERMANN, *B.* 26, 251). — Iso-rhamnonsaures Brucin $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8$ (bei 100°). Glänzende Nadeln. Schmilzt gegen 167° (kor.) (E. FISCHER, HERBORN, *B.* 29, 1964). Sehr leicht löslich in Wasser. — Rechtsweinsaures Brucin $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Durchsichtige Blättchen, verliert bei 100° $5\text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt auch mit $8\text{H}_2\text{O}$ (PASTEUR, *J.* 1853, 420). — Ditartrat

$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_4H_6O_6$. Körnig-kristallinische Fällung (P.). — Linksweinsaures Brucin ($C_{23}H_{26}N_2O_4$)₂· $C_4H_6O_6$ + 14 H₂O. — Ditartrat $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_4H_6O_6$ + 5 H₂O. Feine, seidenartige Nadeln (P.). — Brucinbrechweinstein $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_4H_5(SbO)_6$. Kurze Kristalle (STENHOUSE, A. 129, 26). — l-Gulonsaures Brucin. Schmilzt bei 155–158° unter Zersetzung (E. FISCHER, FAY, B. 23, 1977). Löslich in ca. 50 Thln. heissem, absol. Alkohol. — d-Idonsaures Brucin schmilzt, rasch erhitzt, bei 185–190° unter Gasentwicklung (E. FISCHER, FAY, B. 28, 1981). — l-Idonsaures Brucin. Prismen oder lange Blättchen (aus Holzgeist). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 185–190° (kor.) unter Zersetzung (E. FISCHER, FAY, B. 28, 1977). Löslich in ca. 200 Thln. kochendem Holzgeist. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. — d-Mannoheptonsaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_7H_{14}O_8$ + 1 oder 1/2 H₂O. Würfelförmliche Kristalle (aus Alkohol von 90%)₁. Schmelzp.: 161° (HARTMANN, A. 272, 194). Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — ($C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCN$)₄·Fe(CN)₂ + 2 H₂O. Glänzende Nadeln (BRANDS, A. 66, 266). — ($C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCN$)₃·Co(CN)₃ + 10 H₂O (LEE, J. 1871, 309). — ($C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCN$)₃·3 Ni(CN)₂ + 10 H₂O (LEE). — $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CNSH$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser (DOLLFUSS, A. 65, 219). — ($C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HSCN$)₂·Pt(SCN)₄ + H₂O. Dunkelrothgelber, kristallinischer Niederschlag (GUARESCHI, *Privatmitth.*) — Phenyl- α - β -dibrompropionsaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_6H_5Br_2O_2$. Schmelzp.: 88° (HIRSCH, B. 27, 887). Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. — d-Phenylidibrombuttersaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_6H_5Br_2O_2$. Glänzende Stäbchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 120°, unter völliger Zersetzung (L. MEYER jr., STEIN, B. 27, 892). — Phthalsaures Brucin ($C_{23}H_{26}N_2O_4$)₂· $C_8H_6O_4$ (HOWE, Am. 18, 396). Prismen. Schmelzpunkt: 228° (?).

Verbindung mit 1, 3, 5-Trinitrobenzol $C_{23}H_{26}N_2O_4$ + $C_6H_3(NO_2)_3$. Braunrothe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 198°, unter Zersetzung (ROMBURGH, R. 14, 66).

Alloxanbrucindisulfid $C_{23}H_{26}N_2O_4$ + H₂SO₃ + $C_4H_2N_2O_4$ + 1 1/2 H₂O. Glänzende Nadeln (PELLIZARI, A. 248, 150).

Methylbrucin. a. α -Derivat. Das Jodid $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3J$ entsteht leicht aus Brucin und CH₃J (STAHLSCHEIDT, J. 1859, 398). Es schmilzt, unter totaler Zersetzung und starkem Aufschwellen, bei 290° (CLAUS, RÖHRE, B. 14, 772), bei 270° (HANSEN, B. 17, 2267). Beim Kochen mit Kalilauge wird es zersetzt unter Bildung eines Harzes. — Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag₂O abgeschieden, bildet feine Nadeln, die bei 250 bis 251° schmelzen und an der Luft rasch CO₂ anziehen (HANSEN, B. 18, 779). Das Sulfat ist nicht giftig. — $C_{23}H_{26}(CH_3)N_2O_4 \cdot Cl$ + 5 H₂O. Kleine Kristalle. — ($C_9H_{29}N_2O_4Cl$)₂·PtCl₄. Gelber Niederschlag; krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in Nadeln. — $C_9H_{29}N_2O_4Cl$ ·AuCl₃. Orangegeber Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{29}N_2O_4Br$ + 2 1/2 H₂O. Kleine Prismen. — $C_9H_{29}N_2O_4J$ + 8 H₂O. Glänzende Blättchen. — $C_9H_{29}N_2O_4J \cdot J_2$. Braune, diamantglänzende Tafeln (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 3, 162). — $C_9H_{29}N_2O_4J \cdot J_4$. Dunkelbraune, glänzende, rektanguläre Prismen (JÖRGENSEN). — ($C_9H_{29}N_2O_4$)₂·SO₄ + 8 H₂O. Strahlige Krystallmasse. — $C_9H_{29}N_2O_4 \cdot HSO_4$ + 2 H₂O. Undeutliche Kristalle.

b. β -Derivat $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3J$. B. Bei längerem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von Brucinhydrojodid mit (1 Mol.) CH₃J und Alkohol (LIPPMANN, M. 15, 116). — Dünne Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 260°, unter Aufbrausen. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aethylbrucin. Das Jodür $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2H_5J$ + 1/2 H₂O entsteht aus Brucin und C₂H₅J (GUNNING, J. 1856, 546). Es bildet kleine Kristalle, die sich leicht in heissem Alkohol lösen, aber schwer in kochendem Wasser (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 3, 164). Wird von Kali nicht zerlegt. Mit Ag₂O entsteht das stark alkalische, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Aethylbrucin. Es giebt mit HNO₃ dieselbe Färbung wie Brucin. — [$C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4 \cdot Cl$]₂·PtCl₄. Sehr dünne, in Halbkugeln gruppirte, seidenglänzende Nadeln (aus kochendem Wasser) (J.). — $C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J \cdot J_2$. Kupferfarbene, undeutliche Kristalle. Ziemlich leicht löslich in heissem Weingeist (JÖRGENSEN); — $C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J \cdot J_4$ + 2 H₂O. Dunkelgrüne, metallglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 106–108°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Oxyäthylbrucin $C_{25}H_{30}N_2O_5$ = $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Das Hydrochlorid entsteht aus Brucin und Chloräthylalkohol (MEULENHOF, R. 14, 228). — $C_{25}H_{30}N_2O_5 \cdot HCl$. Säulen. Schmelzp.: 182–185°. Löslich in 7,9 Thln. Wasser bei 17°; in 129 Thln. Alkohol (von 96%); in jedem Verhältniss in kochendem Wasser. Sehr schwer löslich in CHCl₃; unlöslich in Aether, CS₂ und Benzol. In wässriger Lösung ist $[\alpha]_D = -4^\circ 30'$. — ($C_{25}H_{30}N_2O_5 \cdot HCl$)₂·PtCl₄. Hellgelber, amorpher Niederschlag. — $C_{25}H_{30}N_2O_5 \cdot HBr$. Täfelchen. — $C_{25}H_{30}N_2O_5 \cdot HJ$. — $C_{25}H_{30}N_2O_5 \cdot HNO_3$. — ($C_{25}H_{30}N_2O_5$)₂·H₂SO₄ + 3 H₂O. — ($C_{25}H_{30}N_2O_5$)₂·H₂Cr₂O₇ + H₂O. Goldgelber Niederschlag. — $C_{25}H_{30}N_2O_5 \cdot HCN$. Täfelchen, erhalten durch Fällung. — $C_{25}H_{30}N_2O_5 \cdot CNSH$ + H₂O. Perlmutterglänzende Täfelchen.

Isoamylbrucin. Das Chlorid $C_{28}H_{26}(C_6H_{11})N_2O_4 \cdot Cl + H_2O$ entsteht aus Brucin, Isoamylchlorid und Alkohol bei 100° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 167). Es löst sich sehr leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in Schuppen. Das freie Isoamylbrucin ist stark alkalisch und giebt mit HNO_3 eine rothe Färbung. — $(C_{28}H_{37}N_2O_4Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Kleine Krystalle (aus heissem Wasser). — $C_{28}H_{37}N_2O_4 \cdot J \cdot J_2$. Braune, glänzende Blättchen. — $C_{28}H_{37}N_2O_4 \cdot J \cdot J_6$. Bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln.

Allylbrucinjodid $C_{28}H_{26}(C_3H_5)N_2O_4 \cdot J + H_2O$. Glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 171). — $(C_{28}H_{31}N_2O_4Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). — $C_{28}H_{31}N_2O_4 \cdot J \cdot J_2$. Braune, glänzende Blätter. — $C_{28}H_{31}N_2O_4 \cdot J \cdot J_4 + H_2O$. Goldgrüne, vierseitige Prismen.

Brucin und Aethylenbromid (SCHAD, *A.* 118, 207). **Brucinbromäthylum-bromid** $C_{28}H_{26}(C_2H_4 \cdot Br)N_2O_4 \cdot Br + 3H_2O$ entsteht aus Brucin und Aethylenbromid bei 100° und krystallisirt (aus heissem Wasser) in perlmutterglänzenden Blättchen. Löst sich bei 19° in 159 Thln. Wasser, in 357 Thln. absol. Alkohol, in 435 Thln. Alkohol (von 95%), in 3125 Thln. $CHCl_3$ (MEULENHOF, *R.* 14, 230). In jedem Verhältnis löslich in kochendem Wasser. Unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol. $[\alpha]_D = +24^\circ 19'$. Tauscht gegen Silbersalze nur ein Bromatom aus, beim Kochen mit Wasser und Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminiert. — $[C_{28}H_{26}(C_2H_4 \cdot Br)N_2O_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$. Orangegegelb, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $C_{25}H_{30}N_2O_4Cl \cdot AuCl_3$. Gelber, unbeständiger Niederschlag. — $(C_{23}H_{24}N_2O_4 \cdot C_2H_4 \cdot Br) \cdot Cl$. Säulen (MEULENHOF). — $(C_{23}H_{24}N_2O_4 \cdot C_2H_4 \cdot Br)_2 \cdot Br_2$. Goldgelbe Krystalle (MEULENHOF, *R.* 14, 231). — $C_{25}H_{30}N_2O_4 \cdot Br \cdot J$. Niederschlag. — $(C_{25}H_{30}N_2O_4 \cdot Br)_2 \cdot Cr_2O_7 + H_2O$. — $(C_{25}H_{30}N_2O_4 \cdot Br)_2 \cdot CrO_4 + 2H_2O$. Gelbe Täfelchen. — $C_{25}H_{30}N_2O_4 \cdot Br \cdot CNS + H_2O$. Niederschlag.

Vinylbrucin $C_{23}H_{26}(C_2H_3)N_2O_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Brucinbromäthylum-bromid mit Wasser und Silberoxyd (SCHAD). — Undeutlich krystallinischer Firnis. Reagirt stark alkalisch. — $C_{25}H_{26}N_2O_4 \cdot Cl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol (MEULENHOF). — $(C_{25}H_{26}N_2O_4 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Helleitronengelber Niederschlag. — $C_{25}H_{26}N_2O_4 \cdot HSO_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle.

Dichlorbrucin $C_{23}H_{24}Cl_2N_2O_4$. Tiefrothes Pulver (BECKURTS, *B.* 23 [2] 496).

Brombrucin $C_{23}H_{25}BrN_2O_4$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Brucinsulfat in wässrigem Alkohol mit Brom (LAURENT, *J.* 1847/48, 629). — Kleine, bräunliche Nadeln. Röthet sich nicht mit Salpetersäure.

Tribrombrucin $C_{23}H_{23}Br_3N_2O_4$. *B.* Aus Brucinhydrobromid und Bromwasser (BECKURTS, *B.* 18, 1238; 23 [2] 496). — Gelber Niederschlag. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in Brucinhydrobromid und Dibrombrucin $C_{23}H_{24}Br_2N_2O_4$ (rothbraunes Pulver).

Nitrobrucin $C_{23}H_{25}N_3O_6 + 4H_2O = C_{23}H_{25}(NO_2)N_2O_4 + 4H_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln von konc. HNO_3 in eine kochende Lösung von 1 Thl. Brucinmethyljodid in 8–10 Thln. absolutem Alkohol (HANSSEN, *B.* 19, 521). Man lässt 24 Stunden lang stehen, reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Alkohol und zerlegt sie dann durch Soda. — Grofse, rubinrothe, trimetrische Krystalle (aus Wasser). Verkohlt bei 240° . — $(C_{23}H_{25}N_3O_6 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln. — $C_{23}H_{25}N_3O_6 \cdot HNO_3$. Feine, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether.

Dinitrobrucin $C_{23}H_{24}N_4O_8 = C_{23}H_{24}(NO_2)_2N_2O_4$. *D.* Durch Eintröpfeln von concentrirter Salpetersäure in eine kochende Lösung von Brucin in absolutem Alkohol (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 766). — Zinnoberrothes, sammetglänzendes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Säuren, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Basen sehr leicht verändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure, in Kakothelin, CO_2 , Oxalsäure und Methylnitrit. Auch mit Vitriolöl entz. Kakothelin. — $(C_{23}H_{24}N_4O_8 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Aminobrucin $C_{23}H_{27}N_3O_4 = C_{23}H_{25}(NH_2)N_2O_4$. *B.* Beim Behandeln von Nitrobrucin mit Sn und HCl (HANSSEN, *B.* 19, 523). — Eisenchlorid erzeugt eine grüne, dann braune Färbung. Eine sehr verdünnte Lösung von $K_2Cr_2O_7$ erzeugt eine rasch verschwindende, blauviolette Färbung. — $C_{23}H_{27}N_3O_4 \cdot 3HCl$. Prismen. Verkohlt bei 250 – 251° .

Kakothelin $C_{21}H_{22}N_4O_6 + H_2O = C_{21}H_{22}(NO_2)_2N_2O_6 + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von wasserfreiem Brucin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (STRECKER, *A.* 91, 76; vgl. LAURENT, *J.* 1847/48, 631; ROSENGARTEN, *A.* 65, 111). — Orangegelbe Blättchen (aus wässriger Salzsäure). Leicht löslich in Alkalien und Barytwasser. Verbindet sich mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) in die Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ umgewandelt. Beim Kochen mit Bromwasser entsteht die Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$ (s. u.). Liefert, mit salzsaurer Zinnchloridlösung,

die Verbindung $C_{21}H_{25}N_3O_5$ (s. u.). — $(C_{21}H_{22}N_4O_9)_2 \cdot BaO + 7H_2O$. Braunes, amorphes Pulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{25}N_4O_9 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Voluminöse, gelbe Nadeln.

Säure $C_{16}H_{18}N_3O_4 + 2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Brucin, Kakothelin oder der Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$ (s. u.) mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (HANSSEN, *B.* 17, 2849; 18, 777; 20, 453). Entsteht auch bei der Oxydation von Strychnin mit CrO_3 und Schwefelsäure (HANSSEN, *B.* 18, 1917; LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 615). — Glänzende Krystalle (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt dann bei 263 – 264° unter Abgabe von CO_2 . Verbindet sich nicht mit Basen. — $(C_{16}H_{18}N_2O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Verbindung $C_{21}H_{25}N_3O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Kakothelin mit Sn und verdünnter HCl (HANSSEN, *B.* 20, 453). Man zerlegt das auskrystallisirte Zinndoppelsalz durch H_2S , dampft ein, überschichtet die Lösung mit Aether und fällt durch Soda. — Nadeln, die nach einigen Tagen blauschwarz werden. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 231 – 232° . Unlöslich in Wasser und Alkohol; löst sich in Natronlauge mit rothgelber Farbe. — $C_{21}H_{25}N_3O_5 \cdot 2HCl$ (bei 150°). Große, glänzende Krystalle.

Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$. *B.* Beim Kochen von, in salzsäurehaltigem Wasser vertheiltem, Kakothelin mit Bromwasser (HANSSEN, *B.* 29, 456). Man verdunstet die Lösung auf die Hälfte und erwärmt die ausgeschiedenen Krystalle mit salzsäurem $SnCl_2$. Man lässt erkalten, reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser und zerlegt sie dann durch H_2S . Aus der Lösung wird die Salzsäure durch Ag_2O und das überschüssige Silberoxyd durch H_2S entfernt. — Kleine Prismen oder sehr feine Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) in die Verbindung $C_{16}H_{18}N_3O_4$ übergeführt. — $Ag \cdot C_{19}H_{23}N_2O_7$. Seideglänzende, sehr feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{24}N_2O_7 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in heissem Wasser.

Methylderivate. Beim Erhitzen der Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$ mit Natriummethylat und CH_3J entstehen die Verbindungen $C_{19}H_{23}(CH_3)_2N_2O_7 \cdot CH_3J$ und $C_{19}H_{22}(CH_3)_3N_2O_7 \cdot CH_3J$ (HANSSEN, *B.* 20, 458). — $[C_{19}H_{23}(CH_3)_2N_2O_7 \cdot CH_3Cl]_2 \cdot PtCl_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in heissem Wasser. — $[C_{19}H_{23}(CH_3)_3N_2O_7 \cdot CH_3Cl]_2 \cdot PtCl_4$. Goldglänzende Schuppen. Ungemein löslich in heissem Wasser.

92. Taxin $C_{37}H_{52}NO_{10}$ (?). *V.* In den Samen und Blättern von *Taxus baccata L.* (LUCAS, *J.* 1856, 550; vgl. HARST, *R.* 3, 279). — *D.* Die Pflanzentheile werden mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung mit säurehaltigem Wasser geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit NH_3 gefällt (MARMÉ, *Bl.* 26, 417). — Krystallinisch. Schmelzpt.: 82° (HILGER, BRANDE, *B.* 23, 465). Kaum löslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 , Benzol; unlöslich in Ligroin. Vitriolöl wird durch Taxin intensiv purpurviolett gefärbt. — $C_{37}H_{52}NO_{10} \cdot HCl$. Krystallinisch (A., BR.). — $(C_{37}H_{52}NO_{10} \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelber Niederschlag; mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). — $C_{37}H_{52}NO_{10} \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Niederschlag. — $(C_{37}H_{52}NO_{10})_2 \cdot H_2SO_4$.

Jodäthylat $C_{37}H_{52}NO_{10} \cdot C_2H_5J$. Krystallinisch (HILGER, BRANDE).

93. Thalictrin. *V.* In *Thalictrum macrocarpum* (DOASSANS, *Bl.* 34, 85). — Krystalle. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Wasser. Wirkt wie Aconitin, aber viel weniger giftig.

94. Alkaloïde der Veratrumarten.

a. Alkaloïde im Sabadillsamen (von *Schoenocaulon officinale Asa Gray*) (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 338).

1. Cevadin $C_{82}H_{40}NO_6$. (Ist das bisher Veratrin genannte Alkaloïd von MERCK, *A.* 95, 200; SCHMIDT, KÖPPEN, *A.* 185, 224; WEIGELIN, *Chem. Centrallbl.* 1872, 229). — *D.* 100 Thle. Sabadillsamen werden mit 1 Thl. Weinsäure und Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug concentrirt, durch Zusatz von Wasser von einem Harz befreit und dann mit Soda und Aether behandelt. Die Aetherlösung wird mit wässriger Weinsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit wieder mit Soda und Aether behandelt. Man vermischt nun die Aetherlösung mit Ligroin und lässt das Gemisch an der Luft verdunsten. Hierbei scheidet sich erst ein Syrup ab und dann Krystalle von Cevadin, welche man absaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Syrup besteht wesentlich aus Veratrin und Cevadillin (WRIGHT, LUFF). Ausbeute aus 10 kg Samen: 60–70 g Alkaloïde, aus denen 8–9 g reines Cevadin, 5–6 g Veratrin und 2–3 g rohes Cevadillin isolirt werden konnten. Darstellung nach BOSETTI: *J.* 1883, 1351. — Nadeln oder kompakte Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 205° . Scheidet sich, aus ätherischer Lösung, firnissartig ab. Die

Krystalle verwittern rasch an der Luft und werden undurchsichtig. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Inaktiv (BUIGNET, *J.* 1851, 49). Löst sich in warmer, konzentrierter Salzsäure mit tiefdunkelvioletter Farbe, die beim Kochen intensiv roth wird (TRAPP, *J.* 1862, 376). Dabei entsteht Tiglinsäure. Bei der Destillation für sich oder mit Kalk entstehen Tiglinsäure, β' -Pikolin, wenig β -Pipokolin und Isobutylen. Wird von verd. Salpetersäure vollständig verbrannt. KMnO_4 erzeugt Essigsäure und Oxalsäure; CrO_3 oxydirt zu Acetaldehyd und CO_2 . Färbt sich, beim Uebergießen mit Vitriolöl, gelb und dann karminroth (s. Veratrin). Zerreibt man Cevadin mit der 2—4fachen Menge Zucker und setzt einige Tropfen Vitriolöl hinzu, so erscheint nach einiger Zeit, infolge von Wasseranziehung, eine dunkelgrüne und dann tiefblaue Färbung (charakteristisch) (WEPPEN, *Fr.* 13, 454). Nach BOSETTI (*J.* 1883, 1351) wird Cevadin, durch alkoholische Barytlösung, in Tiglinsäure (?) und Cevin (Cevadin) $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_8$ gespalten. Ebenso wirken Alkalien oder NH_3 . Nimmt direkt 4 Atome Brom auf. Reagirt alkalisch; die Salze sind meist amorph. — Sehr giftig; kleine Mengen wirken äußerst brechennerregend. Die kleinste Menge in die Nase gebracht, bewirkt heftiges Niesen.

Salze: MERCK; SCHMIDT, KÖPPEN. — $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9 \cdot \text{HCl}$. — $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9 \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 172° (AHRENS, *B.* 23, 2701). Ziemlich löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. Zersetzt sich theilweise beim Waschen mit Wasser. — $(\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Amorpher, gelber Niederschlag; sehr leicht löslich in Alkohol. — $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Krystallisirt auch mit $2\text{H}_2\text{O}$ (BOSETTI). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 182° (AHRENS). — $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$. Amorph, rothbraun. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol (BAUER, *J.* 1874, 861). — $(\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (bei 100°). Amorph. — Pikrat $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$. Krystalle (AHRENS).

Dibromid $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9 \cdot \text{Br}_2$. *B.* Aus dem Tetrabromid (s. u.) und verd. wässrigem Kali (AHRENS, *B.* 23, 2702). — Hellgelb. Amorph.

Tetrabromid $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9 \cdot \text{Br}_4$. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CHCl_3 und Aceton, schwerer in Benzol (AHRENS, *B.* 23, 2701).

Benzoylcevadine $\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{NO}_{10} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{35}\text{H}_{46}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{NO}_9 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *D.* Aus Cevadin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (WRIGHT, LUFF). — Braune, körnige Krystalle (aus Aether). Schmelzpt.: 170 — 180° . — $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{NO}_{10} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Cevin $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_8$. *B.* Entsteht, neben Tiglinsäure (?), beim Kochen von Cevadin mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF). $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_9 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_9 + \text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_8$. — Amberfarbener Firniss. Schmelzpt.: 145° . Leicht löslich in Alkohol und Fuselöl, wenig in Aether. — Die Salze sind amorph. — $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_8 \cdot \text{HJ} \cdot \text{HgJ}_2$ (bei 100°). Niederschlag.

2. Veratrin $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{NO}_{11}$. *D.* Der bei der Darstellung von Cevadin erhaltene Syrup hinterlässt, beim Behandeln mit Aether, Cevadillin, während Veratrin in Lösung geht. Man reinigt dasselbe durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit NH_3 , Uebergießen des Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure, Zerlegen des unlöslichen Nitrates mit Soda und Ausschütteln mit Aether (WRIGHT, LUFF; vgl. COVERBE, *A.* 9, 108). — Firniss. Schmelzpt.: 180° . Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, in Veratrin- säure und Verin. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die ebenso wie beim Cevadin, tiefroth wird; nur fluorescirt die Lösung nicht dunkelgrün, wie bei Cevadin. Liefert krystallisirte Salze. Das salzsaure Salz bildet undeutliche Krystalle; das Nitrat ist fast unlöslich in siedendem Wasser. — $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{NO}_{11} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Gelber, gelatinöser Niederschlag, der hornartig eintrocknet. — $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{NO}_{11} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ (?). Sehr feine Nadeln, die beim Trocknen eine hornartige Masse bildet.

Verin $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{NO}_8$. *B.* Entsteht, neben Veratrin- säure, beim Kochen von Veratrin mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF). $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{NO}_{11} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{O}_4 + \text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{NO}_8$. — Amberfarbener Firniss. Erweicht bei 95° , wird dann zähe und bei 130° völlig flüssig. Gleich ganz dem Cevin. Bildet amorphe Salze.

Nach BOSETTI (*J.* 1883, 1351) ist Veratrin isomer mit Cevadin, und zerfällt durch alkoholische Barytlösung in Veratrin- säure und Verin (Veratroin) $\text{C}_{55}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_{16}$. Durch kurzes Erhitzen mit Wasser auf 100° geht Veratrin zunächst in veratrin- saures Verin $\text{C}_{55}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_{16} \cdot \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ über, das bei 130° wasserfrei wird und bei 165 — 170° schmilzt. Veratrin schmilzt bei 150 — 155° . Löslich in 34 Thln. Wasser bei 15° ; schwer löslich in Aether.

Verin (Veratroin) $\text{C}_{55}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_{16}$ ist ein Pulver, das bei 143 — 148° schmilzt, sich schwer in Wasser, aber leicht in CS_2 , Aether u. s. w. löst.

3. Cevadillin $C_{34}H_{53}NO_8$. *D.* Das unlöslich abgeschiedene Cevadillin (s. Darstellung von Cevadin) wird in Weinsäure gelöst, die Lösung mit Soda gefällt und mit Aether geschüttelt, wobei das Cevadillin zurückbleibt (WRIGHT, LUFF). — Firniss. Fast unlöslich in Aether, wenig löslich in kochendem Benzol, leicht in Fuselöl. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, Tiglinsäure(?). — Die Salze $C_{34}H_{53}NO_8 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ und $C_{34}H_{53}NO_8 \cdot HJ \cdot Hg_2$ sind gelatinöse Niederschläge.

4. Sabadin $C_{29}H_{51}NO_8$. *V.* Im Sabadillasamen (MERCK, *Privatmitth.*). — Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 238–240°, unter Zersetzung. Ist, frisch gefällt, mäßig leicht löslich in Aether; krystallisirtes Sabadin löst sich aber schwer in Aether. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Ligroin. — $C_{29}H_{51}NO_8 \cdot HCl + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt bei 282–284°, unter Zersetzung. — $C_{29}H_{51}NO_8 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{29}H_{51}NO_8 \cdot HNO_3$. Kleine Nadeln. Schmilzt bei 308°, unter Zersetzung. Löst sich bei 19° in 131 Thln. und in 50 Thln. kochenden Wassers.

5. Sabadinin $C_{27}H_{45}NO_8$ (?). *V.* Im Sabadillasamen (MERCK, *Privatmitth.*). — Lange, haarfeine Nadeln (aus Aether). Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Aether und in Ligroin, sehr leicht in Alkohol. — $C_{27}H_{45}NO_8 \cdot HCl$. — $C_{27}H_{45}NO_8 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Glänzende, gelbe Blättchen. — $C_{27}H_{45}NO_8 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln. Löst sich bei 12° in 38,5 Thln. und bei 100° in 16,5 Thln. Wasser.

b. Alkaloïde in den Wurzeln von Veratrum album (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 35, 405). Die Wurzeln enthalten wesentlich Jervin (vgl. SIMON, *A.* 24, 214), neben drei anderen Basen, die sämmtlich kein Niesen bewirken. Daneben halten sie noch eine kleine Menge eines Niesen bewirkenden Alkaloïds (Cevadin?).

1. Jervin $C_{26}H_{37}NO_3 + 2H_2O$. *D.* Die getrockneten Wurzeln werden mit (1/2%) Weinsäure und Alkohol ausgezogen, wobei der alkoholische Auszug immer wieder auf frische Wurzeln gegossen wird, um eine möglichst concentrirte Lösung zu erzielen. Dann wird der Auszug abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und die filtrirte Lösung mit Natron und Aether behandelt, wobei Pseudojervin ungelöst zurückbleibt. Die Aetherlösung schüttelt man mit Weinsäure und behandelt die saure Flüssigkeit mit Natron und wenig Aether, wodurch Veratralbin, gemengt mit Jervin, etwas Pseudojervin und Rubijervin, unlöslich abgeschieden wird. Aus der Aetherlösung krystallisirt nun, bei freiwilligem Verdunsten, Jervin, gemengt mit Rubijervin. Dasselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und das unlösliche Sulfat durch Soda zerlegt. Im Filtrat von Jervinsulfat befindet sich Rubijervin. — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 231–237°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (WILL, *A.* 35, 116). Sehr schwer löslich in Aether; löst sich, bei Gegenwart von den anderen, amorphen Basen, sehr viel leichter in Aether. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit gelber Farbe; durch Wasseranziehung geht die Färbung in braun, olivengrün und smaragdgrün über. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. — Die Salze (mit HCl , HNO_3 , H_2SO_4) sind sehr schwer löslich, selbst in kochendem Wasser. — $(C_{26}H_{37}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelber, flockiger Niederschlag (WILL). — $C_{26}H_{37}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag.

2. Rubijervin $C_{26}H_{43}NO_2$. *D.* Das Filtrat vom Jervinsulfat wird mit Soda gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzpt.: 236° (kor.). Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Wasseranziehung bräunlich-blutroth und zuletzt purpurbraun. Das salzsaure und schwefelsaure Salz krystallisiren und lösen sich leicht in Wasser. — $C_{26}H_{43}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelber, undeutlich krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

3. Pseudojervin $C_{29}H_{43}NO_7$. *D.* Siehe Jervin. Das ausgeschiedene Pseudojervin wird durch Auflösen in warmer, stark verdünnter Schwefelsäure von einem Gehalte an Jervin befreit, dann durch Soda in Freiheit gesetzt, ein HCl gebunden und das schwer lösliche salzsaure Salz durch Soda zerlegt. — Krystalle, sehr ähnlich dem Jervin. Schmilzt bei 209° (W., L.), 300–307° (SALZBERGER, *B.* 23 [2] 699), unter Bräunung. Sehr schwer löslich in Aether. Giebt mit H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Jervin. Bleibt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, unverändert. — Das salzsaure Salz $C_{29}H_{43}NO_7 \cdot HCl + 2H_2O$ krystallisirt; ist wenig löslich selbst in heißem Wasser, leichter in schwach salzsäurehaltigem. — Das Sulfat krystallisirt; löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $C_{29}H_{43}NO_7 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

4. Veratralbin $C_{28}H_{49}NO_6$ (?). *D.* Das rohe Veratralbin (s. Darstellung von Jervin) wird mit warmer, verdünnter Schwefelsäure behandelt, nach dem Erkalten das Jervinsulfat abfiltrirt, das Filtrat mit Natron gefällt und der Niederschlag in heißem Alkohol gelöst. Beim Stehen der Lösung scheidet sich etwas Pseudojervin aus, gelöst bleibt

Veratralbin. — Firnissartig. Giebt mit Vitriolöl dieselbe Färbung und stark grün fluorescierende Lösung wie Cevadin. Bleibt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, unverändert. Die Salze sind amorph.

SALZBERGER (*B.* 23 [2] 698) isolirte aus *Veratrum album* außerdem: Protoveratrin $C_{32}H_{51}NO_{11}$ (Tafeln [aus Alkohol]; Schmelzp.: 245—250°); — Protoveratridin $C_{26}H_{45}NO_8$ (Plättchen; Schmelzp.: 265°).

c. Alkaloïde in den Wurzeln von *Veratrum viride*. Die Wurzeln enthalten Jervin, Pseudojervin, Cevadin, sehr wenig Rubijervin und nur Spuren von Veratrin und Veratralbin (WRIGHT, *Soc.* 35, 421).

95. Vernin $C_{16}H_{30}N_8O_8 + 3H_2O$. *V.* In jungen Pflanzen der Futterwicke (*Vicia sativa*), des Rothklee (Trifolium pratense), in den Cotyledonen der Kurbiskeinlinge, im Mutterkorn (SCHULZE, BOSSNARD, *H.* 10, 80). Im Blütenstaube von *Corylus avellana* und von *Pinus sylvestris* (SCHULZE, PLANTA, *H.* 10, 326). In kleiner Menge im Runkelrübensaße (LIPPMANN, *B.* 29, 2653). — *D.* Die jungen Wicken- oder Kleepflanzen werden getrocknet, zerrieben, dann mit heißem Wasser ausgezogen, der wässrige Ausz. mit (sechswach überschüssigem) Bleiesig und dann mit Quecksilberoxydnitrat gefällt. Den Quecksilberniederschlag vertheilt man in Wasser, behandelt ihn mit H_2S und verdunstet die quecksilberfreie, mit NH_3 neutralisirte Lösung. Die ausgeschiedene feste Masse wäscht man mit kaltem Wasser und schleimt sie dann, wobei Asparagin zurückbleibt. Die abgessene feste Masse krystallisirt man wiederholt aus heißem Wasser um und filtrirt jedes Mal rasch ab, damit das Asparagin in Lösung bleibt. — Feine, glänzende, mikroskopische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünntem NH_3 und in verdünnten Mineralsäuren. Liefert, beim Kochen mit HCl , Guanin. — $Ag_2.C_{16}H_{18}N_8O_8$. Wird, beim Fällen einer concentrirten, wässrigen Verninlösung mit $AgNO_3$, als gallertartiger, durchsichtiger Niederschlag erhalten. Löslich in Ammoniak.

96. Vicin $C_{26}H_{51}N_{11}O_{21}$. *V.* In den Wickensamen (von *Vicia sativa*) zu 0,3% (RITT- HAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 202); in den Samen von *Vicia Faba* und *V. Faba minor* (RITT- HAUSEN, *J. pr.* [2] 29, 359). In kleiner Menge im Runkelrübensaße (LIPPMANN, *B.* 29, 2653). — *D.* Man lässt Wickenpulver 12 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure (20 g H_2SO_4 auf 1 l H_2O) stehen, versetzt dann die abgezogene Lösung mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, verdampft die filtrirte Flüssigkeit und kocht den Rückstand mit Alkohol (von 85%) aus. — Oder: Man erschöpft Wickenpulver mit verdünnter Salzsäure, neutralisirt mit Kalk und fällt mit $HgCl_2$ und Kalk, so lange noch ein weißer Niederschlag erfolgt. Diesen zersetzt man, nach Zusatz von etwas Baryt, heiß mit H_2S , entfernt den gelösten Baryt durch CO_2 und dampft ein. Das auskrystallisirte Vicin wird aus heißem Wasser oder Alkohol (von 80—85%) wiederholt umkrystallisirt. — Fächerartige Büschel feiner Nadeln. Verliert erst bei 120° $2H_2O$. 1 Thl. löst sich bei 22,5° in 108 Thln. Wasser; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (von 25%), fast unlöslich in absolutem Alkohol, selbst bei Siedehitze. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser, weniger in NH_3 . Bleibt beim Kochen mit Baryt unverändert. Beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) entsteht Divicin, mit Kalilauge vom spec. Gew. = 1,27 wird aber ein anderer Körper gebildet und gleichzeitig nur wenig NH_3 . Beim Schmelzen mit Kali erhält man einen krystallisirten Körper und viel KCN . Vicin löst sich leicht in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; kocht man die Lösung, so entstehen Divicin, NH_3 und Zuckerarten (Glykose, Galaktose?) (*R.* *B.* 29, 2108). In Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) quillt Vicin kleisterartig auf; beim Erwärmen tritt Lösung ein, und nach dem Verdampfen hinterbleibt ein Rückstand, dessen Ränder tief violett gefärbt sind. Verbindet sich mit Säuren. Giebt mit HgO eine in Wasser unlösliche Verbindung. — $(C_{26}H_{51}N_{11}O_{21})_4 \cdot 11HCl$. Wird aus der Lösung von Vicin in überschüssiger Salzsäure, durch Alkohol, in feinen Nadeln gefällt. — $(C_{26}H_{51}N_{11}O_{21})_3 \cdot 4H_2SO_4$. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, vollständig ausgefällt als feinstrahlige krystallinische Masse.

Divicin $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}$. *B.* Beim Kochen von Vicin mit verdünnter Kalilauge oder besser mit verdünnter Schwefelsäure (RITT- HAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 212). — *D.* Man erwärmt eine Lösung von Vicin in verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 , 5 Thle. H_2O) $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade und kühlt dann unter 0° ab. Es scheidet sich Divicinsulfat ab, das man mit der berechneten Menge Kali zerlegt. Das freie Divicin wird aus Wasser unkrystallisirt. — Flache Prismen, die sich an der Luft bald röthlich oder bräunlichgelb färben. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Verdampfen. Reducirt sofort Silberlösung. Versetzt man die Lösung mit sehr wenig Eisenchlorid und dann mit viel NH_3 , so entsteht

eine tiefblaue Lösung. Barytwasser erzeugt keine Färbung. Unzersetzt löslich in kalter Kalilauge (spec. Gew. = 1,1); beim Kochen entweicht NH_3 . Beim Schmelzen mit Kali werden NH_3 und KCN gebildet. — $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{N}_{30}\text{O}_{16} \cdot 8\text{HNO}_3$. Wetzsteinförmige Krystalle; sehr schwer löslich in Wasser (charakteristisch). Dem beim Kochen von Vicin mit verdünnter H_2SO_4 direkt erhaltenen Divicinsulfat(?) [gibt R. die Formel $(\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_{20}\text{O}_6)_2(\text{SO}_4)_4$. Dasselbe bildet prismatische Krystalle und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen. Gegen AgNO_3 und Eisenchlorid verhält sich das Sulfat wie das freie Divicin, aber mit überschüssigem Barytwasser giebt es einen violettblauen, beim Kochen sich entfärbenden Niederschlag. Das aus dem Sulfat abgetrennte „Divicin“ ist daher offenbar bereits ein Zersetzungsprodukt der im Sulfat enthaltenen Base.

Convicin $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. V. Findet sich in kleinen Mengen in den Wickensamen und scheidet sich aus den syrupartigen Mutterlaugen von der Darstellung des Vicins aus (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 218; *B.* 29, 896). Ist demselben Vicin beigemischt, so behandelt man es mit verdünnter H_2SO_4 , wobei sich nur das Vicin leicht und schnell löst. — Sehr dünne, glänzende, rhombische Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) unverändert. Beim Schmelzen mit Kali wird NH_3 , aber kein KCN gebildet. Unlöslich in kalter, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Alloxantin. Wird, nach dem Eindampfen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4), durch NH_3 purpurroth gefärbt. Die wässrige Lösung wird durch Quecksilberoxydnitrat völlig ausgefällt; der Niederschlag ist weiß und flockig.

Convicin aus Saubohnen (*Vicia Faba minor*) $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ (?) (RITTHAUSEN, *B.* 29, 896). — Gleich vollständig dem Convicin aus Wicken.

97. Xanthin $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 = \begin{matrix} \text{NH.CH:C.NH} \\ \text{CO.NH.C:N} \end{matrix} \rangle \text{CO}$ (E. FISCHER, *A.* 215, 319). V. In einigen seltenen Harnsteinen (MARCEY; LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 340). Im Harn des Menschen (600 Pfund Harn liefern 1 g Xanthin). Mehr Xanthin tritt im Harn auf beim Gebrauche von Schwefelbädern (DÜRR, *A.* 134, 45). In der Milz, Pankreasdrüse, dem Harne und der Leber des Oehsen; in der Thymusdrüse des Kalbes; im Muskelfleische des Pferdes, des Oehsen und der Fische (SCHERER, *A.* 112, 257). Im Guano (?) (STRECKER, *A.* 118, 152), im Guano von der Insel Jarvis (PHIPSON, *J.* 1863, 534). In Lupinen- und besonders Malzkeimlingen (SALOMON, *J.* 1881, 1012). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (LIPPMANN, *B.* 29, 2648). Im Thee und im frischen Pankreas (zu 0,0455%), im nephritischen, albuminhaltigen Harn bei Kindern (BAGINSKY, *H.* 8, 396). — *B.* Beim Behandeln von Guanin mit salpetriger Säure. Hierbei entsteht gleichzeitig eine Nitroverbindung, welche, beim Behandeln mit Ammoniak und Eisenvitriol, ebenfalls in Xanthin übergeht (STRECKER, *A.* 108, 141; 118, 166). Bei der Fäulniss, durch Pankreas, von Guanin (SCHINDLER, *H.* 13, 441). Entsteht, in kleiner Menge, neben Methylxanthin u. a. Körpern, beim Erhitzen von wässriger Blausäure mit etwas Essigsäure auf 100° (GAUTIER, *Bl.* 42, 142). $11\text{CNH} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2 + 3\text{NH}_3$. — *D.* Aus Guanin. Man löst 10 g reines Guanin in einem heißen Gemisch von 150 g H_2O und 20 g H_2SO_4 , kühlt auf 70–80° ab und setzt allmählich eine Lösung von 8 g NaNO_2 (mit 90% NaNO_2) hinzu. Man lässt erkalten und filtrirt nach 1–2 Stunden das gefällte Xanthin ab (E. FISCHER, *A.* 215, 309). Aus Fleisch — siehe Sarkin. — Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Hinterbleibt, beim Verdunsten der kaltesättigten, wässrigen Lösung, in Schuppen oder als eine sich abblätternde Haut. Löslich in 14151–14583 Thln. Wasser von 16°, in 1536–1498 Thln. Wasser von 100° (ALMEN, *J.* 1862, 534), 100 Thle. Wasser ösen bei 17° 0,26 Thle. Xanthin (STUTZER, *Fr.* 31, 503); 100 Thle. Alkohol von 95% ösen bei 17° 0,033 Thle. (St.). Sehr leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, sogar durch CO_2 , fällbar, aber nicht durch Salmiak. In NH_3 leichter löslich als Harnsäure. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, wird aber daraus nicht durch Wasser gefällt. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von CO_2 , NH_3 , HCN und Cyan. Liefert, beim Behandeln mit HCl und KClO_3 oder beim Kochen mit Chlorwasser, Alloxan und Harnstoff. Zerfällt, beim Erhitzen mit konzentrierter HCl auf 220°, in CO_2 , NH_3 , Glycin und Ameisensäure (E. SCHMIDT, *A.* 217, 311). $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 3\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$. Zerfällt, mit konc. HCl bei 150°, glatt in CO , CO_2 , NH_3 und Glykokoll (KRÜGER, SALOMON, *H.* 21, 171). Zersetzt sich äußerst langsam beim Kochen mit Barytwasser. Aus dem Bleisalz entsteht, bei der Einwirkung von Methyljodid, Theobromin. — Sehr schwache Base. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure.

Reaktionen auf Xanthin. Trägt man in ein Gemisch von Chlorkalk und Natron-

lauge, das sich in einem Uhrglase befindet, etwas Xanthin ein, so bildet sich um das Xanthin ein dunkelgrüner, bald ins Braune übergehender Hof, der schliesslich wieder verschwindet. — Man erwärmt Xanthin mit frischem Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, bis die Gasentwicklung aufhört, verdunstet dann vorsichtig zur Trockne und setzt den Rückstand, unter einer Glasglocke, Ammoniakdämpfen aus. Der Rückstand färbt sich dann rosenroth (WEIDEL, A. 158, 365; KOSSEL, H. 6, 426). — Xanthin, mit mäßig konzentrierter Salpetersäure abgedampft, hinterlässt einen gelben Rückstand, der auf Zusatz von Kali (aber nicht von Ammoniak) gelbroth wird und sich beim Erwärmen violettroth färbt (STRECKER, A. 108, 146). — Die wässrige Xanthinlösung giebt, selbst in grosser Verdünnung, mit $HgCl_2$ einen weissen Niederschlag (DÜRR). — Eine ammoniakalische Xanthinlösung giebt mit $AgNO_3$ einen gelatinösen Niederschlag. — Kupferacetat erzeugt in schwach alkalischer Lösung, in der Siedehitze, einen hellgrünen Niederschlag.

Bestimmung von Xanthin neben Harnsäure: WULFF, H. 17, 670.

Salze: STRECKER, A. 108, 146. — $C_6H_4N_4O_2 \cdot HCl$. Warzige Krystallmassen. Giebt mit $PtCl_4$ keinen Niederschlag, verbindet sich aber mit Platinchlorid. — $C_6H_4N_4O_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Krystallschuppen. Verliert, beim Waschen mit Wasser, alle Schwefelsäure. — $Na_2C_5H_3N_4O_2 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge (BALKE, J. pr. [2] 47, 560). Wird von heissem Wasser partiell zersetzt. — $C_6H_4N_4O_2 \cdot Ba(OH)_2$. Beim Kochen von Xanthin mit Barytwasser löst sich nur wenig Xanthin. Es bildet sich hierbei das schwer lösliche Barytsalz. — $Pb_2C_5H_2N_4O_2$ (?). D. Durch Fällen einer mit (2 Mol.) Natron versetzten Xanthinlösung mit Bleizucker (FISCHER). Krystallinischer Niederschlag. — Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Xanthin mit $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ und dann mit FEHLING'Scher Lösung entsteht ein Niederschlag $C_6H_4N_4O_2 \cdot Cu_2O$, der an der Luft in $C_5H_4N_4O_2 \cdot 2CuO$ (?) übergeht (BALKE, J. pr. [2] 47, 542). — $C_6H_4N_4O_2 \cdot Ag_2O$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Xanthinlösung mit $AgNO_3$. — Eine Lösung von Xanthin in verdünnter Salpetersäure giebt mit $AgNO_3$ einen flockigen Niederschlag $C_5H_4N_4O_2 \cdot AgNO_3$ (?). Bei Gegenwart von viel Salpetersäure entsteht der Niederschlag erst nach mehreren Tagen. Er zersetzt sich beim Waschen mit Wasser indem hierbei schliesslich alle Salpetersäure austritt.

Bromxanthin $C_6H_3BrN_4O_2$. Beim Erhitzen von 1 Thl. trockenem Xanthin mit 5 Thln. trockenem Brom auf 100° ; beim Versetzen einer heissen Lösung von Bromguanin in verdünnter H_2SO_4 mit $NaNO_2$ (E. FISCHER, REESE, A. 221, 343). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkalien. Wird, beim Erwärmen mit Normalkalilauge, nur wenig verändert (E. FISCHER, B. 28, 2486).

Pseudoxanthin $C_6H_4N_4O_2$. B. Entsteht, neben Glycin und Hydurilsäuren, beim Erhitzen von 1 Thl. Harnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf $110-130^\circ$ (SCHULTZEN, FILEHNE, B. 1. 150). Das Reaktionsprodukt wird in viel Wasser eingetragen und nach 24 Stunden filtrirt. Den Niederschlag kocht man mit Wasser aus, verdampft die Lösung und behandelt den Rückstand, zur Entfernung der Hydurilsäure, mit NH_3 . Pseudoxanthin bleibt ungelöst und wird, durch wiederholtes Lösen in Kali und partielles Fällen mit HCl , gereinigt. Beim Behandeln von Aldenin $C_6H_5N_5$ mit salpetriger Säure (KOSSEL, H. 10, 258). — Pulver, wenig löslich in Wasser, Salzsäure und Ammoniak, leicht in Kali und daraus durch Säuren in Flocken fällbar. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Hinterlässt, beim Abdampfen mit Salpetersäure, einen citronengelben Fleck, der beim Erwärmen mit Kali oder Natron sich orangeroth färbt. — Liefert, mit Salzsäure und Salpetersäure, keine krystallinischen Verbindungen.

Isoxanthin $C_6H_4N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (identisch mit Pseudoxanthin (?). B. Beim Eintragen von 1 Thl. Diazoisnitrosomethyluracil in die Lösung von 3 Thln. $SnCl_4$ in überschüssiger Salzsäure (von 15%) (BEHREND, A. 245, 223). $C_6H_5N_5O_4 + H_4 = C_6H_4N_4O_2 + NH_3O + H_2O$. Man lässt die gekühlte Lösung unter öfterem Umrühren einen Tag lang stehen, löst die ausgeschiedenen Krystalle in kalter rauchender Salpetersäure und fällt mit Wasser. — Sehr feine Nadelchen (aus heissem Wasser). Schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in Kalilauge. Verbindet sich nicht mit Säuren. Liefert mit Brom $C_6H_3BrN_4O_2$. Beim Abdampfen mit Chlorwasser oder HNO_3 hinterbleibt ein Rückstand, der durch KOH orangeroth gefärbt wird.

Bromisoxanthin $C_6H_3BrN_4O_2 + H_2O$. B. Man übergiebt in H_2O vertheiltes Isoxanthin mit (1 Mol.) Brom (BEHREND, A. 245, 229). — Glänzende, sechseckige Tafelchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Sodalösung.

Heteroxanthin $C_6H_6N_4O_2 = CO \begin{matrix} \diagup NH \cdot CH \\ \diagdown \ddot{C} \cdot N(CH_3) \\ \diagup NH \cdot \dot{C} \text{---} N \end{matrix} \diagdown CO$. V. Im menschlichen Harn

(SALOMON, *B.* 18, 3407); im Hundeharn (*S.*, *H.* 11, 412). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Xanthin und löst das Rohprodukt in wenig heißem Wasser, unter Zusatz von Natronlauge. Das auskrystallisirte Heteroxanthinnatrium wird abgepresst, mit HCl neutralisirt und das freie Heteroxanthin in HCl gelöst. Es krystallisirt nach zwei Tagen salzsaures Heteroxanthin aus, das man durch NH_3 zerlegt. — Amorphes Pulver. Scheidet sich bisweilen in dreieckigen Blättchen aus (BALKE, *J. pr.* [2] 47, 545). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in NH_3 , unlöslich in Alkohol und Aether. Wird gefällt durch HgCl_2 , AgNO_3 , Kupferacetat, Bleiessig + NH_3 . Die salzsaure Lösung wird nicht gefällt durch Pikrinsäure. Zerfällt, bei 10stündigem Erhitzen mit konc. HCl auf 180° , in CO , CO_2 , NH_3 und Sarkosin (KRÜGER, SALOMON, *H.* 21, 173). Liefert, mit CH_3J (und Kalilauge, Kaffein. Verdampft man Heteroxanthin mit Chlorwasser und Salpetersäure und leitet auf den Rückstand Ammoniakgas, so entsteht eine rothe, durch Natronlauge in blau übergehende Färbung. 2–3 mal weniger giftig als Paroxanthin. — Das Natronsalz bildet Tafeln, die sich leicht in Wasser, aber schwer in Natronlauge lösen. — Das salzsaure Salz bildet schwer lösliche Büschel, welche an Wasser die Säure abgeben.

Methylxanthin $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (identisch mit Heteroxanthin?). *V.* Im Harn von (Kaninchen und) Hunden, denen Theobromin (BONDZYNSKI, GOTTLIEB, *B.* 28, 1114; ALBANESE, *G.* 25 [2] 320) oder Kaffein (ALBANESE) eingegeben wurde. Man fällt den Harn mit Kalkmilch, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fällt mit Kupferacetat. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Krusten; mikroskopische Säulen oder lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt gegen 310° unter Zersetzung und Sublimation. Löslich in 1592 Thln. Wasser von 18° , in 109 Thln. kochendem Wasser, in 7575 cem absol. Alkohol bei 17° , und in 2250 cem kochendem Alkohol. Unlöslich in CHCl_3 . Wird, aus der Lösung in Natronlauge, durch NH_3 -Salze gefällt. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit CH_3J (+ Holzgeist) entsteht Kaffein. Beim Abdampfen mit HCl und einer Spur KClO_3 hinterbleibt ein rother Fleck, der durch Zusatz eines Tropfens Kalilauge violett wird. — $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Lange Tafeln und Säulen. — $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2)_2$ (bei 100 bis 105°). Niederschlag; Rosetten (aus heißem Wasser). — $\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (bei 120°). Gelatinöser Niederschlag. Unlöslich in CHCl_3 .

Theobromin, Dimethylxanthin $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}:\text{N} \end{matrix} \text{CO}$. *V.* In

den Cacaobohnen, den Samen von Theobroma Cacao *L.* (Central-Amerika) (WOSKRESENSKY, *A.* 41, 125), neben Kaffein. In kleiner Menge in den Kolanüssen (HECKEL, SCHLAGENHAUFFEN, *J.* 1882. 1162) — *B.* Beim Erhitzen von getrocknetem Xanthinblei mit Methyljodid auf 100° (E. FISCHER, *A.* 215, 311). — *D.* Man mengt entölt Cacaomasse mit dem halben Gemisch frisch bereitetem Calciumhydroxydes und kocht das Gemisch mit Alkohol (von 80%) aus (E. SCHMIDT, PRESSLER, *A.* 217, 288; vgl. DRAGENDORFF, *B.* 11, 1689). — Mikroskopische Krystalle des rhombischen Systems (KELLER, *A.* 92, 73). Sublimirt unzersetzt bei 290 – 295° . Schmilzt, im geschlossenen Röhren, bei 329 – 330° (MICHAEL, *B.* 28, 1632). Unlöslich in Ligroin. 1 Thl. Theobromin löst sich bei 17° in 1600 Thln. Wasser (DRAGENDORFF). Bei 20° lösen 100 cem absol. Alkohol 0,007 g; 100 cem (reiner) Aether 0,004 g; 100 cem CHCl_3 0,025 g; 100 cem Benzol 0,0015 g Theobromin (SÜSS, *Fr.* 32, 57, vgl. TREUMANN, *J.* 1878, 872). Mol.-Verbrennungswärme = 846 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 380). Liefert, bei der Oxydation mit Chlorwasser, Amalinsäure. (Nachweis von Theobromin durch Darstellung von Amalinsäure.) Hierbei entstehen noch Methylharnstoff, Methylalloxan und Methylparabansäure. Mit KClO_3 und HCl entstehen Apotheobromin, Methylalloxan und Methylharnstoff. Beim Erhitzen mit PCl_5 (+ POCl_3) auf 150° entsteht β -Trichlormethylpurin. Brom erzeugt Bromtheobromin. Mit Chromsäuregemisch erhält man Methylparabansäure, CO_2 und Methylamin. Auch beim Kochen von Theobromin mit concentrirter Salpetersäure entsteht zunächst Amalinsäure und dann CO_2 , Methylamin und Methylparabansäure, aber kein NH_3 (SCHMIDT, PRESSLER). $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3(\text{CH}_3) + \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8$. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 250° , in CO_2 , NH_3 , Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure (SCHMIDT, PRESSLER). $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{NH}_2(\text{CH}_3) + \text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$. Dieselben Produkte entstehen beim Kochen von Theobromin mit Barytlösung. Von Kalilauge wird Theobromin, weder in der Kälte, noch beim Aufkochen verändert (Unterschied von Kaffein). Theobromin verbindet sich nicht direkt mit Methyljodid. Erhitzt man aber ein Gemenge von Theobromin, Methyljodid, Aetzkali und Alkohol auf 100° , so wird Kaffein gebildet. Verhalten von Theobromin gegen ein Gemisch von PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure: GLASSON, *A.* 61, 340; ROCHLEDER, *A.* 79, 124; — gegen elektrolytischen Sauerstoff: ROCHLEDER. Geht, Kaninchen oder Hunden eingegeben, in den Harn als Methylxanthin über. Schwache Base; die Salze geben an Wasser oder Alkohol einen Theil oder alle Säure ab.

Quantitative Bestimmung des Theobromins. Man kocht 10 g Cacaopulver 20 Min. lang mit 150 ccm Schwefelsäure (von 5%), filtrirt, versetzt das Filtrat, in der Wärme, mit einem Ueberschuss von phosphor-molybdänsaurem Natron, lässt einen Tag stehen und wäscht dann den abfiltrirten Niederschlag mit H_2SO_4 (von 5%). Der feuchte Niederschlag wird durch Baryt zerlegt, der überschüssige Baryt durch CO_2 gefällt, das Gemisch zur Trockne verdunstet und der gut getrocknete Rückstand mit $CHCl_3$ ausgezogen. Man verdunstet die Chloroformlösung; es hinterbleibt Theobromin, gemengt mit Kaffein. Um nun ersteres zu bestimmen, löst man den Rückstand in ammoniakhaltigem Wasser, giebt einen Ueberschuss an titrirter Silberlösung hinzu und kocht stark ein. Es fällt nun Theobrominsilber aus; im Filtrat davon bestimmt man das überschüssige Silber durch Rhodanammium (KUNZE, *Fr.* 33, 22).

Theobromin verbindet sich mit Basen. Das Natriumsalz, erhalten durch Verdunsten einer Lösung von Theobromin in Natronlauge, im Vakuum, ist undeutlich krystallinisch, in Wasser äußerst löslich und wird durch CO_2 zerlegt (MALY, ANDREASCH, *M.* 4, 379). — $Ba(C_7H_7N_4O_2)_2$ (bei 105°). Wird durch Eintragen von Theobromin in Barytwasser dargestellt (M., A.). Nadeln (aus heissem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch CO_2 zerlegt. — $Ag.C_7H_7N_4O_2$. *D.* Durch Kochen einer ammoniakalischen Theobrominlösung mit $AgNO_3$ (STRECKER, *A.* 118, 170). — Körnig-krystallinisch. Unlöslich in Wasser. Hält $1\frac{1}{2}H_2O$ (E. SCHMIDT, *A.* 217, 282). Verliert bei 120 bis 130° das Krystallwasser.

Salze: GLASSON; E. SCHMIDT, PRESSLER, *A.* 217, 289. — $C_7H_8N_4O_2.HCl$. Krystalle. Verliert bei 100° alle Säure (G.). Krystallisirt mit H_2O in Nadeln (SCH., P.). — $(C_7H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Goldgelbe, monokline Prismen (G.; KELLER). Krystallisirt auch mit $5H_2O$ (SCH., P.). — $C_7H_8N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (SCH., P.). — $C_7H_8N_4O_2.HBr + H_2O$ (SCH., P.). — $C_7H_8N_4O_2.HJ.J_3$. Schwarzbraune, glänzende Prismen. Wird durch Wasser sofort zersetzt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 332). — $C_7H_8N_4O_2.HJ.J_2 + H_2O$ (SHAW, *Soc.* 69, 103). — $2C_7H_8N_4O_2.2HJ.J_3$ (SHAW). — $(C_7H_8N_4O_2).HCl.HJ.J_2$ (SHAW). — $(C_7H_8N_4O_2).2HCl.HJ.J_3$. Fast schwarze Tafeln (SHAW). — $C_7H_8N_4O_2.HNO_3$. Schiefe, rhombische Säulen. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_7H_8N_4O_2.HNO_3.AgNO_3$. Silberglänzende Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser (charakteristisch). — Acetat $C_7H_8N_4O_2.C_2H_4O_2$. Voluminöser Niederschlag (SCH., P.). — Salicylat $C_7H_8N_4O_2.C_7H_6O_8$. Nadeln (MERCK, *Privatmittl.*).

Aethyltheobromin $C_9H_{12}N_4O_2 = C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$. *B.* Aus Theobrominkalium und Aethyljodid (VAN DER SLOOTEN, *C.* 1897 [1] 284; vgl. PHILIPS, *B.* 9, 1308). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 164—165°. Sublimirt unzersetzt. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3 , dieselbe Reaktion wie Kaffein. Beim Behandeln mit Natronlauge entsteht Homokaffeidincarbonsäure $C_9H_{14}N_4O_3$, deren Kupfersalz der Formel $Cu(C_9H_{13}N_4O_3)_2 + 4H_2O$ entspricht (SLOOTEN, *R.* 15, 189). Brom erzeugt Bromäthyltheobromin. Bei der Oxydation durch CrO_3 oder HNO_3 entstehen Methyläthylparabansäure, NH_3 , CO_2 und Methylamin. — Salze: SLOOTEN, *R.* 15, 189. — $Ag.C_9H_{11}N_4O_2$. Niederschlag. — $C_9H_{12}N_4O_2.HCl + 2H_2O$. — $C_9H_{12}N_4O_2.AgNO_3$.

Jodmethalat $C_9H_{12}N_4O_2.CH_3J$ (SLOOTEN). — Aethyltheobromin verbindet sich nicht mit Aethyljodid.

Propyltheobromin $C_{10}H_{14}N_4O_2 = C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$. Schmelzp.: 136° (SLOOTEN).

Isobutyltheobromin $C_{11}H_{16}N_4O_2 = C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2$. Schmelzpunkt: 129—130° (SLOOTEN).

Chloräthyltheobromin $C_7H_7ClN_4O_2(C_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln von Aethyltheobromin mit HCl und $KClO_3$ (VAN DER SLOOTEN). — Schmelzp.: 141°. Wird von $HCl + KClO_3$ in Methyläthylalloxan $C_7H_8N_2O_4$ und Aethylapothobromin $C_8H_9N_3O_5$ (Schmelzp.: 137—138°) übergeführt.

Bromtheobromin $C_7H_7BrN_4O_2$. *D.* Wie bei Bromkaffein. Man reinigt das Produkt durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit H_2SO_4 (E. FISCHER, *A.* 215, 305). — Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem. Löslich in concentrirter Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar. Leicht löslich in Kalilauge, schwer in NH_3 . Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht δ -Dimethylharnsäure. — Das Silbersalz erhält man durch Versetzen einer warmen Lösung von 1 Thl. Bromtheobromin in 7 Thln. verdünntem Ammoniak mit einer ammoniakalischen Lösung von $1\frac{1}{2}$ Thln. $AgNO_3$. Man verjagt das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit Wasser, bis der Ammoniakgeruch verschwindet.

Aethylbromtheobromin $C_9H_{11}BrN_4O_2 = C_7H_6(C_2H_5)BrN_4O_2$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Bromtheobrominsilber (bei 130° getrocknet) mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Aethyljodid 15 bis 30 Stunden lang auf 100°. Der Röhreninhalt wird mit Salzsäure (von 20%) ausgekocht

und die Lösung durch Wasser gefällt (E. FISCHER, A. 215, 306). — Gleich dem Bromkaffein und verhält sich wie dieses.

Dasselbe (?) Bromäthyltheobromin entsteht beim Bromiren von Aethyltheobromin (VAN DER SLOOTEN). — Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Liefert, mit alkoholischem Kali, Aethoxyläthyltheobromin $C_2H_5O.C_7H_6N_4O_2(C_2H_5)$ (Schmelzp.: 154°).

Hydroxyäthyltheobromin $C_6H_9N_3O_3 = C_7H_6(C_2H_5)N_4O_2.OH.$ B. Beim Kochen von Aethoxyäthyltheobromin (s. u.) mit HCl (FISCHER). — Gleich völlig dem Hydroxykaffein.

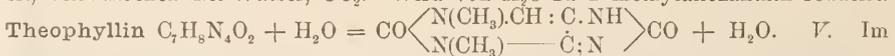
Aethoxyäthyltheobromin $C_{11}H_{16}N_4O_3 = C_7H_6(C_2H_5)N_4O_2.OC_2H_5.$ B. Beim Kochen von Aethylbromtheobromin mit Kali und Alkohol, wie bei Aethoxykaffein (FISCHER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 153°.

Diäthoxyhydroxyäthyltheobromin $C_{13}H_{22}N_4O_6 = C_7H_6(C_2H_5)N_4O_2(OC_2H_5)_2.$ B. Beim Behandeln von Hydroxyäthyltheobromin mit Brom und Alkohol, wie bei Diäthoxyhydroxykaffein (FISCHER). — Schmelzp.: 152°. In Alkohol viel leichter löslich als das entsprechende Kaffeinderivat.

Apoäthyltheobromin $C_8H_9N_3O_5.$ B. Entsteht, neben Methylamin, bei raschem Verdampfen von Diäthoxyhydroxyäthyltheobromin mit HCl (von 20%) auf dem Wasserbade (FISCHER). — Langsam krystallinisch erstarrendes Harz. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, völlig zersetzt.

Hypoäthyltheobromid $C_7H_9N_3O_3.$ B. Entsteht, neben Apoäthyltheobromin, beim Einleiten von Chlor in eine auf -10° abgekühlte Lösung von Hydroxyäthyltheobromin in rauchender Salzsäure (FISCHER). Man verdampft auf dem Wasserbade zum Syrup, behandelt diesen mit wenig Wasser und kocht die ausgeschiedene, krystallinische Masse mit Wasser, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört. — Krystalle. Schmelzp.: 142°. Destillirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

Apotheobromin $C_6H_5N_3O_5$ (?). B. Entsteht, neben Methylalloxan, beim Behandeln von Theobromin mit HCl und $KClO_3$ (MALY, ANDREASCH, M. 3, 108). — D. Wie bei Apokaffein. — Krystallpulver. Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, CO_2 . Wird von H_2S zu Dimethylalloxanthin reducirt.



Thee (KOSSEL, H. 13, 298). — B. Das Hydrojodid entsteht bei 15—20 Minuten langem Erwärmen auf 100° von (1 Thl.) Chlortheophyllin mit (8 Thln.) starker HJ (und Jodphosphonium) (E. FISCHER, ACH, B. 28, 3139). — D. Das alkoholische Extrakt der Theeblätter wird zum Syrup verdunstet, wobei das meiste Kaffein auskrystallirt. Das Filtrat davon verdünnt man mit Wasser, säuert mit H_2SO_4 an, filtrirt nach längerem Stehen, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und fällt durch $AgNO_3$. Den nach 24 Stunden abfiltrirten Niederschlag erwärmt man mit HNO_3 ; beim Erkalten krystallisiren die Silbersalze des Adenins und Hypoxanthins. Das saure Filtrat wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag, in Gegenwart von etwas HNO_3 , durch H_2S zerlegt. Aus der von Ag_2S abfiltrirten Lösung krystallisirt, nach dem Eindampfen, erst Xanthin und dann Theophyllin. Die Mutterlauge davon befreit man durch wenig $Hg(NO_3)_2$ von Beimengungen und fällt dann durch mehr $Hg(NO_3)_2$, unter gleichzeitigem Zusatz von Soda, so dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Der Quecksilberniederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Dünne, monokline (SCHEIBE, H. 13, 301) Tafeln. Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 264° . Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Beim Verdampfen mit Chlorwasser hinterbleibt ein scharlachrother Rückstand, der sich mit NH_3 violett färbt. Bei der Oxydation durch $KClO_3 + HCl$ entsteht Dimethylalloxan, das von H_2S zu Amalinsäure reducirt wird. Aus Theophyllinsilber und CH_3J entsteht Kaffein. — $Ag.C_7H_7N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag. Löst sich langsam beim Kochen mit NH_3 und scheidet sich daraus krystallinisch aus. Wird bei 130° wasserfrei. — Das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser.



Erhitzen auf $140-145^\circ$, unter Umschütteln, von (1 Thl.) γ -Dimethylharnsäure mit (2 Thln.) PCl_5 und (4 Thln.) $POCl_3$ (E. FISCHER, ACH, B. 28, 3138). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um. — Feine Nadeln (aus Aceton). Schmilzt gegen 300° unter Zersetzung. Löslich in mehr als 150 Thln. kochendem Wasser. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Alkalien. Liefert, beim Erwärmen mit HJ, Theophyllin. Beim Erhitzen mit CH_3J (und Aether) entsteht Chlorkaffein.

Bromtheophyllin $C_7H_7BrN_4O_2$ (bei 110°). *B.* Bei vierstündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von (1 Thl.) getrocknetem Theophyllin mit (5 Thln.) Brom (E. FISCHER, *ACH*, *B.* 28, 3142). Entsteht auch, neben Chlortheophyllin, bei $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen, unter Umschütteln, von (2 Thln.) getrockneter γ -Dimethylharnsäure mit (4 Thln.) PBr_5 und (7 Thln.) $POCl_3$ auf 145° (E. F., A.). — Kleine Spießse (aus Alkohol). Schmilzt bei $315\text{--}320^\circ$, unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser, leicht in verd. Alkalien.

Methyltheobromin, Kaffein, Thein, Trimethylxanthin $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = (CH_3)_N \cdot CH : C.N(CH_3) \rangle CO + H_2O$. *V.* In den Kaffeebohnen (ROBIQUET, PELLETIER;

CAVENTOU, *Berz. Jahresber.* 4, 180; in den Kaffeeblättern (STENHOUSE, *A.* 89, 244; CORPUT, *A.* 93, 127). — Im Thee (JOBST, *A.* 25, 63; MULDER, *A.* 28, 319). In der Guarana (brasilianisches Nahrungsmittel aus den Früchten der *Paullinia sorbilis* bereitet) (BERTHELOT, DECHASTELUS, *A.* 36, 90). Im Paraguaythee (aus den Blättern von *Ilex paraguayensis*) (STENHOUSE, *A.* 45, 368; 46, 228). In kleiner Menge in Cacao (E. SCHMIDT, *A.* 217, 306). Die Kolanüsse (Samen des Kolabaumes *Cola acuminata* R. Br.) (ATFIELD, *J.* 1865, 632) halten 2,3 % Kaffein und 0,02 % Theobromin (HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN, *Bl.* 38, 250). — *B.* Beim Behandeln von Theobrominsilber mit Methyljodid (STRECKER, *A.* 118, 170). $Ag.C_8H_7N_4O_2 + CH_3J = CH_3.C_8H_7N_4O_2 + AgJ$. Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Theobromin, Kali und Methyljodid mit Alkohol auf 100° (E. SCHMIDT, PRESSLER, *A.* 217, 295). Aus Theophyllinsilber und CH_3J (KOSSEL, *H.* 13, 305). Bei 24stündigem Erhitzen auf 100° von (0,4 g) Methylxanthinsilber mit (2 Mol.) CH_3J und (0,8 ccm) Holzgeist (BONDZYNSKI, GOTTLIEB, *B.* 28, 1116). Beim Kochen von Heteroxanthin mit CH_3J und alkoholischer Kalilauge (KRÜGER, SALOMON, *H.* 21, 178). Beim Erhitzen von 1 Thl. Kaffeindincarbonensäure $C_8H_{12}N_4O_3$ mit 6 Thln. $POCl_3$ auf 115° (E. FISCHER, BROMBERG, *B.* 30, 220). — *D.* 1 Thl. Thee wird in 4 Thln. heißem Wasser aufgeweicht, dann 1 Thl. gelöschter Kalk hinzugefügt, die Mischung im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit $CHCl_3$ ausgezogen (CAZENEUVE, CAILLOL, *Bl.* 27, 199). — Für die Darstellung im Großen wird der wässrige Auszug des Thees, unter Zusatz von Bleiglätte, zum Syrup concentrirt und dann mit Pottasche und Alkohol versetzt. Man verdunstet die alkoholische Lösung und krystallisirt das ausgeschiedene Kaffein aus Wasser und aus Benzol um (GROSSCHOPFF, *J.* 1866, 470). — Feine, seideglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei $234\text{--}235^\circ$ (STRECKER); $226\text{--}229^\circ$ (B., G.). Sublimirt unzersetzt. Spec. Gew. = 1,23 bei 19° (PFAFF, *Berz. Jahresber.* 12, 261). Mol.-Verbrennungswärme = 1014,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380; MATIONON, *A. ch.* [6] 28, 380). Es lösen bei $15\text{--}17^\circ$, je 100 Thle.: Wasser — 1,35 Thle.; Alkohol (von 85°) — 2,3 Thle.; Alkohol (absoluter) — 0,61 Thle.; Aether (absoluter) — 0,044 Thle.; CS_2 — 0,059 Thle.; $CHCl_3$ — 12,97 Thle. wasserfreies Kaffein. Bei Siedehitze lösen je 100 Thle.: Alkohol (absoluter) — 3,12 Thle.; Aether (absoluter) — 36 Thle.; CS_2 — 0,454 Thle.; $CHCl_3$ — 19,02 Thle.; wasserfreies Kaffein. 100 Thle. Wasser lösen bei 65° 45,5 Thle. wasserfreies Kaffein (COMMAILLE, *B.* 8, 1591). Bei der Einwirkung von Chlor auf, in Wasser vertheiltes, Kaffein entsteht zuerst Chlorkaffein, dann erfolgt Spaltung in Dimethylalloxan und Methylharnstoff. Das Dimethylalloxan zerfällt weiter in Chloreyan, Methylamin, Amalinsäure und Cholestrophan. Mit $KClO_3$ und HCl wird außerdem etwas Apokaffein $C_7H_7N_3O_5$ gebildet. Beim Erhitzen mit PCl_5 (+ $POCl_3$) auf 180° entsteht β -Trichloromethylpurin. Erhitzt man Kaffein mit (3 At.) Brom und (20 Thln.) Wasser auf 100° , so entstehen Bromkaffein, Amalinsäure und Cholestrophan. Bei Anwendung von 4 Atomen Brom erhält man Bromkaffein, Methylamin und Cholestrophan, und bei 6 Atomen Brom fehlt das Bromkaffein ganz (MALY, HINTEREGGER). Salpetersäure erzeugt zunächst Amalinsäure und dann CO_2 , Methylamin und Dimethylparabansäure, aber kein NH_3 (SCHMIDT, PRESSLER). Mit Chromsäuregemisch entstehen Cholestrophan, CO_2 und Methylamin. $C_8H_{10}N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_5H_8N_2O_3 + 2CO_2 + NH_2(CH_3) + NH_3$ (MALY, HINTEREGGER, *M.* 1, 138). Ebenso wirkt Ozon (LEIPEN, *M.* 10, 184). Wird von kalter Kalilauge zunächst in Kaffeindincarbonensäure $C_8H_{12}N_4O_3$ übergeführt, welche, schon beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Kaffeidin zerfällt. Beim Kochen mit Baryt (oder alkoholischem Kali) zerfällt Kaffein zunächst in CO_2 und Kaffeidin und dann in CO_2 , NH_3 , Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin. Concentrirte Salzsäure ist bei 200° ohne Wirkung; bei $240\text{--}250^\circ$ entstehen CO_2 , NH_4Cl , Methylamin u. a. Körper (SCHMIDT, *A.* 217, 270). $C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + CH_2O + C_6H_7NO_2$. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — Schmeckt schwach bitter. Kaffein, einem Hunde eingegeben, geht zum größten Theile in den Harn als Methylxanthin über. Giftig (STRAUCH, *J.* 1867, 808). Künstliche Respiration macht das Gift unschädlich (AUBERT, *J.* 1872, 805).

Reaktionen auf Kaffein. Kaffein hinterlässt, beim Abdampfen mit konzentrierter Salpetersäure, einen gelben Fleck von Amalinsäure, der sich in Ammoniak mit Purpurfarbe löst (Murexidprobe) (ROCHLEDER, A. 69, 120). Kaffein, mit etwas Chlorwasser verdampft, hinterlässt einen purpurrothen Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen goldgelb, mit NH_3 aber wieder roth wird (SCHWARZENBACH, J. 1861, 871).

Quantitative Bestimmung des Kaffeins (WEYRICH, *Fr.* 12, 104). Man kocht die zu analysirende Substanz wiederholt mit Wasser aus, verdunstet den wässrigen Auszug zum Syrup, giebt dann Magnesia bis zur alkalischen Reaktion hinzu, verdunstet im Wasserbade zur Trockne und zieht mit CHCl_3 aus (MULDER; WEYRICH). Ebenso verföhrt MARKOWNIKOW (*Z.* 8, 226), nur zieht er die trockne Masse mit kochendem Benzol aus. Die Lösung des Kaffeins wird verdunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Er muss sich völlig klar in Wasser lösen. Sind Fetttheile beigemengt, so kocht man das Kaffein wiederholt mit Wasser aus, verdunstet die wässrige Lösung zur Trockne und wägt (COMMAILLE, *Bl.* 25, 261). Verfahren von GRANDVAL, LAJOUX: *Bl.* [3] 11, 188. — Man kocht 25 g gepulverten Thee dreimal mit je 25 g Wasser aus, engt das ganze Gemisch auf dem Wasserbade ein, bis der Thee, beim Auspressen, noch Wasser ausgiebt und extrahirt dann mit CHCl_3 u. s. w. (PETIT, LÉGRIP, *Bl.* 1877, 290; PETIT, FERRAT, *Bl.* [3] 15, 814). Beigemengtes Chlorophyll entfernt man durch Lösen des Kaffeins in kalter Schwefelsäure (von 10 %) (Gr., L.). — Man fällt die mit verd. H_2SO_4 versetzte Kaffeelösung mit titrirter Jod-Jodkaliumlösung und bestimmt im Filtrate das überschüssige Jod durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (GOMBERG, *Amer. soc.* 18, 339; KNOX, PRESCOTT, *Am. soc.* 19, 70). — MARKOWNIKOW fand im Thee 2,08—2,44 % Kaffein. Die Güte des Thees (sein Wohlgeschmack) hängt nicht vom Kaffein ab. — STENHOUSE (A. 102, 261) fand in den Kaffeebohnen 0,8—1,0 %; in getrockneten Kaffeeblättern 1,26 %; im Paraguaythee 1,2 %, in der Guarana 5,07 % Kaffein. Die rohen Kaffeebohnen halten 0,5—1 % (GRAHAM, STENHOUSE, CAMPBELL, J. 1856, 815), 0,71—0,85 % (AUBERT, J. 1872, 805) Kaffein. Beim Rösten des Kaffees entweicht nur wenig Kaffein, denn dunkel gerösteter Kaffee enthält 0,93 % Kaffein. (Aus stark gebrannten Bohnen wird das Kaffein leichter ausgezogen als aus schwach gebrannten) (AUBERT).

Salze: E. SCHMIDT, A. 217, 283; B. 14, 814. — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HCl}$. Monokline Krystalle (HERZOG, A. 26, 344; 29, 171). Hält $2\text{H}_2\text{O}$ (Sch.). Hinterlässt an der Luft allmählich freies Kaffein. Giebt an Wasser oder Alkohol sofort alle Säure ab. — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot 2\text{HCl}$. Wasserfreies Kaffein absorhirt 2 Mol. Salzsäuregas (MULDER, *Berz. Jahresh.* 17, 302). — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{Br}_4$. Rothe, mikroskopische Krystalle, erhalten durch sehr langsames Einleiten von trockenem HCl in eine verd. Lösung von Kaffein und Brom in CHCl_3 (GOMBERG, *Amer. soc.* 18, 364). Schmelzp.: 149° . Beim Stehen mit Alkohol oder Aether entsteht $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$. — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{J}_2$. Hellbraune Körner, erhalten durch Einleiten von HCl in eine Lösung von Kaffein und Jod in CHCl_3 (G., *Amer. soc.* 18, 356). Schmelzp.: 165° . Wird durch Wasser rasch zersetzt. — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{ClJ}$. Prismen (TILDEN, *Z.* 1866, 350). Zersetzt sich bei 180 — 190° unter Bildung von Chlorkaffein (WERNEKE, *Privatmitth.*). — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HgCl}_2$. Nadeln (NICHOLSON, A. 62, 78; HINTERBERGER, A. 82, 316). Schmelzp.: 246° (kor.) (DUNSTAN, SHEPHEARD, *Soc.* 63, 200). Löslich bei 17° in 263 Thln. Wasser (DAVIES, J. 1890, 776). — $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Kleine, orangefarbene Krystalle (STENHOUSE, A. 46, 229); löslich in 20 Thln. kalten Wassers und in 50 Thln. kalten Alkohols (STAHLSCHMIDT, J. 1861, 773). Scheidet sich zuweilen wasserhaltig aus; verliert bei 100° das Krystallwasser (Sch.). — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Goldgelbe Blättchen, die sich, beim Auswaschen mit Wasser oder Alkohol, theilweise zersetzen (Sch.). Schmilzt bei 243° (kor.) und, nach dem Entwässern, bei $248,5^\circ$ (DUNSTAN, SHEPHEARD, *Soc.* 63, 198). Bei kurzem Kochen mit Wasser scheidet sich Aurochlorkaffein $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{AuCl}_2$ als gelber, amorpher Niederschlag aus, Schmelzpunkt: 207° (kor.); unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber löslich in HCl, unter Rückbildung von $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$ (D., Su.). — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{AuCl}_3\cdot\text{KCl}$. Dunkelrothe Nadeln (aus CHCl_3 + Alkohol). Schmelzp.: 228° (kor.) (D., Su.). — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystalle (Sch.). — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_4$. Kleine, orangerothe Prismen, erhalten durch Einleiten von Bromdämpfen, im CO_2 -Strome, durch eine bromwasserstoffhaltige Kaffeelösung (G., *Amer. soc.* 18, 358). Schmilzt bei 170° , dabei zunächst 2 At. Brom verlierend. Geht, durch Stehen, schneller durch Digeriren mit wasserfreiem Aether, in das Salz $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$ über, das gelb, amorph ist und bei 170° schmilzt. Es ist unlöslich in CHCl_3 und Aether. Beim Stehen mit Wasser wird das Tetrabromid regenerirt. — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HBr}\cdot\text{J}_4$. Chokoladebrauner Niederschlag (G., *Amer. soc.* 18, 354). Schmelzp.: 183° . — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HJ}$ und $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot 2\text{HJ}$ sind sehr zersetzlich (Sch.). — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HJ}\cdot\text{J}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Lange, metallgrüne, Prismen; äußerst leicht löslich in Weingeist (TILDEN, *Z.* 1865, 455). — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HJ}\cdot\text{J}_2$. Lange, metallgrüne Prismen, erhalten durch Aussetzen einer, mit etwas HJ versetzten, Lösung von Kaffein in verd. Alkohol an die Sonne (G., *Amer. soc.* 18, 351). Schmelzp.: 171° . — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HJ}\cdot\text{J}_4$.

Violettblauer Niederschlag, erhalten durch Fällen von Kaffein mit Jod-Jodkaliumlösung, in Gegenwart von etwas verd. H_2SO_4 (G., *Amer. soc.* 18, 335, 352). Körner (aus Essigäther). Schmelzpt.: 215° . Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Leicht löslich in Alkohol, unter Zersetzung. — $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HNO_3$. Tafeln (SCHMIDT, *Privatmitth.*). — $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot AgNO_3$. Krystalle; schwer löslich in kaltem Wasser (NICHOLSON). — $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln; krystallisirt auch zuweilen mit H_2O (SCH).

Acetat $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot (C_2H_4O_2)_2$. Nadeln (SCH.). — Propionat $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot 2C_3H_6O_2$ (GAZE, *Privatmitth.*). — Butyrat $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_4H_8O_2$. Kurze Nadeln (SCH.). — Isovalerianat $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_5H_{10}O_2$. Fettglänzende Nadeln (SCH.). — Oxalat $(C_8H_{10}N_4O_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 18° 1,65 g Salz (LEIPEN, *M.* 10, 189). — Citrat $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_6H_8O_7$ (GAZE). — $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot Hg(CN)_2$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOH, SVOBODA, *A.* 83, 341). — Cyanurat $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_3H_5N_3O_3 + 4H_2O$. Kleine Säulen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 229). — Dicyanurat $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot (C_2H_3N_3O_3)_2 + 8H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., P.). — Kaffeesaures Kaffein $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_9H_8O_4 + 2H_2O$. Kurze Nadeln (HLASIWETZ, *A.* 142, 226).

Methylkaffein. Das Jodid $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3J + H_2O$ entsteht leicht aus Kaffein und CH_3J (TILDEN, *Z.* 1865, 456) bei 130° (E. SCHMIDT, *A.* 217, 286). Es bildet große trikline Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen, aber wenig in Alkohol, und fast gar nicht in Aether. Wird bei 100° wasserfrei und zerfällt bei 190° glatt in Kaffein und CH_3J (SCHMIDT, SCHILLING, *A.* 228, 142). — $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3J \cdot J_2$.

Die freie Base $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3(OH) + H_2O$, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden (E. SCHMIDT, SCHILLING, *A.* 228, 143), bildet eine strahlig-krystallinische Masse. Schmilzt bei 90 – 91° und nach dem Entwässern (bei 100°) bei 137 – 138° . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Aether und Ligroin. Reagirt neutral. Nicht giftig. Zersetzt sich wenig bei 170° , zerfällt aber bei der Destillation in Kaffein und Methylamin. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2 , Ameisensäure, Methylamin und Sarkosin. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° werden CO_2 , Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure gebildet. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erzeugt schon bei gewöhnlicher Temperatur CO_2 , Methylamin und Cholestrophan. Mit $KClO_3$ und HCl werden Dimethylalloxan, Allokaffein, Amalinsäure, Cholestrophan und Methylamin gebildet. Mit Brom entsteht ein äußerst unbeständiges Additionsprodukt, das durch Wasser in HBr , Methylamin, Cholestrophan und Allokaffein zerfällt (SCHMIDT, SCHILLING). Mit Chromsäuregemisch werden CO_2 , Ameisensäure, Cholestrophan und Methylamin gebildet. Rauchende Salzsäure (oder mäßig verdünnte Schwefelsäure) bewirkt, schon in der Kälte, theilweise Zerlegung unter Abscheidung von Ameisensäure, Methylamin und Amalinsäure, offenbar unter vorheriger Bildung von Dimethyldialursäure. $2C_8H_{10}N_4O_8 + 6H_2O = 2CH_2O_2 + 4NH_2 \cdot CH_3 + 2C_6H_8N_2O_4$. — $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3Cl + H_2O$. Tafeln (aus Aether-Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und zerfällt bei 200° in Kaffein und CH_3Cl (SCHMIDT, SCHILLING). — $(C_8H_{10}N_4O_2 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangerothe Krystallkörner. Sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylkaffein. Beim Erhitzen von Kaffein mit Aethyljodid auf 120° entsteht das Superjodid des Aethylkaffeins $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_2H_5J \cdot J_2$ (TILDEN). Es bildet glänzende Blätter. — $(C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$.

Chlorkaffein $C_8H_9ClN_4O_2 = \begin{matrix} (CH_3)N.CCl= & C.N(CH_3) \\ & \diagdown \\ & CO.N(CH_3).C:N \end{matrix} > CO$. B. Durch Einleiten

von Chlor in, mit Wasser angerührtes, Kaffein (ROCHLEDER, *J.* 1850, 435). Bei 20stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Thl.) Chlortheophyllinsilber mit (1 Thl.) CH_3J und (2 Thln.) Aether (E. FISCHER, *ACH.* B. 28, 3140). — D. Man leitet völlig trocknes Chlor in eine siedende Lösung von 1 Thl. wasserfreiem Kaffein in 8 Thle. $CHCl_3$, bis der entstandene Niederschlag sich gelöst hat, und kein HCl mehr entweicht. Man verdunstet das Chloroform und kocht den Rückstand mit Wasser aus (E. FISCHER, *A.* 215, 262; FISCHER, REESE, *A.* 221, 336). — Nadeln. Schmelzpunkt: 188° . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol. Löst sich leicht in konzentrierten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird, beim Behandeln mit HCl und Zinkstaub, in Kaffein zurück verwandelt. Verhält sich gegen NH_3 und alkoholisches Kali wie Bromkaffein. Beim Erwärmen mit Normalkalilauge entstehen Methylamin und Hydroxykaffein. Beim Kochen mit KCN und Alkohol entsteht Kaffein-carbonsäureamid $C_8H_9N_4O_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

Salze: GOMBERO, *Amer. soc.* 18, 364. — $C_8H_9ClN_4O_2 \cdot HCl$. — $C_8H_9ClN_4O_2 \cdot HCl \cdot Br_2$. Kleine, rothe Prismen, erhalten durch langsames Einleiten von HCl in eine Lösung von Chlorkaffein und Brom in $CHCl_3$. Schmelzpt.: 153° . Wird durch Wasser zersetzt. — $C_8H_9ClN_4O_2 \cdot HCl \cdot J_4$. Blauschwarz; krystallinisch. Schmelzpt.: 137° . — $C_8H_9Cl \cdot N_4O_2 \cdot HBr$. Br_2 . Dunkelrothe, kurze Prismen. Schmelzpt.: 151° . Bei mehrtägigem Stehen mit

(wiederholt erneuertem, wasserfreiem) Aether hinterbleibt ein gelbes, amorphes Pulver $C_8H_9ClN_4O_2 \cdot HBr \cdot Br$, das bei 189° , unter Zersetzung, schmilzt. — $C_8H_9ClN_4O_2 \cdot HBr \cdot J_5$. Schmelzpz.: 169° . — $C_8H_9ClN_4O_2 \cdot HJ$. — $C_8H_9ClN_4O_2 \cdot HJ \cdot J_5$. Schwarzes, amorphes Pulver. Schmelzpz.: $185-186^\circ$.

Bromkaffein $C_8H_9BrN_4O_2$. *D.* Man trägt allmählich 10 g getrocknetes Kaffein in 50 g kalten Broms ein, erhitzt nach 12 Stunden die Masse auf 100° und schliesslich auf 150° , entfärbt durch SO_3 , löst in konzentrierter Salzsäure und fällt mit Wasser (E. FISCHER, *A.* 215, 264). — Mikroskopische Nadeln (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 614). Schmelzpz.: 206° (F.). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heifser Essigsäure und Salzsäure. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether (MALY, HINTEREGGER, *M.* 3, 91). Leicht löslich in NH_3 (Unterschied von Amalinsäure). Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° , Aminokaffein; beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Aethoxykaffein gebildet. Wird, beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser, nicht verändert; beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser wird aber sehr leicht Kaffein regeneriert (M., H.). Gibt mit Chlorwasser die Kaffeinreaktion.

Salze: GOMBERG, *Amer. soc.* 18, 370. — $C_8H_9BrN_4O_2 \cdot HCl$. — $C_8H_9BrN_4O_2 \cdot HCl \cdot Br_4$. Tiefrothe Nadeln. Schmelzpz.: 157° . — $C_8H_9BrN_4O_2 \cdot HCl \cdot J_5$. Braune oder dunkelblaue Krystalle. Schmelzpz.: 136° . — $C_8H_9BrN_4O_2 \cdot HBr$. — $C_8H_9BrN_4O_2 \cdot HBr \cdot Br_5$. Dunkelorange-rothe, kurze Prismen. Schmelzpz.: 156° . Bei wiederholtem Behandeln mit wasserfreiem Aether hinterbleibt das gelbe Salz $C_8H_9BrN_4O_2 \cdot HBr \cdot Br$, das bei 206° , unter Zersetzung, schmilzt. — $C_8H_9BrN_4O_2 \cdot HBr \cdot J_5$. Dunkelbraun; amorph. Schmelzpz.: 160° . — $C_8H_9BrN_4O_2 \cdot HJ$. — $C_8H_9BrN_4O_2 \cdot HJ \cdot J_5$. Schwarzes, amorphes Pulver. Schmelzpz.: 183° .

Nitrokaffein $C_8H_9N_5O_4 = C_8H_9(NO_2)_2N_4O_2$. *D.* Durch Abdampfen von Kaffein mit konc. Salpetersäure (SCHULTZEN). — Das von STENHOUSE (*A.* 46, 229) früher dargestellte Nitrokaffein ist Cholestrophan (Dimethylparabansäure) (ROCHLEDER, *A.* 73, 57).

Aminokaffein $C_8H_{11}N_5O_2 = C_8H_9(NH_2)N_4O_2$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Bromkaffein mit 10 Thln. konzentriertem alkoholischen Ammoniak auf 130° (E. FISCHER, *A.* 215, 265). — Feine Krystalle. Schmilzt oberhalb 360° zu einer bräunlichen Flüssigkeit und sublimirt, bei stärkerem Erhitzen, fast unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt.

Methylaminokaffein $C_9H_{13}N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2 \cdot NH(CH_3)$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 100° von 5 g Chlorkaffein mit 12 ccm Methylaminlösung (von 33%) und 40 ccm Alkohol (CRAMER, *B.* 27, 3089). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei $310-315^\circ$ unter Bräunung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Aethylaminokaffein $C_{10}H_{15}N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2 \cdot NH(C_2H_5)$. *B.* Wie bei Methylaminokaffein (CRAMER, *B.* 27, 3089). — Nadeln. Schmelzpz.: $226-230^\circ$.

Anilinokaffein $C_{14}H_{15}N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 260° unter Zersetzung (CRAMER, *B.* 27, 3090). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in CO_2 und Anilinokaffeidin $C_{18}H_{17}N_5O$, und bei 160° in Anilin, NH_3 , $CH_3 \cdot NH_2$ und Sarkosin. Mit $KClO_3$ (+ HCl) entstehen Chloranil und Dimethylalloxan. — $C_{14}H_{15}N_5O_2 \cdot HCl$. Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{14}N_6O_8 = C_8H_9N_4O_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. Zersetzt sich gegen 225° (CRAMER). Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

Benzoylderivat $C_{21}H_{19}N_5O_8 = C_8H_9N_4O_2 \cdot N(C_6H_5O) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus (1 Thl.) Anilinokaffein und (10 Thln.) Benzoylchlorid (CRAMER). — Schmelzpz.: 225° .

Toluidinokaffein $C_{15}H_{17}N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, a. o-Derivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Dunkelfärbung, gegen 230° (CRAMER).

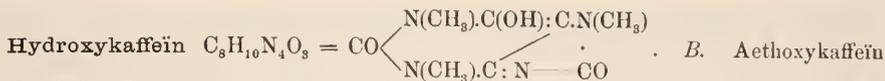
b. p-Derivat. Schmilzt, unter Gelbfärbung, bei $270-275^\circ$ (CRAMER).

1,3-4-Xylidinokaffein $C_{16}H_{19}N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzpz.: 210 bis 212° (CRAMER).

Hydrazinokaffein $C_8H_{12}N_6O_2 = C_8H_9N_4O_2 \cdot N_2H_2$. *B.* Bei 1stündigem Kochen von 20 g Chlorkaffein mit 200 ccm Wasser und Hydrazinhydrat (dargestellt aus 40 g Sulfat) (CRAMER, *B.* 27, 3090). — Nadeln. Zersetzt sich gegen 240° . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzalhydrazinokaffein $C_{15}H_{15}N_6O_2 = C_8H_9N_4O_2 \cdot N_2H \cdot CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus (1 Thl.) Benzaldehyd und (2 Thln.) Hydrazinokaffein, gelöst in verd. Essigsäure (CRAMER, *B.* 27, 3090). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, gegen 270° , unter Bräunung.

Azominokaffein $C_8H_9N_7O_2$. *B.* Aus salzsaurem Hydrazinokaffein und $NaNO_2$ (CRAMER). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser.



zerfällt, beim Erwärmen mit 10procentiger Salzsäure, in C_8H_5Cl und Hydroxykaffein (FISCHER). Beim Einleiten von HJ in eine Lösung von Diäthoxyhydroxykaffein in $CHCl_3$ (E. FISCHER, REESE, A. 221, 337). $C_{12}H_{20}N_4O_6 + 4HJ = C_8H_{10}N_4O_8 + 2C_2H_5J + J_2 + 2H_2O$. Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf 100° von (5 g) Chlorkaffein mit (44 ccm) Normalkalilauge (E. FISCHER, B. 28, 2486). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 345° und destillirt zum Theil unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; beträchtlich löslich in concentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Wird von concentrirter Salpetersäure und Brom schon in der Kälte zersetzt. Giebt mit Chlorwasser dieselbe Reaction (Amalinsäure) wie Kaffein. Entwickelt, bei längerem Kochen mit concentrirter Natronlauge, NH_3 und Methylamin. Wird von PCl_5 in Chlorkaffein übergeführt. Leitet man Chlor in eine stark abgekühlte Lösung von Hydroxykaffein in HCl, so entstehen Apokaffein und Hypokaffein. Erwärmt man aber die Lösung und setzt $KClO_3$ hinzu, so wird wesentlich Dimethylalloxan gebildet, neben etwas Apokaffein. Verbindet sich leicht mit Basen. — $Na_2C_8H_5N_4O_8 + 3H_2O$. Wird aus der Lösung des Hydroxykaffeins in Natronlauge, durch Alkohol, in feinen, verfilzten Nadeln gefällt. Aeusserst löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_5N_4O_8)_2 + 3H_2O$. Blumenkohlähnliche Aggregate aus sehr feinen Prismen gebildet. — Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich; aus der Lösung in NH_3 scheidet es sich, beim Verdunsten, in sehr feinen, verfilzten Nadeln ab.

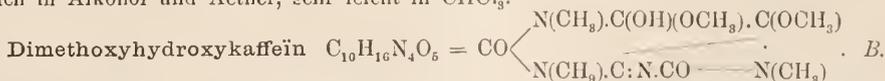
Bromid $C_8H_{10}N_4O_8.Br_2$. Entsteht durch Zusammenbringen von trocknem Hydroxykaffein mit 25 Thln. trockenem Brom und rasches Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade (E. FISCHER). — Feste, rothe Masse. Sehr unbeständig. Giebt mit Alkohol Diäthoxyhydrokaffein und Allokaffein.

Methyläther $C_9H_{12}N_4O_8 = C_8H_9(OCH_3)N_4O_2$. B. Aus Chlorkaffein, Natron und Holzgeist (E. FISCHER, B. 17, 1785). — Nadeln. Schmelzp.: 174° . Wird durch Erwärmen mit Salzsäure sehr leicht in Hydroxykaffein umgewandelt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}N_4O_8 = C_8H_9(OC_2H_5)N_4O_2$. B. Aus dem Silbersalz des Hydroxykaffeins und Aethyljodid. Man kocht 3 Thle. Bromkaffein mit 2 Thln. KOH und 10 Thln. Alkohol (FISCHER). — Nadeln. Schmelzp.: 140° . Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in verdünnter, kalter Salzsäure; beim Erwärmen tritt Spaltung in C_2H_5Cl und Hydroxykaffein ein.

Isoamyläther $C_{18}H_{20}N_4O_8 = C_8H_9(OC_5H_{11})N_4O_2$. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: $129,5^\circ$ (MAGNANINI, *Privatmithl.*). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Phenyläther $C_{14}H_{11}N_4O_8 = C_8H_9(OC_6H_5)N_4O_2$. Schmelzp.: 143° (MAGNANINI). Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$.



Beim Uebergiessen von Hydroxykaffeinbromid mit 4–5 Thln. kaltem Holzgeist und Fällen der Lösung mit Aether (E. FISCHER). — Krystalle. Schmelzp.: $178–179^\circ$. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol, schwer in der Kälte. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure, in Methylamin, Holzgeist, Hypokaffein und Apokaffein.

Diäthoxyhydroxykaffein $C_{12}H_{20}N_4O_6 = C_8H_9(OH)N_4O_2(OC_2H_5)_2$. B. Beim Uebergiessen von Hydroxykaffeinbromid mit der zehnfachen Menge kalten Alkohols (E. FISCHER). — D. Man suspendirt 10 Thle. Hydroxykaffein in 50 Thln. absolutem Alkohol, kühlt stark ab und fügt 12–15 Thle. Brom hinzu (FISCHER, A. 215, 273). — Trikline Prismen (HAUSHOFER, J. 1882, 366) (aus heissem Wasser). Schmilzt bei $195–205^\circ$ unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol und in Alkalien. Verhält sich gegen HCl wie die Methylverbindung. Liefert, beim Behandeln mit HJ, Hydroxykaffein. Löst sich beim Erwärmen in $POCl_3$; wird die Lösung stark abgekühlt, so scheiden sich Krystalle $OH.C_8H_9N_4O_2(OC_2H_5).Cl(?)$ ab, die in $CHCl_3$ löslich sind. Mit Alkohol liefern diese Krystalle wieder Diäthoxyhydroxykaffein und mit Wasser, schon in der Kälte, Dimethylalloxan (E. FISCHER, REESE, A. 221, 337).



Amid. Man leitet N_2O_8 in eine Lösung des Amids in H_2SO_4 (von 50%) und fällt durch Wasser (GOMBERG, *Ann.* 17, 412). — Seideglänzende Nadelchen. Schmilzt bei $225–226^\circ$, dabei in CO_2 und Kaffein zerfallend. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, CS_2

und Benzol. Zerfällt, unter Entwicklung von CO_2 , beim Kochen mit Wasser. — $\text{Na}.\bar{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $\text{K}.\bar{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ca}.\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Haarfeine Nadeln. — $\text{Ba}.\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Dicke, kurze Nadeln. — $\text{Cu}.\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag. — $\text{Ag}.\bar{\text{A}}$. Wird, aus ammoniakalischen Lösungen, als krystallinischer Niederschlag erhalten.

Methylester $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_4.\text{CH}_3$. *D.* Aus dem Silbersalze und CH_3J (GOMBERG). — Schmelzpt.: $201,5^\circ$. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aethylester $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_4.\text{C}_2\text{H}_5$. Schmelzpt.: $207-208^\circ$ (G.).

Amid $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3 = \text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2.\text{CO}.\text{NH}_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von 10 g Bromkaffein mit 3 g KCN und 300 ccm Alkohol (von 80%) (GOMBERG, *Am.* 17, 404). — Amorphes Pulver. Schmilzt nicht bei 360° . Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol. Wird, durch Kochen mit Mineralsäuren, in CO_2 und Kaffein zerlegt. Beim Kochen mit Kali entweichen NH_3 , Methylamin u. s. w.

Nitril, Cyankaffein $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2.\text{CN}$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 190° von 5 g Amid mit 5 g P_2O_5 (GOMBERG, *Am.* 17, 405). — Kleine Prismen. Schmelzpunkt: 151° . Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in CHCl_3 , unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Wasser langsam, in Gegenwart von KCN, aber rasch in das Amid übergeführt.

Apokaffein $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5 = \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{CO} \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Kaffein

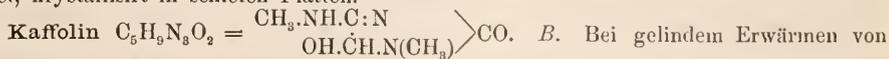
mit HCl und KClO_3 bei 50° (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 100). $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5 + \text{CH}_3.\text{NH}_2$. Bei raschem Verdampfen von 1 Thl. Diäthoxyhydroxykaffein mit 4 Thln. Salzsäure (von 20%) im Wasserbade (FISCHER, *A.* 215, 277). Entsteht, neben Hypokaffein, beim Einleiten von Chlor in eine auf -10° abgekühlte Lösung von Hydroxykaffein in rauchender Salzsäure (FISCHER). $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5 + \text{NH}_2(\text{CH}_3)$. — *D.* Siehe Kaffursäure (S. 963). — Man übergießt Kaffein mit HCl (spec. Gew. = 1,06) und trägt KClO_3 ein, doch so, daß die Temperatur nicht über 50° steigt. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser versetzt. Hierbei scheidet sich Apokaffein aus (MALY, ANDREASCH). — Scheidet sich aus konzentrierten, heißen Lösungen als Harz ab, das langsam krystallinisch erstarrt; krystallisirt, aus verdünnter wässriger Lösung, allmählich in monoklinen (HAUSHOFFER, *J.* 1882, 365) Prismen. Schmelzpt.: $144-145^\circ$ (M., H.); $147-148^\circ$ (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Benzol; leicht in heißem, ziemlich in warmem Alkohol und noch leichter in Aether. Wird durch Alkalien sehr leicht zersetzt. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, glatt in CO_2 und Kaffursäure (M., H.). $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$.

Allokaffein, Methylapokaffein $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_5$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, wenn Hydroxykaffein, in Gegenwart von 92procentigem Alkohol, bromirt wird (FISCHER, *A.* 215, 275). Bleibt, beim Auskochen des Diäthoxyhydroxykaffeins mit Alkohol, ungelöst zurück. Ein größerer Antheil resultirt beim Verdunsten der bromhaltigen, alkoholischen Mutterlauge. Entsteht, in größerer Menge, beim Zerlegen des Bromadditionsproduktes des Methylkaffeins $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2.\text{CH}_3(\text{OH})$ durch Wasser (E. SCHMIDT, SCHILLING, *A.* 228, 169). — Trimetrische Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, unter theilweiser Sublimation, bei $196-198^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether, etwas leichter in CHCl_3 . Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Methylkaffursäure.

Hypokaffein $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3 = \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} : \text{N} \end{matrix} \rangle \text{CO} (?)$. *B.* Entsteht, neben Apo-

kaffein, beim Erwärmen von Diäthoxyhydroxykaffein mit HCl und beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von Hydroxykaffein (FISCHER, *A.* 215, 288). — *D.* Siehe Kaffursäure. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzpt.: 182° . Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol. Sehr beständig gegen Säuren, Oxydations- und Reduktionsmittel. Wird nicht verändert durch Kochen mit rauchender Salpetersäure und Chromsäuregemisch; auch HJ, Essigsäureanhydrid und PCl_5 wirken nicht ein. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser, erst in CO_2 und Kaffolin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ und dann in CO_2 , NH_3 , Methylamin, Oxalsäure und wenig Mesoxalsäure (?). Verbindet sich mit Basen. — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$. *D.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Thl. Hypokaffein in 50 Thln. Wasser mit Baryt bis zur alkalischen Reaction, fällt den überschüssigen Baryt durch CO_2 und konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade. Die Lösung wird mit so viel Alkohol versetzt, dass sie noch klar bleibt, und dann durch Aufkochen gefällt. — Sehr feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

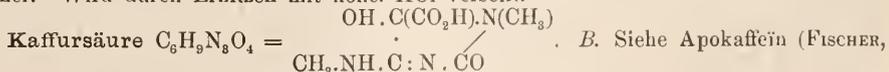
Zersetzt sich nicht durch Kochen mit Wasser, wohl aber schon durch kaltes Barytwasser. — Das Silbersalz, durch Versetzen einer Hypokaffeïnlösung mit AgNO_3 und NH_3 bereitet, krystallisirt in schiefen Platten.



Hypokaffeïn mit Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° (FISCHER, A. 215, 292). $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$. — *D.* Man kocht eine konzentrierte, heisse, wässrige Lösung von 1 Thl. Hypokaffeïn 2–3 Stunden lang mit 5 Thln. einer Lösung von Bleiessig (gebildet aus 2 Thln. Bleizucker, 1 Thl. Pb(OH)_2 und 3 Thln. heissem Wasser). Die filtrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt, durch H_2S entbleit und auf dem Wasserbade verdunstet. Den Rückstand zieht man mit heissem Alkohol aus und krystallisirt die sich aus dem Alkohol ausscheidenden Krystalle aus Wasser um. — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: $194\text{--}196^\circ$. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Aeuferst löslich in warmem Wasser, etwas schwerer in kaltem; ziemlich schwer selbst in kochendem, absolutem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Verbindet sich mit Basen (Ag_2O); aus einer Lösung in Baryt wird durch CO_2 aller Baryt gefällt. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Salzsäure; wird von salpetriger Säure, schon in der Kälte, völlig zerstört. Wird beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser sehr langsam zerlegt in CO_2 , NH_3 , Methylamin, Oxalsäure und wenig Mesoxalsäure. Liefert, mit Chromsäuregemisch, Cholestrophan. $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 + \text{O} = \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3 + \text{NH}_3$. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Methylharnstoff $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ gebildet. Zerfällt, mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, schon in der Kälte, in Methylharnstoff und Methyloxamidsäure. Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht, in der Kälte, Dimethyloxamid. $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{O}_2(\text{NH.CH}_3)_2 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Acetylcecaffin.

Acecaffin $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. *B.* Beim Abdampfen von Acetylcecaffin mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt salzsaures Acecaffin, das man durch Ag_2O zerlegt (FISCHER, A. 215, 300). — Prismatische Tafeln des rhombischen (HAUSNOFER, J. 1882, 366) Systems (aus Benzol). Schmelzp.: $110\text{--}111^\circ$. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit concentrirtem Barytwasser, in NH_3 , Methylamin und Dimethylharnstoff.

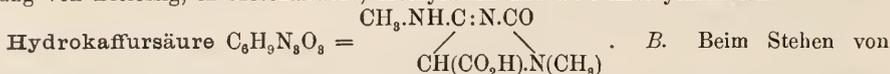
Acetylderivat $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_3\text{O}_2$. *B.* Man kocht 12–15 Stunden lang 1 Thl. Kaffolin mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört, verdampft dann wiederholt mit Alkohol zur Trockne, löst den Rückstand in wenig CHCl_3 und fällt mit Aether (FISCHER). — Monokline Tafeln (HAUSNOFER, J. 1882, 366). Schmelzp.: $106\text{--}107^\circ$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, CHCl_3 und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Erhitzen mit conc. HCl verseift.



A. 215, 280). — *D.* Man verdampft 20 g Diäthoxyhydroxykaffeïn mit 20 g HCl (spec. Gew. = 1,19) rasch, auf dem Wasserbade, zum Syrup, giebt das gleiche Volumen lauwarmen Wassers hinzu, kühlt dann auf 0° ab und filtrirt das ausgeschiedene Apokaffeïn nach einigen Stunden ab. (Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen noch etwas Apokaffeïn.) Das rohe Apokaffeïn kocht man $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden lang mit 5 Thln. Wasser, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört. Beim Abkühlen krystallisirt das meiste Hypokaffeïn aus. Die Mutterlauge verdampft man auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation, kühlt ab und filtrirt das ausgeschiedene Hypokaffeïn ab. Das Filtrat wird verdampft und aus dem Rückstande, durch siedenden Alkohol, die Kaffursäure ausgezogen (FISCHER). — Scheidet sich, beim Stehen der alkoholischen Lösung, in glänzenden, schiefen Tafeln ab, die an der Luft rasch verwittern. Schmilzt, unter Aufschäumen, bei $210\text{--}220^\circ$. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Aether und CHCl_3 . Wird von HCl oder Chlorwasser nicht verändert; Salpetersäure und Chromsäuregemisch wirken aber rasch oxydirend ein. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, kein Cholestrophan. Wird von HJ leicht zu Hydrokaffursäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$ reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit einer konzentrirten Bleiessiglösung, in Mesoxalsäure, Methylamin und Methylharnstoff. $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6 + \text{CH}_3\text{.NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$. Kaffursäure ist eine schwache Säure; das leicht lösliche Baryumsalz wird durch CO_2 zerlegt. — $\text{Ag.C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$. Scheidet sich, nach einiger Zeit, in Tafeln ab, wenn man eine Kaffursäurelösung mit etwas NH_3 und AgNO_3 versetzt.

Methylkaffursäure $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$. *B.* Allokaffeïn (1 Thl.) zerfällt, bei einstündigem Kochen mit (50 Thln.) Wasser, in CO_2 und Methylkaffursäure (E. SCHMIDT, SCHILINO, A. 228, 171). $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:

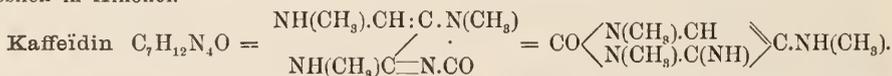
167°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und CHCl_3 . Zerfällt, beim Kochen mit einer Lösung von Bleiessig, in Mesoxalsäure, Methylamin und ab-Dimethylharnstoff.



Kaffursäure mit 3—4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas PH_4J , in der Kälte (E. FISCHER, A. 215, 285). Man sättigt die Lösung mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft bei 100° im Vakuum. — Prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 240—248°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Chlorwasser zu Kaffursäure oxydiert. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Methylamin und Methylhydantoincarbonsäure, welche, durch weiteres Erhitzen mit Barytwasser, in CO_2 und Methylhydantoin $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ gespalten wird.

Kaffeindincarbonsäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_8$. B. Beim Behandeln von Kaffein mit kalter Kalilauge (MALY, ANDREASCH, M. 4, 370). — D. Man lässt mit Wasser angerührtes Kaffein einige Stunden lang mit Kalilauge bei 30° stehen, neutralisirt dann mit Essigsäure und giebt Kupferacetat (nicht im Ueberschuss) hinzu. Das nach einiger Zeit ausgefällte Kupfersalz zerlegt man durch H_2S , löst die (durch Eindampfen gewonnene) Säure in CHCl_3 und fällt mit Benzol. Im Filtrat vom Kupferniederschlag befindet sich unzersetztes Kaffein (M., A.). — Lange, prismatische Nadeln (aus Aceton). Krystallisirt (aus Essigsäure + Benzol) in (essigsäurehaltigen?) Nadeln, die bei 127—130° schmelzen (E. FISCHER, BROMBERG, B. 30, 220). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, glatt in CO_2 und Kaffeidin. Beim Erhitzen mit POCl_3 auf 115° entsteht Kaffein. Reagirt stark sauer.

Salze: MALY, ANDREASCH, — $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_8)_2$. Krystallinische Krusten. — $\text{Zn.}\bar{\text{A}}_2$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit ZnSO_4 . Trocknet zur schuppigen, mattglänzenden Masse ein. — $\text{Cd.}\bar{\text{A}}_2$ (bei 105°). Glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $\text{Hg.}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{HgCl}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Voluminöser Niederschlag, erhalten durch Fällen eines Alkalisalzes mit HgCl_2 . — $\text{Mn.}\bar{\text{A}}_2$ (bei 105°). Ziemlich grofse Krystalle. Löst sich, einmal ausgeschieden, sehr langsam in Wasser. — $\text{Cu.}\bar{\text{A}}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Himmelblaues Pulver, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.



B. Entsteht, neben CO_2 , NH_3 und Methylamin, beim Kochen von 10 g Kaffein mit 25 g krystallisiertem Barythydrat und 120 ccm Wasser (STRECKER, A. 123, 360; SCHMIDT, *Privatmitth.*). $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O} + \text{CO}_2$. — D. Man kocht Kaffeindincarbonsäure (aus dem Kupfersalz durch H_2S abgeschieden) mit Wasser ein, versetzt die Lösung mit H_2SO_4 und krystallisirt das ausgeschiedene Kaffeindisulfat aus Alkohol um (MALY, ANDREASCH, M. 4, 375). — Oelig; erstarrt krystallinisch und schmilzt dann bei 94°. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in CHCl_3 , Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Zersetzt sich, namentlich in gelöster Form, in NH_3 , Methylamin und Cholestrophan. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch: Cholestrophan, Dimethylxamid und Methylamin. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O} + \text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_8 + \text{CH}_3\text{.NH}_2 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$. Wird von Ag_2O , schon in der Kälte, oxydiert. Zerfällt, bei mehrtägigem Kochen mit Barytlösung, in Methylamin, CO_2 , NH_3 , Ameisensäure und Sarkosin (SCHULTZEN, Z. 1867, 616; STRECKER, ROSENGARTEN, A. 157, 1). $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + 2\text{NH}_2(\text{CH}_3) + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$. Ebenso wirkt rauchende Salzsäure bei 160°.

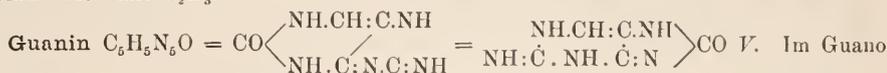
Salze: E. SCHMIDT, B. 14, 816 und *Privatmitth.* — $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O.HCl}$. Leicht lösliche Nadeln. — $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O.HCl})_2\text{.PtCl}_4$ (+ $2\text{H}_2\text{O}$ und) + $4\text{H}_2\text{O}$. Grofse, orangefelbe Nadeln. Triklone (HÖFINGHOFF) Tafeln. — $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O.HJ}$. Triklone (HÖFINGHOFF, J. 1889, 1969) Tafeln oder Nadeln. — $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O.HNO}_3$. Lange Nadeln. — $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O.H}_2\text{SO}_4$. Lange Nadeln. Trimetrische (BRAUNS) Prismen (aus verd. Alkohol), leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und CHCl_3 (Str.). Hält zuweilen $1\text{H}_2\text{O}$ (Sch.).

Methylkaffeidin $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O} = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_4(\text{CH}_3)\text{O}$. Kaffein verbindet sich mit CH_3J , schon in der Kälte, zu $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}(\text{CH}_3)\text{.HJ}$ (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — Blätter (aus CHCl_3). Schmelzp.: 86—88°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und CHCl_3 . Reagirt neutral. — $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O.HCl})_2\text{.PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Dunkelgelbe Kryställchen. Unbeständig.

Dimethylkaffeidin $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O} = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_4(\text{CH}_3)_2\text{O}$. B. Aus Methylkaffeidin und CH_3J (SCHMIDT). Man zerlegt das gebildete Salz durch Natronlauge. — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und CHCl_3 .

Aethylkaffeidin. Das Hydrojodid $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_4\text{O.HJ}$ entsteht leicht aus Kaffein

und C_2H_6J . Es krystallisirt in feinen Nadeln (E. SCHMIDT). Das freie Aethylkaffeïdin verbindet sich mit C_2H_3J .



(UNGER, A. 59, 58); in den Exkrementen der Kreuzspinne (GORUP, WILL, A. 69, 117); in der Pankreasdrüse (SCHERER, A. 112, 277); in den Schuppen des Weißfisches (BARRESWIL, A. 122, 128); bei der Guaningicht der Schweine findet es sich als krystallinische Konkretion in der Substanz der Knorpel der Ligamente am Kniegelenk (VIRCHOW, J. 1866, 721). In der Haut von Amphibien und Reptilien (EWALD, KRUKENBERG, J. Th. 1882, 336). Findet sich in allen denjenigen Organen, welche reich an Zellkernen sind (KOSSEL, H. 8, 406). In der Bierhefe (SCHINDLER, H. 13, 442). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (LIPPMANN, B. 29, 2649). — B. Entsteht, neben Xanthin, Sarkin u. s. w., bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser bei 35° (SCHÜTZENBERGER, B. 7, 192). Beim Kochen von Vernin mit HCl (LIPPMANN, B. 29, 2653). — D. Fein zerriebener Peru-Guano wird in Wasser vertheilt, nach und nach mit Kalkmilch versetzt, zum Kochen erhitzt und die braune Lösung abgeseiht. Man wiederholt diese Behandlung, solange die Flüssigkeit sich noch färbt. Der Rückstand, welcher Harnsäure und fast alles Guanin enthält, wird wiederholt mit Soda ausgekocht, solange die Lösungen noch durch HCl gefällt werden. Die Lösungen werden mit Natriumacetat und dann mit HCl bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Dem Niederschlage entzieht man das Guanin durch Auskochen mit mäßig verdünnter Salzsäure, zerlegt das auskrystallisirte salzsaure Guanin mit NH_3 und löst das freie Guanin in kochender, starker Salpetersäure, um alle beigemengte Harnsäure zu zerstören. Beim Erkalten krystallisirt salpetersaures Guanin (STRECKER, A. 118, 152). — NEUBAUER, KERNER (A. 101, 318) rühren 10 Pfund Guano mit Wasser zum dünnen Brei an, geben eine dünne Kalkmilch (aus 3—4 Pfund Kalk) hinzu und erhitzen 3—4 Stunden lang fast zum Sieden. Die nunmehr grünliche Flüssigkeit wird colirt, der Rückstand mit ebenso viel Wasser 1—2 Stunden lang erhitzt und abermals colirt. Die erkalteten und filtrirten Auszüge werden genau mit HCl neutralisirt. Aus dem gefällten Gemenge von Guanin und Harnsäure zieht man, durch Kochen mit Salzsäure, das Guanin aus. Die filtrirte Lösung wird heifs mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt und das gebildete Guanindoppelsalz, nach 12stündigem Stehen, abfiltrirt und durch H_2S versetzt. WULFF (H. 17, 469) kocht Peruguano wiederholt 4—6 Stunden lang mit verd. Schwefelsäure (50 cem H_2SO_4 im Liter) und filtrirt nach dem Erkalten. Das mit Natronlauge übersättigte Filtrat filtrirt man und fällt aus dem Filtrat Guanin und Harnsäure durch ammoniakalische Silberlösung. Den Niederschlag bringt man nach 12 Stunden auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem und dann mit heißem Wasser und bringt ihn hierauf in heiße verd. HCl. Die vom AgCl abfiltrirte Lösung kocht man mit Thierkohle und fügt NH_3 hinzu. Das gefällte Guanin löst man, unter Zusatz von etwas Harnstoff, in heißer Salpetersäure (von 20%). Das beim Erkalten ausgeschiedene Guanidiansalz wird in verd. Natronlauge gelöst und darauf durch NH_4Cl gefällt.

Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in überschüssigem, concentrirtem Ammoniak (Unterschied von Xanthin und Sarkin); krystallisirt daraus, bei freiwilligem Verdunsten, in Nadeln und Tafeln (DRECHSEL, J. pr. [2] 24, 44). Mol-Verbrennungswärme = 586,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 44, 380). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 250° unverändert. Wird von Salzsäure und Kaliumchlorat zu Guanidin und Parabansäure oxydirt. $C_5H_5N_6O + O_3 + H_2O = CO_2 + CH_5N_3 + C_3H_2N_2O_8$. Mit Kaliumpermanganat entstehen CO_2 , NH_3 , Harnstoff und Oxyguanin. Salpetrige Säure erzeugt Xanthin. Beim Erhitzen von Guanin mit konc. HCl entstehen NH_3 , CO_2 , CO, Ameisensäure und Glycin (WULFF). Mit wässriger, salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Guanin genau 1 Atom Stickstoff (HENRICH, *Sachse, Phytochem. Untersuch., Lpxg.*, 1880, S. 105). Geht, bei der Fäulniss durch Pankreas, in Xanthin über. Reagirt neutral. Verbindet sich mit Basen, Säuren und besonders leicht mit Salzen.

Reaktionen auf Guanin. Beim Verdampfen von Guanin mit rauchender Salpetersäure auf dem Platinblech bleibt ein glänzend gelber Rückstand, der auf Zusatz von Kali roth wird und beim Erhitzen sich purpurroth und blau färbt. — Die Lösung eines Guanidinsalzes giebt mit Kaliumchromat einen orangerothen, krystallinischen und mit rothem Blutlaugensalz einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag (Xanthin und Sarkin werden durch diese Reagenzien nicht gefällt). — Gesättigte Pikrinsäurelösung schlägt orangegelbes, seideglänzendes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pikrat nieder (CAPRANICA, H. 4, 233).

Trennung des Guanins von Hypoxanthin und Adenin: Durch HPO_3 (WULFF, H. 17, 502).

Quantitative Bestimmung: Man fällt die nicht zu saure Lösung durch Pikrinsäure, saugt nach 24 Stunden den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Pikrinsäurelösung (von 1%), bringt ihn dann auf ein Uhrglas und trocknet bei 110°. Für je 100 ccm Filtrat addirt man zum Niederschlage 0,0035 g Guanin zu (WULFF, *H.* 17, 495).

Bestimmung des Guanins durch Titration der mit $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ versetzten alkalischen Lösung mit FEHLING'scher Lösung: BALKE, *J. pr.* [2] 47, 549.

Verbindungen mit Basen. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.NH}_3$ (bei 100°) Niederschlag; entsteht nicht immer (KOSSEL, *H.* 7, 17). — $\text{Na}_2\text{O.C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$. Blätter. Verliert oberhalb 100° alles Wasser. Wird durch CO_2 zerlegt (UNGER). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.Ba}$ (bei 110°). Scheidet sich aus einer Lösung von Guanin in kochendem Barytwasser in nadelförmigen Prismen ab (STRECKER). — Beim Versetzen einer mit $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ versetzten alkalischen Lösung von Guanin mit FEHLING'scher Lösung entsteht ein weißer Niederschlag $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.Cu}_2\text{O}$, der an der Luft allmählich in zeisiggrünes $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.CuO}$ übergeht (BALKE, *J. pr.* [2] 47, 539).

Verbindungen mit Säuren. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Feine Nadeln. Verliert bei 100° das Wasser und bei 200° alle Salzsäure (U.); krystallisirt auch mit $2\text{H}_2\text{O}$ (SCHERER, *A.* 112, 277); — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.2HCl}$ (U.). — $2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HCl}).\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Krystallpulver. Leicht löslich in Salzsäure und Natronlauge, schwerer in Wasser (NEUBAUER, KERNER). — $4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HCl}).5\text{CdCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Blättchen (N., K.). — $2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HCl}).\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Niederschlag, erhalten durch Versetzen von salzsaurem Guanin mit einer heißen Lösung von Sublimat in Alkohol (N., K.). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HCl.PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Pomeranzengelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Sodalösung (U.). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HBr} + 2\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Prismatische Nadeln. Schmilzt gegen 180° (KERNER, *A.* 103, 268). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HJ} + 2\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (KERNER). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HJ.2BiJ}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische, rothe Nadeln (WULFF, *H.* 17, 488). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HNO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Entsteht beim Auflösen von Guanin in schwacher Salpetersäure. Haarförmige Krystalle (U.). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.2HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Wird beim Auflösen von Guanin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) erhalten. Kurze Prismen (U.). — $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.4HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (U.). — $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.5HNO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (U.). — $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O})_2.\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Scheidet, beim Vermischen mit Wasser, freies Guanin ab (U.). — $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O})_2.\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Orangefarbene mikroskopische Prismen (WULFF). Geht bei 115° in $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.CrO}_3$ über. — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HPO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (bei 120°). Guanin wird durch Metaphosphorsäure völlig ausgefällt (W.). — Oxalat $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.2C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (UNGER, *Berz. Jahresh.* 26, 924). — $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O})_4.\text{H}_3\text{Fe(CN)}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$. Glänzende, braungelbe, mikroskopische Prismen. Wird bei 120° dunkelgrün (W.). — Tartrat $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.2C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Gelbliche Warzen (UNGER). — Nitroprussidsalz $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O})_2.\text{H}_2\text{Fe(CN)}_5(\text{NO}) + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ziegelrothe Säulen (WULFF). — Guanin löst sich nicht in Ameisensäure oder Essigsäure und verbindet sich auch nicht mit diesen Säuren. Auch in Milchsäure, Citronensäure u. s. w. ist Guanin fast unlöslich (NEUBAUER, KERNER). — Pikrat $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Goldgelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 190° (WULFF). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrinsaures Guaninsilber $\text{Ag.C}_5\text{H}_4\text{N}_5\text{O} + \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Citronengelber, amorpher Niederschlag.

Verbindungen mit Salzen. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.HgCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. B. Durch Versetzen einer Lösung von salzsaurem Guanin in salzsäurehaltigem Wasser mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Sublimat. — Krystallpulver, leicht löslich in Säuren (N., K.). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O.AgNO}_3$. Flockiger Niederschlag. Löst sich in starker Salpetersäure beim Kochen und scheidet sich, beim Erkalten, fast vollständig in feinen Nadeln wieder ab (STRECKER).

Aethylguanin $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_5\text{O} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5\text{O.C}_2\text{H}_5$. B. Beim Kochen von 4,5 g Guanin, gelöst in 120 g Wasser und 2 g NaOH, mit 5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und 360 g Alkohol (WULFF, *H.* 7, 494). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 280°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Acetylguanin $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O}$. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bei 260°. Löst sich in ca. 4000 Thln. kalten Wassers (WULFF, *H.* 17, 490). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

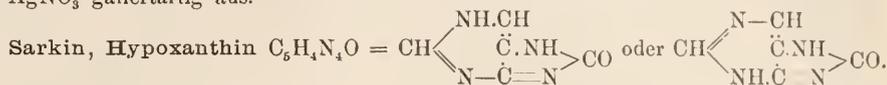
Propionylguanin $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5\text{O.C}_3\text{H}_5\text{O}$. Mikroskopische Blättchen. Schmilzt nicht bei 260° (WULFF).

Benzoylguanin $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5\text{O.C}_7\text{H}_5\text{O}$. Krystallkörner (WULFF).

Bromguanin $\text{C}_5\text{H}_4\text{BrN}_5\text{O}$. D. Ein Gemisch aus 1 Thle. trockenem Guanin und 10 Thln. trockenem Brom wird, nach 12stündigem Stehen, auf dem Wasserbade vererdnet, der Rückstand 1 Stunde lang auf 140—150° erhitzt und dann durch SO_2 entfärbt. Man krystallisirt das Produkt aus Wasser um (E. FISCHER, REESE, *A.* 221, 342). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in

kaltem Wasser, Alkohol und Aether; schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkalien. Wird von salpetriger Säure in Bromxanthin umgewandelt. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 100° entsteht Bromkaffeïn, neben anderen Produkten. — $C_5H_4BrN_5O.HCl$. Prismen. Wird durch Wasser zersetzt. Verliert, schon bei gewöhnlicher Temperatur, allmählich seine Salzsäure.

Oxyguanin $C_{10}H_{14}N_5O_9$ (?). *B.* Bei der Oxydation einer 70–80° warmen Lösung von Guanin in Kalilauge durch $KMnO_4$ (KERNER, *A.* 103, 251). — Gelatinöser Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren, selbst durch CO_2 , vollständig fällbar. — $Ag_2C_5H_7N_4O_6$ oder $Ag_2C_{10}H_{14}N_8O_{10}$. Fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Oxyguaninlösung mit $AgNO_3$ gallertartig aus.



V. Im Fleisch des Pferdes, Ochsen und Hasen (100 Thle. Ochsenfleisch enthalten 0,222 Thle. Sarkin — STRECKER, *A.* 103, 137); in der Milz und im Herzmuskel des Menschen, in der Ochsenmilz (SCHERER, *J.* 1850, 571). Normal im menschlichen Knochenmark, verschiedenen drüsigen Organen und im Leichenblut (nicht im Aderlässblut); im Leichenblut der Hunde (SALOMON, *H.* 2, 94). Im leukämischen Blute (aber nicht im leukämischen Harn) (SCHERER, *Fr.* 1, 506). In kleiner Menge im Menschenharn (SALOMON, *H.* 11, 410). Verbreitung im Organismus: KOSSEL, *H.* 5, 270; 7, 19; findet sich am meisten in der Niere, Leber und Milz. Frische Milz vom Menschen oder Hunde hält 0,096%; Hundeleber 0,082%, Menschenniere 0,068% Sarkin. — In Lupinen- und besonders in Malzkeimlingen (SALOMON, *J.* 1881, 1012). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (LIPPMAHN, *B.* 29, 2649). Im frischen Pankreas (zu 0,081%) (BAGINSKI, *H.* 8, 395). — *B.* Bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser (daneben entstehen Guanin Xanthin u. s. w.) (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1874, 952) und bei der Zersetzung von Nuclein aus Hefe (KOSSEL, *H.* 3, 291). Bei der Pankreasverdauung des Blutfibrins und auch bei beginnender Fäulnis des Fibrins (SALOMON, *H.* 2, 90), wahrscheinlich infolge eines Nucleingehaltes im Fibrin (KOSSEL, *H.* 5, 156). Coagulirtes und also nucleinfreies Fibrin liefert kein Sarkin (CHITTENDEN, *J. Th.* 1879, 61). Bei der Fäulnis von Adenin, durch Pankreas, unter Luftabschluss (SCHINDLER, *H.* 13, 441). Bei der Oxydation von Carnin $C_7H_8N_4O_3$ durch Chlorwasser oder Salpetersäure (WEIDEL, *A.* 158, 362). Aus Inosinsäure, beim Kochen mit Wasser, wie auch bei der Reduktion mit $Sn + HCl$ (HAISER, *M.* 16, 201). — *D.* Aus Fleisch (resp. Fleischextrakt). Man löst Fleischextrakt in Wasser und fällt mit nichtüberschüssigem Bleisig. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, durch Abdampfen konzentriert, mit NH_3 versetzt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Den Niederschlag wäscht man mit ammoniakaligem Wasser und löst ihn in der geringsten Menge kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1). Beim Erkalten und nach einigem Stehen krystallisirt Sarkinsilbernitrat aus; im Filtrat wird, durch Zusatz von NH_3 , Xanthinsilberoxyd gefällt. Das Sarkindoppelsalz behandelt man mit ammoniakalischer Silberlösung (um ihm die Salpetersäure zu entziehen) und zerlegt es schliesslich mit H_2S . Ausbeute: 0,6% vom Gewichte des Fleischextraktes (NEUBAUER, *Fr.* 6, 41). (Dies Verfahren ist auch zur quantitativen Bestimmung von Sarkin und Xanthin im Fleische u. s. w. geeignet.) 3 Pfd. gut ausgepresstes Blutfibrin werden mit 8 l verdünnter Salzsäure (8:1000) 24 Stunden lang in der Wärme digerirt. Ausbeute: 0,141 g Sarkinsilbernitrat (KRAUSE, SALOMON, *B.* 12, 95). Man kocht $1\frac{1}{2}$ Pfd. Presshefe mit 2 l Wasser und 10 ccm Vitriolöl 3–4 Stunden lang im Dampfkochtopf, neutralisirt hierauf mit Baryt und fällt mit ammoniakalischer Silberlösung. Das aus dem Silbersalze abgeschiedene Sarkin reinigt man durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub (KOSSEL, *H.* 6, 426). Zur Abscheidung von Hypoxanthin eignet sich die Fällung durch $CuSO_4 + NaHSO_3$ (KRÜGER, *H.* 18, 353).

Quantitative Bestimmung (als Silberpikrat): BRUNNS, *H.* 14, 557.

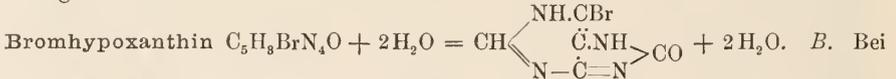
Mikroskopische Krystalle. Löslich in 300 Thln. kaltem und 78 Thln. kochendem Wasser; in 900 Thln. kochendem Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,15 Thle. Hypoxanthin; 100 Thle. Alkohol von 95% lösen bei 17° 0,027 Thle. (STUTZER, *Fr.* 31, 503). Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, konzentrierter Salpetersäure oder Schwefelsäure und in Alkalien. Wird aus der Lösung in Kali durch Essigsäure und CO_2 gefällt. Reagirt neutral. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von Blausäure und Cyanursäure (?). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Oxalsäure. Brom erzeugt das Tetrabromid $C_5H_3Br_4N_4O.HBr.Br_4$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° werden CO_2 und NH_3 abgeschieden. Beim Schmelzen mit Kali entstehen NH_3 und viel KCN (KOSSEL). Liefert, mit Natriumäthylat $+ CH_3J$, Dimethylhypoxanthin. Bei Hühnern,

die mit Sarkin gefüttert werden, erfolgt eine Mehrausscheidung von Harnsäure in den Exkrementen (MACH, *J. Th.* 1887, 72). — Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen. Wird, aus der salpetersauren Lösung, durch Phosphormolybdänsäure gefällt.

Salze: STRECKER. — $C_5H_4N_4O \cdot Ba(OH)_2$. Krystalle, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Sarkin in verdünntem Barytwasser mit kaltgesättigtem Barytwasser. — $C_5H_2N_4O \cdot Ag_2 + H_2O$. Gallertartiger Niederschlag. Verliert bei 120° $\frac{1}{2} H_2O$. Bei Gegenwart von überschüssigem NH_3 krystallisirt das Salz mit $3H_2O$ in mikroskopischen Nadeln, die bei 120° $2\frac{1}{2} H_2O$ verlieren (BRUNNS, *H.* 14, 546). — $C_5H_4N_4O \cdot HCl + H_2O$. *D.* Durch Auflösen von Sarkin in kochender, konzentrierter Salzsäure. — Krystalltafeln, Nadeln. — $C_5H_3N_4O \cdot HgCl + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten aus Sarkin und $HgCl_2$, in der Hitze (BR.). Mit viel überschüssigem $HgCl_2$ entsteht ein körniger Niederschlag $C_5H_3N_4O \cdot HgCl + HgCl_2 + xH_2O$; dieser löst sich in kochendem, salzsäurehaltigem Wasser, und aus der Lösung krystallisirt das Salz $C_5H_4N_4O \cdot HgCl_2 + H_2O$ (BR.). — $(C_5H_4N_4O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $C_5H_4N_4O \cdot HBr$ (WEIDEL). — $C_5H_4N_4O \cdot HNO_3$ (bei 100°) (W.). Grofse Krystalle, die auf Zusatz von Wasser sofort undurchsichtig werden (weil sie Salpetersäure verlieren?). — $C_5H_4N_4O \cdot AgNO_3$ (charakteristisch). Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus kochender Salpetersäure in kleinen Schuppen. 1 Thl. löst sich in 4960 Thln. kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1); bei Gegenwart von Silbernitrat ist die Löslichkeit eine noch geringere (NEUBAUER). Geht, beim Behandeln mit NH_3 , in die Verbindung $C_5H_3N_4O \cdot Ag_2$ über. — Das in Nadeln krystallisirende Sulfat wird durch Wasser größtentheils zersetzt. — Pikrat $Ag \cdot C_5H_3N_4O + C_6H_5N_3O_2$. Citronengelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, erhalten durch Fällen eines Hypoxanthinsalzes mit Natriumpikrat und $AgNO_3$ (B., *H.* 14, 555). Unlöslich in kaltem Wasser. Hält 1 Mol. H_2O (WULFF, *H.* 17, 505). Ist leicht löslich in heißem Wasser (W.).

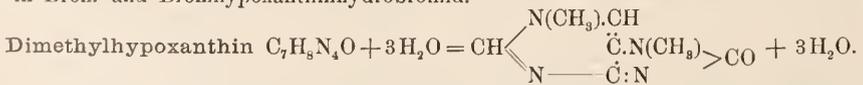
Verbindung mit Adenin $C_5H_4N_4O + C_5H_5N_5$ (bei 110°). Amorph. Krystallisirt (aus stark verd. NH_3) mit $3H_2O$ in Nädlechen (BRUNNS, *H.* 14, 564).

Hypoxanthinurethan $C_5H_3N_4O_3 = C_5H_3N_4O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Hypoxanthin, $CICO_2 \cdot C_2H_5$ und Natronlauge (KOSSEL, *H.* 16, 3). — Lange Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: $185-190^\circ$. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Natronlauge und HCl.



der Einwirkung von wasserfreiem Brom auf trocknes Hypoxanthin bei 120° ; beim Eintragen von $NaNO_2$ in eine auf 70° erwärmte Lösung von 5 g Bromadenin (1 Mol.) in 250 cem Wasser und (2 Mol.) H_2SO_4 (KRÜGER, *H.* 18, 445). — Krystallpulver. Krystallisirt auch mit $1\frac{1}{2} H_2O$ in langen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalien und Säuren. Beim Erwärmen mit verd. $HCl + KClO_3$ auf 60° entstehen Alloxan und Harnstoff. Wird von konc. Kalilauge bei 180° nicht angegriffen. — $Na \cdot C_5H_2BrN_4O + H_2O$. Lange, seidglänzende Prismen. — $Ba(C_5H_2BrN_4O)_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln.

Bromhypoxanthintetrabromid $C_5H_3BrN_4O \cdot HBr \cdot Br_4$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 6stündigem Erhitzen von getrocknetem Hypoxanthin mit überschüssigem, trockenem Brom auf $100-150^\circ$ (KRÜGER, *H.* 18, 449). — Dunkelrothe Krystallmasse. Zerfällt bei 120° in Brom und Bromhypoxanthinhydrobromid.



B. Die NaJ -Verbindung entsteht bei 6—9stündigem Kochen von 5 g Hypoxanthin, gelöst in 46 cem Natriumäthylatlösung (4 g Na, 100 cem Alkohol), mit 50 cem Alkohol, 50 cem Wasser und 11 g CH_3J (KRÜGER, *H.* 18, 436). Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in Wasser, digerirt die Lösung mit frisch gefälltem Ag_2O , leitet CO_2 ein und entzieht der eingeengten Lösung das Dimethylhypoxanthin durch $CHCl_3$. — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Nadeln (aus $CHCl_3$). Sehr leicht löslich in Wasser und $CHCl_3$. Wird von verd. H_2SO_4 bei 180° zerlegt in Sarkosin, Methylamin, NH_3 u. s. w. — $C_7H_8N_4O + NaJ + 3H_2O$. Glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylhypoxanthinjodäthylat $C_9H_{12}N_4O \cdot C_2H_5J = C_5H_2N_4O(C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5J$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von 11 g Hypoxanthinblei mit 12 g C_2H_5J auf 100° (KRÜGER, *H.* 18, 432). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, unlöslich in Aether.

Isoamylhypoxanthin $C_{10}H_{14}N_4O = C_5H_3N_4O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von 4 g Hypoxanthin, gelöst in 18 g Natronlauge (von 33%) und 120 cem Alkohol, mit

23 g Isoamyljodid (KRÜGER, *H.* 18, 443). — Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in CHCl_3 , schwer in Wasser.

Benzylhypoxanthin $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O} = \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Benzyladenin in 10 ccm Schwefelsäure mit 2 g KNO_3 (THOISS, *H.* 13, 398). Man neutralisirt durch Natron. — Mikroskopische Plättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 280° . Leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether und CHCl_3 .

Episarkin $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}$ (?). *V.* Im menschlichen Harn (BALKE, *J. pr.* [2] 47, 544). — *D.* Man fällt 16001 Harn mit NH_3 und versetzt das Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung. Die ausgewaschenen Silberverbindungen zersetzt man durch Na_2S . Aus dem Filtrat vom Ag_2S wird durch HCl Harnsäure gefällt. Das eingeengte Filtrat versetzt man mit NH_3 , filtrirt und fügt AgNO_3 hinzu und löst den Niederschlag in heisser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1). Die beim Erkalten sich ausscheidenden Silberverbindungen behandelt man mit NH_3 , filtrirt und zersetzt den Filtrückstand mit H_2S . Das Filtrat vom H_2S dampft man ein, löst den Rückstand in möglichst wenig verd. NH_3 und sättigt die Lösung mit CO_2 . Nach einiger Zeit scheidet sich Episarkin ab (BALKE, *J. pr.* [2] 47, 544). — Nadelchen (aus Wasser). Löst sich in 13 000 Thln. kalten Wassers.

Paraxanthin $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$. *V.* Im menschlichen Harn (G. SALOMON, *B.* 16, 195; 18, 3406; THUDICHUM, *H.* 11, 415). — *D.* Man versetzt den Harn mit NH_3 und fällt, nach 24stündigem Stehen, die decantirte Flüssigkeit mit AgNO_3 (0,5–0,6 g pro Liter). Der gut gewaschene Niederschlag wird durch H_2S zerlegt und die erhaltene Flüssigkeit eingedampft. Hierbei krystallisirt zunächst Harnsäure aus. Man filtrirt und fällt den Rest an Harnsäure durch verdünntes NH_3 und, nach 24 Stunden, das Filtrat vom harnsauren Ammoniak durch AgNO_3 . Den Silberniederschlag löst man in heisser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), filtrirt nach 24 Stunden das Hypoxanthinsilber ab, fällt das Filtrat von diesem mit NH_3 und zerlegt den Niederschlag mit H_2S . Aus der vom Ag_2S abfiltrirten wässrigen Lösung krystallisirt, beim Eindampfen, erst Xanthin und dann Paraxanthin. — Scheidet sich, bei raschem Krystallisiren, in wasserfreien, langen, seideglänzenden Nadeln aus, bei langsamerem Krystallisiren in wasserhaltigen (SALOMON, *H.* 14, 319), monoklinen Tafeln. Schmilzt gegen 284° (KOSSEL, *H.* 13, 302). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser (aber doch leichter als Xanthin), viel leichter in heissem. Löslich in NH_3 , Salzsäure und Salpetersäure. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 dieselbe Reaction wie Xanthin; zeigt aber nicht die Xanthinprobe mit HNO_3 und Kali. In einer concentrirten Paraxanthinlösung entsteht durch Natron (oder Kalilauge) ein aus langen, glänzenden Krystallfittern bestehender Niederschlag des Natrium- (oder Kalium-)salzes. Wird von AgNO_3 in salpetersaurer oder ammoniakalischer Lösung gelatinös oder flockig gefällt. In der salzsauren Lösung ercuert Pikrinsäure einen Niederschlag, der aus gelben Krystallfittern besteht. Paraxanthin wird durch Kupferacetat, Phosphorwolframsäure und Bleiessig + NH_3 gefällt, aber nicht durch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Bildet mit HgCl_2 eine ziemlich schwer lösliche Verbindung. Wirkt auf den Organismus ganz ebenso giftig wie Xanthin oder Theobromin (SALOMON, *J. Th.* 1887, 49).

REGISTER.

REGISTER.

Bei der Benutzung des Registers ist Folgendes zu berücksichtigen. Bei Verbindungen eines Radikals mit Elementen ist das Element stets an das Ende des Namens gesetzt; bei Substitutionsprodukten geht das substituierende Element voran. C_2H_5J = Aethyljodid (nicht Jodäthyl); $C_2H_4Cl_2$ = Aethylenchlorid; C_2H_4Cl = Chloräthylen.

Sind mehrere Atome Wasserstoff in einer Verbindung durch Elemente oder Radikale vertreten, so erfolgt die Bezeichnung nach der Reihenfolge: Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2 , NH_2 , Azo-, Oxy-, Thio-, Sulfo. $C_2H_4Cl.NO_2$ = Chlornitroäthan.

Schwefelverbindungen, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind stets Thioverbindungen benannt. Die Bezeichnung Sulfo- wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, und zwar stets das Alkoholradikal (C_2H_5) vor das Säureradikal ($C_2H_3O_2$). Bei Radikalen mit gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere voran. $NH(C_2H_5).C_2H_5$ = Allylpropylamin. Bei isomeren Radikalen (Normal-Butyl, Isobutyl) kommt erst das primäre, dann das sekundäre und schließlich das tertiäre Radikal. In zweifelhaften Fällen wird nach dem Alphabete geordnet.

Die Ester der Säuren suche man bei den Säuren. Nur solche Ester, die nicht bei den Säuren beschrieben sind, finden sich im Register.

Die Bezeichnung Mono ist, so weit es thunlich war, weggelassen. Die Bezeichnungen Alpha, Beta u. s. w. sind nicht bei der Einreihung der Namen ins Register berücksichtigt worden.

Abies-Oel 541.

Abrotin 772.

Absinthiin 616.

Ace-kaffin 963.

— naphtenchinon 403.

— naphtenon 178.

Acet-äthoxylsalicylaldehyd 99.

— amino-acetophenon 225.

— — benzaldoxim 51.

— — benzophenon 182, 184.

— — bromacetophenon 128.

— — methyltolylketon 146.

— — naphtochinon 376, 394.

— — oxynaphtochinon 385.

— — strychnin 941.

— apochinamin 857.

— cinnamon 160.

— fluorescein 137.

— methoxyl-oxybenzaldehyd 98.

— — salicylaldehyd 99.

Aceto-äthylthiënon 765.

— cumol 154.

— diäthylthiënon 766.

— isopropylthiënon 766.

— methylthiënon 764.

— naphton 173.

Aceton-benzil 299.

— — imid 299.

— — oximid 300.

— diphenanthrenchinon 448.

— nitromethylthiënon 764.

Aceton-phenanthren-chinon 447.

— — — imid 448.

Acetonylchinolin 279.

Aceto-phenin 130.

— phenon 118.

— — acet-anilid 127.

— — — chloranilid 127.

— — aceton 272.

— — acetoluid 127.

— — äthylanilid 126.

— — alkohol 132.

— — anilid 125.

— — benzil 307.

— — benzophenylhydrazin 187.

— — bezoyl-anilid 127.

— — — hydrazin 130.

— — chloranilid 125.

— — dimethylhydrazin 130.

— — dinitranilid 126.

— — glykolyldiazid 130.

— — methylanilid 126.

— — nitranilid 126.

— — succinylhydrazin 130.

— — sulfonsäure 129.

— — toluidid 126.

— — vanillin 133.

— piperon 138.

— propyl-benzol 153.

— — thiënon 765.

— thiënon 762.

— — anilid 764.

Aceto-trimethylcolchicinsäure 874.

— vanillon 137.

— veratron 138.

Acet-oxyldstrychnin 939.

— vanillin 104.

Acetyl-acetovanillon 138.

— äthylidbenzil 283.

— aloëxanthin 618.

— — amino-benzaldehyd 18.

— — campher 496.

— — naphtol 175.

— — anisaldoxim 79, 87.

— — anisol 134.

— — apo-aconitin 773.

— — cinchen 838.

— — pseudoaconitin 775.

— — bebirin 798.

— — benzalhydrazin 39.

— — benzol 118.

— — benzoyl 268.

— — — akonin 772.

— — benzoylpropenol 315.

— — brombenzoylmethan 319.

— — morphin 900.

— — oxypropylen 315.

— — benzyloxanthranol 245.

— — biphenyl 217.

— — brezkatechin 137.

— — brom-hydrocotoin 203.

— — protocotoin 209.

— — xylo 151.

- Acetyl-bromxyloxim 151.
 — butyryldimorphin 899.
 — chinin 815.
 — chlorbenzol 120.
 — chloridamarin 24.
 — chrysin 628.
 — chrysophansäureimid 452.
 — cincholoipon 844.
 — cinchonamin 929.
 — cinchonidin 852.
 — cinchonin 834.
 — cinchotenin 841.
 — conchinin 825.
 — curcumin 660.
 — cyttisin 879.
 — dehydrodiacetylresacetophenon 136.
 — dibenzoyl-methan 318.
 — — — benzoat 319.
 — dibrombrasilein 655.
 — dicodein 906.
 — diketohydrinden 315.
 — dimethylfuran 727.
 — dimorphin 899.
 — diphenylenoxyd 217.
 — furfurin 722.
 — furoin 728.
 — gardeniasäure 633.
 — guanin 966.
 — homocinchonidin 854.
 — hydrastinin 106.
 — — oxim 105.
 — hydro-chinin 860.
 — — cinchonidin 858.
 — — cotarninessigsäure 917.
 — — cotoin 203.
 — indandion 315.
 — juglon 380.
 — kosin 634.
 — kresol 146.
 — laserpitin 635.
 — maklurin 207.
 — mesitylen 154.
 — methocodein 905.
 — methyldioxyphenanthren 908.
 — morphin 899.
 — naphto-chinon 398.
 — — — chlorimid 175.
 — naphthol 174, 175.
 — — sulfonsäure 175.
 — nitronaphthol 174.
 — oreoselin 620.
 — ostruthin 639.
 — oxybenzalacetophenon-dibromid 228.
 — oxy-benzaldoxim 86.
 — — benzalmethyltolylketon-dibromid 234.
 — — cumaron 733.
 — phenetol 134.
 — phenol 133, 134.
 — phloridzin 600.
 — protocotin 209.
 Acetyl-rubiadin 449.
 — rufin 601.
 — salicylaldehyd 67.
 — scopolamin 796.
 — tetracodein 906.
 — thiofen 764.
 — thujigenin 614.
 — toluol 145.
 — truxonoxim 170.
 — veratroylanhydroaconin 775.
 — veratrylpseudoaconin 775.
 — xanthorhamnin 615.
 — xylol 151.
 Achillein 772.
 Achillein 772.
 Aconin 774.
 Aconitin 772.
 Acorin 566.
 Adonin 566.
 Aescigenin 613.
 Aeskorcein 569.
 Aeskorcin 569.
 Aeskuletin 567.
 — hydrat 567.
 Aeskulin 566.
 Aesthesin 574.
 Aethanoyl-butenylonphen 279.
 — butyldionphen 315.
 — diphenylpropandion 318.
 — indan 166.
 — naphten 173.
 Aethanoylobutylonphen 273.
 Aethanoylolphen 132.
 Aethanoylphenylmethanonphenyl 297.
 Aethanoyl-phendiol 135, 137.
 — phenol 133, 134.
 — phentriol 139.
 — propylphen 153.
 Aethenyl-acetylaminoalizarin 424.
 — phendiolmethylal 107.
 Aetherische Oele 544.
 Aethoxyaminoanthrachinon-sulfonsäure 431.
 Aethophenyl-äthanonphenyl 234.
 — methanonphenyl 231.
 Aethoxyalylaminobenzaldehyd 17.
 Aethoxy-benzalacetalamin 79.
 — benzoyl-aceton 271.
 — — formoxim 134.
 Aethoxyl-äthyltheobromin 956.
 — benzylanthron 245.
 — brombenzophenon 195.
 — furylmalonsäure 720.
 — hydrocotarninmethyljodid 917.
 — nitrosalicylaldehyd 99.
 — phenylglyoxal 106.
 — salicylaldehyd 99.
 — strychnin 939.
 Aethoxytoluchinontoluid 361.
- Aethyl-äthanoylphen 150.
 — ätheroxybenz-aldehyd 82.
 — — aldoxim 88.
 — amarin 23.
 — amino-acetophenon 124.
 — — chlornaphtochinon 377.
 — — kaffein 960.
 — — naphtochinon 374.
 — anhydroacetonbenzil 253.
 — anilinonaphtochinon 376, 393.
 — anisylketon 141.
 — apocinchensäure 839.
 — apothobromin 955.
 — atropin 784.
 — benzophenon 231.
 — benzoyl-aceton 273.
 — — benzol 231.
 — benzyl-amarin 24.
 — — keton 148.
 — berberinjodid 800.
 — brom-codein 904.
 — — tarkoninsäure 920.
 — — theobromin 955.
 — brucin 946.
 — camphen 536.
 — campher 512.
 — carpain 804.
 — chinin 814.
 — chinon 362.
 — chinovosediacetat 575.
 — chinovosid 575.
 — chitenidin 827.
 — cinchonamin 928.
 — cinchonidin 851.
 — cinchonin 833.
 — — äthyljodid 834.
 — codein 904.
 — conchinin 825.
 — cotarnin 916.
 — corydalin 876.
 — cymylketon 156.
 — desoxybenzoïn 234.
 — dibenzil 283.
 — dibenzoylmethan 300.
 Aethylen-acetophenon 163.
 — anthron 243.
 Aethyl-furan 692.
 — — carbinol 697.
 — furfurin 722.
 — furyläther 697.
 — gnanin 966.
 — hydrindenketon 167.
 — hydroberberin 801.
 — — jodid 801.
 — — hydrocotarnin 908.
 Aethylidendioxy-naphtochinon 464.
 Aethyl-isocymylketon 156.
 — kaffeidin 964.
 — kaffein 959.
 — lupin 892.
 — mauveïn 678.
 — menthyläther 466.

- Aethyl-morphin 898.
 — narkotin 915.
 — nitrotolyketon 150.
 Aethylöbutylonphen 155.
 Aethylonphen 118.
 Aethyl-oxanthranol 243.
 — oxynaphthylketon 176.
 — phenidiolmethylal 105.
 — phenmethylal 54.
 — phenyl-diketohydrinden 303.
 — — diketon 269.
 — — indandion 303.
 — — keton 140.
 — — — oxim 140.
 — pilocarpin 925.
 — salidin 72.
 — strychnin 938.
 — terpol 527.
 — thiänyl-acetoxim 764.
 — — hexylketon 766.
 — — phenylketon 767.
 — theobromin 955.
 — thiophen 745.
 — — hydroximsäure 754.
 — — säure 757.
 — tolylketon 150.
 — tropidin 789.
 — tropin 787.
 — xylylketon 154.
 Aethylönnaphthen 178.
 Agoniadin 569.
 Akaröidharz 564.
 Akridonsulfonsäure 192.
 Akrylaldehydophenoxyessigsäure 94.
 Alantol 485.
 Alban 552.
 Aldehyd-blau 675.
 — grün 675.
 Aldehydo-breuzschleimsäure 713.
 — bromphenoxyessigsäure 79, 83.
 — phenoxyessigsäure 79, 82.
 Aldoximphenoxyessigsäure 77, 81, 86.
 Alizarin 420.
 — amid 419.
 — bordeaux 437.
 — cyanin R 438.
 — gelb A 201.
 — hydrat 421.
 — imid 424.
 — orange 423.
 — purpursulfonsäure 424.
 — sulfonsäure 424.
 Alkachlorophyll 657.
 Alkannin 650.
 Alkohol $C_{10}H_{18}O$ 485.
 — $C_{15}H_{26}O$ 545.
 Allo-cinnamylcocaïn 869.
 — cinchonin 847.
 — furfurakrylsäure 710.
 — kaffeïn 962.
 Alloxan-brucindisulfit 946.
 — cinchonindisulfit 831.
 — morphindisulfit 898.
 — strychnindisulfit 937.
 Allyl-acetophenon 165.
 — brucinjodid 947.
 — desoxybenzoïn 249.
 — furylaminophenylakrylsäure-nitrilthioharnstoff 713.
 Aloëresinsäure 617.
 Aloëtinsäure 617.
 Aloëxanthin 618.
 Aloïn 616.
 — hexaacetat 618.
 — triacetat 618.
 Alpinin 632.
 Alstonidin 777.
 Alstonin 776.
 Amarin $C_9H_{18}N_2$ 22.
 Amaron 37.
 Amethylcamphophenolsulfon 499.
 — säure 499.
 Amidin-sulphydrylzimmtsäure 35.
 — thiozimmtsäure 35.
 Aminoacetophenon 123.
 — oxim 132.
 Amino-äthylphenylketon 140.
 — alizarin 423.
 — anthrachinon 413.
 — — sulfonsäure 417.
 — benzalacetan 161.
 — benzaldehyd 16, 17, 18.
 — benzaldoxim 51.
 — benzophenon 182.
 — — oxim 190, 191.
 — benzyl-aceton 149.
 — — desoxybenzoïn 259.
 — benzylenantron 245.
 — benzylidenrhodaninsäure 12.
 — brucin 947.
 — campher 495.
 — — harnstoff 496.
 — chrysochinon 463.
 — chrysophansäure 452.
 — cocaïn 868.
 — desoxybenzoïn 219.
 — dioxyanthrachinonsulfonsäure 431.
 — diphenacylbenzylamin 127.
 — diphenyl-äthanon 220.
 — — propenon 246.
 — fluorenon 241.
 — isonanthraflavinsäure 429, 436.
 — kaffeïn 960.
 — menthol 468.
 — menthon 480.
 — methyl-antrachinon 450.
 — — cinnamylketon 161.
 — methylenampher 116.
 — methyl-tolylketon 145.
 — — xylylketon 152.
 — — zimmtaldehyd 63.
 Amino-naphtochinon 374.
 — — anilid 393.
 — naphtochinon-imid 379.
 — — oxim 374.
 — nitrosonaphtoresorcin 385.
 — oxyanthrachinon 419, 426.
 — — sulfonsäure 420.
 — oxy-benzophenon 195.
 — — homobenzophenon 216.
 — — naphtochinon 384.
 — — thymochinon 369.
 — phellandren 530.
 — phenanthrenchinon 442.
 — phenetolacetylpyrogallol 139.
 — phenyl-furumethan 694.
 — — naphthylketon 254.
 — — tolylketon 214.
 — — — sulfonsäure 215.
 — — tolylketoxim 215.
 — — xylylketon 231, 232, 233.
 — piperonaloxim 104.
 — piperylaceton 144.
 — purpuroxanthin 426.
 — resacetophenon 136.
 — strychnin 941.
 — thiänylessigsäure 756.
 — thiophen 741.
 — toluchinon-ditolylimid 359.
 — — phenylimidtolylimid 359.
 — — tolylimid 359.
 — toluylaldehyd 53.
 — trimethylantrachinon 457.
 Ammoniakgummi 553.
 Ampelochroïnsäure 673.
 Amphikreatinin 883.
 Amygdalin 569.
 Amygdonitrilglykosid 570.
 Amylanhydroacetanbenzil 253.
 Amyrilen 540.
 Amyrin 556.
 Amyron 557.
 Anacardium-Farbstoff 650.
 Anacyrin 777.
 Anamirtin 644.
 Andromedotoxin 619.
 Anemonin 618.
 Anemonolsäure 619.
 Anemonsäure 618.
 Anetholehinin 813.
 Angelica-Oel 541.
 Angosturin 619.
 Angusturaöl 485.
 Anhalin 778.
 Anhalonidin 779.
 Anhalonin 779.
 Anhydro-acetonbenzil 251.
 — acetondibenzil 300.
 — acetophenantrachinon 447.
 — acetophenonbenzil 308.
 — acouitin 773.
 — bis-diketohydrinden 275.
 — — hydrindon 256.
 — bromcegonin 871.

- Anhydro-diacetopphenanthren-
 chinon 448.
 — diaminobenzophenon 182.
 — digitsäure 582.
 — eggonin 870.
 — — hydrobromid 871.
 — geraniol 529.
 — glykopyrogallol 139.
 — lupinin 892.
 — oxybenzoyldiaminophen-
 anthren 447.
 — pyrogallolketon 210.
 — salicyldiaminophenanthren
 446.
 — triacetophenondisulfid 123.
 Anil-benzil 284.
 — benzoïn 220.
 Anilin-furobenzamat 724.
 — furonaphthionat 724.
 — furosulfanilat 723.
 Anilino-acetylbrenzkatechin
 138.
 — äthylphenylketon 141.
 — benzoïlnaphthochinon 255.
 — bromindenon 169.
 — bromnaphthochinon 378.
 — chlorindenon 169.
 — chlornaphthochinon 377.
 — dichlornaphthochinon 378.
 — furylmalonsäurediäthylester
 718.
 — juglon 387.
 — kaffeïn 960.
 — methylnaphthylketon 174.
 — naphthochinon 374, 392.
 — — anilid 374.
 — — sulfonsäure 397.
 — nitronaphthochinonanilid 379.
 — oxychinon 347.
 — — anilid 347.
 — oxy-diketotetrahydronaphtha-
 lin 382.
 — — naphthochinon 385.
 — — thymochinon 369.
 — — toluechinon 360.
 — — — anilid 361.
 — pentaehlorindenon 169.
 — phenyldiketohydriden 302.
 — tetrachlornaphthochinon 378.
 — toluechinon 359.
 — — anilid 359.
 — trichloronaphthazarin 387.
 Anilin-purpur 678.
 — schwarz 675.
 Animeharz 553.
 Anis-aldehyd 81.
 — — äthylenanilin 85.
 — aldoxim 76, 86.
 — hydr-amid 84.
 — — anilid 85.
 Anisil 295.
 — dioxim 296.
 — oxim 296.
 Anisin 84.
 Anisodiureid 85.
 Anisöl 541.
 Anisoïn 227.
 Anistoluid 85.
 Anisyl-cocain 870.
 — eggonin 870.
 Anisyliden-naphthylamin 85.
 — benzhydrylamin 85.
 — urethan 85.
 Anthocyanin 651.
 Anthracenoranger 413.
 Anthrachinon 406, 439.
 — bromid 408.
 — chlorid 408.
 — disulfonsäure 416.
 — oxim 409.
 — sulfonsäure 414.
 — tetrol 436, 437.
 Anthra-chryson 436.
 — flavinsäure 430.
 — gallol 432.
 — — amid 433.
 — — hydranthron 433.
 — hydrochinon 242.
 Anthranol 242.
 Anthranolon 242.
 Anthranon 242.
 Anthra-purpurin 436.
 — — amid 436.
 — rufin 426.
 Antiarigenin 570.
 Antiarin 570.
 Apfelsinenschalenöl 541.
 Aphrodaescin 571.
 Apigenin 571.
 Apiin 571.
 Apiol-aldehyd 109.
 — aldoxim 109.
 Apo-aconitin 773.
 — äthyltheobromin 956.
 — atropin 785.
 — chinamin 857.
 — chinin 817.
 — chinin 818.
 — cinchen 837.
 — cinchonin 845.
 — cinchonidin 853.
 — cinchonin 844.
 — codein 907.
 — cochinin 826.
 — harmin 887.
 — isocinchonin 847.
 — kaffeïn 962.
 — morphin 901.
 — pseudo-aconin 776.
 — — aconitin 775.
 — theobromin 956.
 — turmerinsäure 546.
 — vellosidin 924.
 — vellosin 923.
 — vellosol 924.
 Arbol-a-brea-Harz 553.
 Arbutin 571.
 Arginin 779.
 Argyräcetin 572.
 Argyräscin 572.
 Aribin 780.
 Aricin 855.
 Aristidinsäure 780.
 Aristinsäure 780.
 Aristolin 780.
 Aristolochin 780.
 Aristolsäure 780.
 Arnicin 619.
 Aromin 666.
 Artarin 780.
 Asa foetida 553.
 Asa-foetida-Oel 545.
 Asarumöl 545.
 Asarylaldehyd 108.
 Asebofucin 572.
 Asebogenin 572.
 Asebotin 572.
 Asebotoxin 619.
 Aselepin 619.
 Asellin 888.
 Aspergillin 670.
 Asphalt 564.
 Aspidosamin 781.
 Aspidospermatin 781.
 Aspidospermin 780.
 Athamantaöl 541.
 Athamantin 619.
 Atherospermin 782.
 Atisin 782.
 — hydrat 783.
 Atrolaktyltropeïn 788.
 Atropin 783.
 Atropyltropeïn 787.
 Atroscin 796.
 Aurantiin 594.
 Aurantiol 468.
 Australen 517.
 Azo-benzonylhydroperoxyd 45.
 — benzoïlid 27.
 — benzoïl 37.
 — — schwefelwasserstoff 28.
 — benzoïlid 27.
 — camphanon 495.
 — erythrin 669.
 — iminokaffeïn 960.
 Azolitmin 670.
 Azophenin 341.
Balata 552.
 Baldrianöl 545.
 Balsame 552.
 Baphiin 621.
 Barbaloin 618.
 Barbatin 621.
 Base C₇H₅N 15.
 — C₇H₁₇NO₂ 889.
 — C₈H₅N₂O 17.
 — C₈H₉NO 693.
 — C₈H₁₁NO₂ 693.
 — C₈H₁₇NO 790.
 — C₁₀H₈N₂ 933.
 — C₁₀H₉NO 820.

- Base $(C_{11}H_9NO)_x$ 163.
 — $C_{11}H_{24}N_{10}O_5$ 883.
 — $C_{12}H_{18}N_2O_3$ 623.
 — $C_{12}H_{15}N$ 500.
 — $C_{12}H_{25}N_{11}O_5$ 883.
 — $C_{14}H_{12}N_2$ 21.
 — $C_{14}H_{36}N_2O_4$ 890.
 — $C_{14}H_{24}N_2$ 934.
 — $C_{14}H_{24}N_2O$ 878.
 — $C_{15}H_{22}N_2$ 933.
 — $C_{15}H_{24}N_2O_2$ 933.
 — $C_{15}H_{26}N_2O$ 933.
 — $C_{16}H_{14}N_2$ 292.
 — $C_{16}H_{18}N_2O_5$ 840.
 — $C_{17}H_{24}N_2$ 188.
 — $C_{18}H_{18}N_2O$ 140.
 — $C_{18}H_{19}ClBrNO_2$ 907.
 — $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$ 907.
 — $C_{18}H_{22}N_2O_2$ 821.
 — $C_{19}H_{19}NO$ 833.
 — $C_{19}H_{22}N_2O_2$ 826.
 — $C_{20}H_{14}N_2O_6$ 921.
 — $C_{20}H_{24}N_2O_2$ 825.
 — $C_{20}H_{35}ClN_2$ 479.
 Basen $C_{21}H_{20}N_2$ 21.
 Base $C_{23}H_{23}N_3$ 21.
 — $C_{26}H_{22}N_2$ 29.
 — $C_{26}H_{32}ClN_3O$ 869.
 — $C_{27}H_{27}N_3O_3$ 25.
 — $C_{28}H_{25}ClN_3$ 21.
 — $C_{30}H_{28}N_2O_2$ 163.
 — $C_{30}H_{36}N_2$ 56.
 — $C_{31}H_{33}N_3O_3$ 675.
 Basiumeampfer 545.
 Baumwollsaamenfarbstoff 651.
 Bayöl 545.
 Bdelium 553.
 Beberin 797.
 Behärin 797.
 Belladonin 797.
 Bellatropin 785.
 Benzal-aceton 160.
 — acetylhydrasin 39.
 — acetyl-kreatinin 11.
 — — naphtol 257.
 — amino-acetal 37.
 — — benzoylhydrasin 39.
 — — guanidin 38.
 — — phenylmilchsäure 13.
 benzoinazin 225.
 — benzoylhydrasin 39.
 — bishydraziearboxyl 10.
 — campher 514
 Benzaldehyd 3.
 — äthylmerkaptal 8.
 — amino-äthylmerkaptal 8.
 — — benzoäsuredisulfid 13.
 — amythionaminsäure 6.
 — benzylmerkaptal 9.
 — bromphenylmerkaptan 10.
 — glyceindisulfid 11.
 — indogenid 33.
 — isobutylthionaminsäure 6.
 — methylamstoff 17.
 Benzaldehyd-oxyjodid 11.
 — phtalimidomerkaptal 8.
 — propylthionaminsäure 6.
 Benzal-diacetophenon 307.
 — disoxynaphtochinon 164.
 — dithionaphtyläther 10.
 Benzaldoxim 41.
 — dinitrophenyläther 42.
 — essigsäure 43.
 — sulfonsäure 51.
 Benzal-formylhydrazin 39.
 — glycerin 8.
 — glykoheptit 9.
 — glykoldinaphtyläther 10.
 — glykolyhydrazid 40.
 — homophtaläthylimid 36.
 — hydrazin-carbonsäureäthyl-
 ester 39.
 — — essigsäure 41.
 — — isobuttersäure 41.
 — — kaffein 960.
 — imid 28.
 — iminodisulfonsäure 20.
 — malonhydrazin 40.
 — naphthylaminsulfonsäure 31.
 — nitrobenzoylhydrasin 39.
 — oxybenzoylhydrasin 41.
 — phenylglycinyldiazin 39.
 — semicarbazid 40.
 — thionaphtyläther 10.
 — trimethylglykol 8.
 Benz-amaron 313.
 — aminobenzophenon 182.
 — dioxyanthrachinon 429.
 Benzenyl-amino-chrysol 462.
 — — phenanthrol 446.
 — azoximphenyläthyl 52.
 — benzoylaminoalizarin
 424.
 — dieimylendiamin 286.
 — hydrazoxim-phenyläthyliden
 52.
 — — saliciden 77.
 Benzfural 729.
 — säure 714.
 Benz-furoin 726.
 — hydramid 37.
 — hydroximsäurechlorid 46.
 Benzil 280.
 — anilolil 284.
 — benzoin 281.
 — benzoylhydrasin 288.
 — bisphenylhydrazoncarbon-
 säure 288.
 — dianil 284.
 — diguanyl 284.
 — dioxim 291.
 — dioximsuperoxyd 291.
 — imid 283.
 — monoguanyl 284.
 — oxim 288.
 — — anil 290.
 — — phenylhydrazoncarbon-
 säure 290.
 Benzil-oxim-tolil 290.
 — phenylhydrazoncarbonsäure
 288.
 — sulfonsäure 295.
 — tropein 788.
 Benzimid 36.
 Benzo-brenzkatechin 199.
 — cotoin 203.
 — — — dimethyl-difuran 733.
 — — — carbonsäure 735.
 — — — dicarbonsäure 734,
 735.
 Benzocharz 553.
 Benzohydrochinon 199.
 Benzoin 221.
 — äther 223.
 — — acetat 223.
 Benzoinam 223.
 Benzoinaldehyd 109.
 Benzoinolearbonsäure 187.
 Benzoin-hydrazin 225.
 — idam 223.
 — ketazin 225.
 — methylätheroxim 226.
 — oxim 226.
 Benzol-chinin 812.
 — sulfaminococain 868.
 Benzo-methylresorcin 216.
 — phenon 178.
 — — aminobenzoäsure 188.
 — — disulfonsäure 192.
 — — oxim 188.
 — — oxyd 195.
 — — phenylmerkaptol 180.
 — — sulfon 192.
 — — — säure 192.
 — phenyl-acetonhydrasin 187.
 — — benzaldehydhydrasin
 186.
 — — hydrazin 186.
 — — — brenztraubensäure
 187.
 — — nitril 184.
 — — phenyl-semicarbazid 186.
 — — — thiosemicarbazid 186.
 — — resinol 554.
 — — resorcin 199.
 — — trimethyl-furan 737.
 — — trifurantricarbonsäure
 736.
 Benzpinakolin 264, 265.
 Benzoyl-acetaldehyd 91.
 — aceton-amin 269.
 — — anilid 270.
 — — anisidid 270.
 — — guanidin 270.
 — — harnstoff 270.
 — — imid 269.
 — — methylimid 270.
 — — vanillin 138.
 — — acetophenon 297.
 — — acetylaceton 315.
 — — aconin 773.
 — — äthylthiophen 767.

- Benzoyl-amarin 25.
 — — benzoylchlorid 25.
 — — amino-acetophenon 124.
 — — benzaldehyd 17.
 — — benzophenon 184.
 — — campher 496.
 — — cocaïn 868.
 — — anilin 182.
 — — apo-aconitin 773.
 — — pseudoaconitin 775.
 — — atropin 785.
 — — azotid 36.
 — — bezirin 798.
 — — benzotrichlorid 213.
 — — benzyl-amarin 25.
 — — — chlorid 213.
 — — benzylenchlorid 213.
 — — biphenyl 257.
 — — butylalkohol 153.
 — — carbinol 132.
 — — cevadin 949.
 — — codeïn 906.
 — — cotarnin 917.
 — — chinin 815.
 — — chitenin 820.
 — — chloridamarin 25.
 — — cinchonin 834.
 — — cinchotenin 841.
 — — cotoïn 203.
 — — cumaron 733.
 — — cyclobutan 166.
 — — cyclopropan 163.
 — — diäthylanilin 183.
 — — dibenzoylaceton 319.
 — — diketohydrinden 318.
 — — dimethylanilin 183.
 — — dioxytriphenylmethan 265.
 — — diphenylpropandion 321.
 — — durol 238.
 — — eogonin 866, 867, 873.
 — — methylester 866.
 — — formaldehyd 91.
 — — formoïn 316.
 — — formoxim 122.
 — — furfurin 722.
 — — guanin 966.
 — — helicin 68.
 — — — dianilid 69.
 — — hydro-cotoïn 203.
 — — — coton 204.
 — — — naphtochinon 255.
 — — hyoseyanin 795.
 — — indan 249.
 — — — dion 318.
 — — iso-benzalazin 287.
 — — — durol 238.
 — — mesitylen 237.
 — — morphin 900.
 — — naphtochinon 254, 255.
 — — nitroäthylthiophen 767.
 — — oseïn 797.
 — — ostruthin 639.
 — — oxy-hydrastininhydrat 106.
 — — — naphtochinon 255.
- Benzoyl-phenetol 194.
 — — phenol 193.
 — — phenylacetaldehyd 96.
 — — phenylendiphenylmethan 266.
 — — phenyl-isonitril 184.
 — — — thioharnstoff 184.
 — — — urethan 184.
 — — phloroglucin-dimethyläther 203.
 — — — trimethyläther 203.
 — — propenolacetat 269.
 — — propionaldehyd 95.
 — — propylalkohol 147.
 — — pseudo-eumidin 236.
 — — — eumol 236, 237.
 — — — tropigenin 793.
 — — — tropin 795.
 — — pulegonamin 510.
 — — — strychnin 939.
 — — sulfobenzid 192.
 — — thiooxybenzaldehyd 84.
 — — thiotolen 767.
 — — thioxen 767.
 — — toluidin 216.
 — — trimethylen 163.
 — — triphenyl-propionsäure 310.
 — — — — methylamid 312.
 — — tropeïn 787.
 — — tropigenin 792.
 — — veratrol 199.
- Benzuramidocrotonsäureäthyl-
 ester 32.
- Benzyl-acenaphtylketon 258.
 — — aceton 148.
 — — acetophenon 227.
 — — ätheroxybenzaldehyd 82.
 — — amarın 24.
 — — — äthyljodid 24.
 — — — benzoylchlorid 25.
 — — — methyljodid 24.
 — — aminoacetophenon 124.
 — — arbutin 572.
 — — benzoylamarin 25.
 — — campher 514.
 — — chlordesoxybenzoïn 259.
 — — einchonidin 852.
 — — einchonin 834.
 — — — benzylchlorid 834.
 — — desoxy-benzoïn 259.
 — — — toluoïn 260.
 — — dioxy-einchenonidin 852.
 — — — einchenonin 842.
 — — diphenylbenzylketon 265.
 — — fluorylketon 261.
 — — furfuryl 694.
 — — hydroxanthranol 245.
 — — hypoxanthin 969.
- Benzyliden-aceton 160.
 — — acetonaphtenon 260.
- Benzyliden-acetonbenzoylhydr-
 azin 160.
 — — acetophenon 246.
 — — acetylaceton 279.
 — — — hydrochlorid 273.
 — — äthylamin 28.
 — — äthylen-anilin 30.
 — — — disulfid 8.
 — — allylthiosemicarbazid 40.
 — — amino-acetophenon 246.
 — — — anilinophenoläthyläther 32.
 — — — benzoësäure 32.
 — — — benzyl-alkohol 32.
 — — — — sulfid 32.
 — — — methylinden 31.
 — — — phenol 32.
 — — — phtalimid 41.
 — — — thymol 32.
 — — — tolylaminophenoläthyl-
 äther 32.
 — — — triphenylmethan 31.
 — — — anilin 29.
 — — benzhydrylamin 31.
 — — benzoacetodinitril 37.
 — — benzolsulfonsäurehydrazid 39.
 — — benzylamin 30.
 — — benzylbenzylamin 31.
 — — biuret 34.
 — — campholurethan 471.
 — — chloralammoniak 37.
 — — chloranilin 29.
 — — cyanessigeäure 11.
 — — — hydrazid 39.
 — — desoxybenzoïn 261.
 — — diaacetamid 33.
 — — diacetylaceton 324.
 — — diäthyl-äther 8.
 — — — diphenylamin 30.
 — — — sulfon 8.
 — — dibenzamid 35.
 — — dibenzoat 13.
 — — dibenzylsulfon 9.
 — — dibromtoluidin 30.
 — — dibutyramid 33.
 — — dichloranilin 29.
 — — diformamid 33.
 — — diketohydrinden 304.
 — — dimethyl-äther 8.
 — — — sulfon 8.
 — — dinaphtol 10.
 — — diönanthotetraureid 33.
 — — dioxynaphtochinon 464.
 — — diphenylsulfon 10.
 — — dipropylurethan 33.
 — — dithio-bromphenyläther 10.
 — — — diäthyläther 8.
 — — — glykolsäure 11.
 — — — methyläther 8.
 — — diurethan 33.
 — — furylhydrazidin 699.
 — — hydrazinbenzoësäure 41.
 — — hydrindon 250.

- Benzyliden-iminosulfonsäure 28.
 — isoamyl-äther 8.
 — — amin 28.
 — iso-butylamin 28.
 — — diphenylloxäthylamin 11.
 — mandelsäureamid 36.
 — mesityloxyd 173.
 — methyl-amin 28.
 — — thiosemicarbazid 40.
 — milchsäureamid 32.
 — naphtylamin 31.
 — nitranilin 29.
 — nitro-acetophenon 246.
 — — naphtylamin 31.
 — oxamid 35.
 — phenyl-äthylamin 30.
 — — azoxim 45.
 — rhodanin-oxysulfonsäure 12.
 — — säure 12.
 — rosanilin 9.
 — selenid 20.
 — senfölessigsulfonsäure 12.
 — sorbit 9.
 — sulfonsäure-naphthionsäure 31.
 — — naphtylamin 31.
 — tetrahydronaphtylamin 31.
 — tetronanthohexureid 33.
 — thiobiuret 34.
 — thiohydantoinsäure 35.
 — toluacetodinitril 37.
 — toluidin 30.
 — trinitroäthoxyphenylhydr-
 azon 39.
 — undekylamin 28.
 — weinsäurehydrazid 41.
 — xylidin 30.
 Benzyl-lophin 27.
 — naphtylketon 256.
 — nitroarbutin 572.
 Benzylbenzylxylylketon 260.
 Benzyl-oxanthranol 245.
 — oxydesoxybenzöimmethyl-
 äther 260.
 — phenyl-diketohydrinden 309.
 — — ketazin 218.
 — — methylenhydrazin 218.
 — strychnin 939.
 — tolylketon 229.
 — xylylketon 235.
 Berbamin 803.
 Berberal 802.
 Berberilsäure 801.
 Berberin 798.
 — jodisoamylat 800.
 Berberolin 803.
 Bergamottöl 541.
 Bergenin 621.
 Berilsäure 803.
 Bernstein 565.
 — öl 541.
 — säurementhylester 467.
 Betelöl 545.
 Beth- α -Barrafarbstoff 651.
 Betulin 621.
 Betulin-amarsäure 621.
 — säure 621.
 Biace-naphtylidendion 311.
 — naphtylidendon 266.
 Bidesyl 309.
 Biindandionyl 325.
 Billi-fusein 663.
 — humin 664.
 — prasin 664.
 — rubin 662.
 — verdin 663.
 Binaphtyl-dieinhydrin 396.
 — dieinol 397.
 — dichinon 396.
 — — tetranilid 397.
 — dihydrochinon 397.
 — indandionyl 325.
 — methylal 64.
 — tetrol-dimethylal 110.
 Bis-äthoxyphenyl-äthylpropandion
 302.
 — — propandion 301.
 — äthylbenzoylearbinol 132.
 — benzoylphenylazimethylen
 225.
 — benzylphenylazimethylen
 218.
 — bromphenylmethanondime-
 thyläther 200.
 — bromphenylolmethanthion
 211.
 — ehlor-nitro-phenyl-pentan-
 diolon 237.
 — — — tetrabronäthanon
 237.
 — — phenylol-methanon 200.
 — — — methanthion 211.
 — diketohydrinden 325.
 — dimetho-phenyl-äthandion
 301.
 — — butandion 302.
 — — — butanoltrion 320.
 — — — diphenyläthanon 266.
 — — — propandion 301.
 — — — propanon 239.
 — — — urethan 238.
 — diphenylazimethylen 188.
 — metho-phenyl-äthandion 299.
 — — — äthanolon 235.
 — — — äthanon 235.
 — — — butandion 300.
 — — — butanoltrion 320.
 — — — butantetron 324.
 — — — indandionyl 326.
 — — — methanon 232, 233.
 — — — phenylol-methanon 232,
 234.
 — — — methanthion 232.
 — — — phenyl-phenylpropanon
 260.
 — — — propandion 300.
 — — — propylon 238.
 — methyl-äthoxyphenyl-äthan-
 dion 301.
 Bis-methyl-äthoxyphenyl-äthano-
 lon 239.
 — — — äthanon 239.
 — — — pentadiënon 253.
 — — — aminothymochinon 368.
 — — benzoylearbinol 132.
 — — phenylazimethylen 130.
 — — nitrocearon 503.
 — — nitrobenzylidendiamino-
 pentamethylendiamin 32.
 — — nitroso-bromtetrahydrocar-
 von 505.
 — — — cearon 502.
 — — — carveol 504.
 — — — chlortetrahydrocarvon
 505.
 — — — pulegon 510.
 — — nitrosyl-benzhydrol 191.
 — — — benzyl 45.
 — — — chlorbenzyl 45.
 — — — nitrobenzyl 50.
 — — nitrotetrahydrocarvon 484.
 — — oxybenzylidendiaminopenta-
 methylentetramin 72.
 — — phenomethoyl-phen 304, 305.
 — — — phendiol 305.
 — — phenomethyl-dihydroanthre-
 non 266.
 — — phenophenylmethanon 264.
 — — phenyl-benzylazimethylen
 288.
 — — — diketohydrinden 325.
 — — — diolnonantetron 259.
 — — — methylisoxazolon 717.
 — — phenyloläthanon 227.
 — — propionophenylmethanon
 321.
 — — tolyldiketohydrinden 326.
 — — trimetho-phenylbutandion
 302.
 — — — phenylpropandion 302.
 Bithymochinon 365.
 — dioxim 366.
 — oxim 365.
 Bittermandelöl 3.
 — pyrogallol 11.
 — sulfonsäure 20.
 Bitterstoffe 616.
 Bixin 651.
 Blattgrün 656.
 Blumen-blau 651.
 — gelb 652.
 Boldin 804.
 Boldoglykosid 573.
 Borneoampfen 535.
 Borneol 468, 472.
 — äther 470, 473.
 — schwefelsäure 471.
 Bornyl-benzoat 471.
 — bromid 470.
 — chlorid 470.
 — kohleensäure 470.
 — phthalat 471, 472, 473.
 — succinat 471, 472, 473.

- Bornylxanthogensäure 471.
 Brasileïn 654.
 — dioxim 654.
 Brasilin 652.
 Brasilol 655.
 Brenz-katechininsulfat 813.
 — schleimsäure 697.
 — — chlorid 698.
 Brom-acenaphtenon 178.
 — acetaminonaphthochinon 377.
 — aceto-methylthiënon 764.
 — — phenon 120.
 — — thiënon 763.
 — acetyl-brenzkatechin 138.
 — — naphthol 175.
 — — oxybenzalacetophenon-dibromid 229.
 — — thiotolen 764.
 — — thioxen 765.
 — — toluol 145.
 — äskuletindiäthyläther 568.
 — äthoxybenzalacetophenon 247
 — äthoxybenzalacetophenon-dibromid 229.
 — äthyl-phenylketon 140.
 — — thiophen 745.
 — aldehydophenoxyessigsäure 68.
 — alizarin 422.
 — amino-campher 496.
 — — naphthochinon 378.
 — — — imid 379.
 — amyrin 557.
 — anhydro-acetonbenzil 251.
 — — bishydrindon 257.
 — anil 337.
 — —aminsäure 353.
 — anilino-bromnaphthochinon 379.
 — — chlornaphthochinon 377.
 — — naphthochinon 375, 393.
 — anilsäure 352.
 — — bromid 353.
 — anisaldehyd 83.
 — antrachinon 409.
 — benzaldehyd 14.
 — — sulfinsäure 19.
 — — sulfonsäure 20.
 — benzaldoxim 46.
 — benzophenon 180.
 — — oxim 189, 190.
 — benzoyl-benzoylacetone 319.
 — — dibenzoylmethan 321.
 — — formoin 318.
 — — formoxim 122.
 — — thioxen 767, 768.
 — benzyl-acetophenon 228.
 — — benzoat 13.
 — benzylentantron 245.
 — biazenaphtylidenondibromid 266.
 — bilirubin 662.
 — brasileïntetramethylätherdibromid 653.
 Brom-brasilin 653.
 — brasilintetramethyläther 653.
 — brenzschleimsäure 702.
 — — brucin 947.
 — butyl-phenylketon 153.
 — — salicylaldehyd 91.
 — butyrylbrenzkatechin 148.
 — camphen 535.
 — camphenon 501.
 — campher 489.
 — — sulfonsäure 498.
 — carmin 398.
 — carveol 504.
 — chinon 336.
 — — oxim 336.
 — chlor-acetophenon 148.
 — — campher 491.
 — cinchonin 835.
 — codeïn 903.
 — cotarnin 917.
 — — dibromid 917.
 — cumarylphenylketon 248.
 — cyanampher 497.
 — dehydro-acetylpiänon 135.
 — — benzyloxanthranol 245.
 — desoxybenzoïn 218.
 — desylanilid 220.
 — dibenzylketon 229.
 — dinitro-antrachinon 412.
 — — phenyl-naphthylketon 254.
 — — piperonal 103.
 — — thiotolen 744.
 — dioxy-hydralapachol 403.
 — — xanthon 204.
 — diphenacyl 298.
 — diphenyläthanon 218.
 — diphenylketon 240.
 — diphenylpropanon 228.
 — echieerin 629.
 — echitin 630.
 — furan 690.
 — furfur-acetylen 692.
 — — akrylsäure 711.
 — — brom-äthylen 692.
 — — akrylsäure 711.
 — — dibrompropionsäure 709.
 — furil 729.
 — gallocyaninhydrochlorid 677.
 — guanin 966.
 — glycyrrhetin 592.
 — helicin 70.
 — homopterocarpin 673.
 — hydrindon 159.
 — hydro-cotarnin 908.
 — — cotoïn 203.
 — hydroxyhydralapachol 403.
 — hypoxanthin 968.
 — — tetrabromid 968.
 — indenolon 170.
 — indenon 168.
 — isonarkotin 922.
 — isoxanthin 953.
 — jodindenon 168.
 — kaffëin 960.
 Brom-katechurin 686.
 — ketoxyinden 170.
 — lapachol 400.
 — lapachon 401.
 — maklurin 207.
 — maleïnsäurebromid 704.
 — merochinon 818.
 — methyl-brenzschleimsäure 707.
 — — — diketohydrinden 278.
 — — — hydrocotoïn 204.
 — — naphthylketon 174.
 — — protoctoïn 209.
 — — resacetophenonmethyl-äther 146.
 — naphthochinon 373, 391.
 — — oxim 396.
 — nitro-acetophenon 123.
 — — aminobenzophenon 183.
 — — anilino-benzophenon 183.
 — — antrachinon 412.
 — — benzaldehyd 16.
 — — benzaldoxim 50.
 — — benzophenon 182.
 — — brenzschleimsäure 705.
 — — campher 494.
 — — cinnamylmethylketon 161.
 — — harmin 886.
 — — phenylmilchsäure-aldehyd 90.
 — — — methylketon 150.
 — — phenyltolylketon 214.
 — — piperonal 103.
 — — piperylacetone 144.
 — — zimmtaldoxim 62.
 Bromococid 907.
 Brom-oktylthiophen 747.
 — oxindenon 170.
 — oxy-benzaldehyd 82.
 — — benzal-acetophenon 247.
 — — — diacetophenon 307.
 — — benzaldoxim 86.
 — — benzylidenamin 83.
 — — dimethylisocumarilsäure 732.
 — — lapachon 402.
 — — methyl-antrachinon 451.
 — — — brenzschleimsäure 713.
 — — — methylenampher 116.
 — — naphthochinon 383.
 — — — imid 384.
 — — toldien 296.
 — — tropidincarbonsäureelakton 871.
 — — paracotoïn 640.
 — — phenylglyoxal 92.
 — — naphthyl-keton 254.
 — — — sulfonsäure 254.
 — — tolylketon 214.
 — — tribromthiophen 748.
 — pikrotoxinin 643.

- Brom-pinoldibromid 508.
 — piperonal 103.
 — — oxim 104.
 — propionylbrenzkatechin 143.
 — propylon-bromphenolmethyl-
 äther 142.
 — — dibromphenolmethyläther
 142.
 — — phenolmethyläther 141.
 — propyl-phenylketon 147.
 — — thiophen 746.
 — pterocarpin 672.
 — purpurin 434.
 — retenechin 458.
 — salhydranilid 73.
 — salicin 609.
 — salicylaldehyd 70.
 — strychnin 940.
 — tarkonin 918.
 — terpan 521.
 — tetracodein 907.
 — tetrahydro-carvonbisenitrosyl-
 säure 503.
 — — carvoxim 484.
 — tetra-morphin 907.
 — — oxybenzophenon 204.
 — thebaïn 910.
 — theobromin 955.
 — theophyllin 957.
 — thiophen 740.
 — — dicarbonsäure 759.
 — — säure 755.
 — — sulfonsäure 743.
 — thiosalicylaldehyd 71.
 — thioxen 746.
 — — carbonsäure 757.
 — thymochinon 367.
 — toluchinon 358.
 — toluoichlorinaphthochinon
 378.
 — trioxy-benzophenon 202.
 — — chinon 355.
 — vanillin 101.
 — xanthin 953.
 — xanthon 196.
 — zimmit-aldehyd 59.
 — — aldoxim 62.
 Brucin 944.
 — bromäthylumbromid 947.
 Bryogenin 573.
 Bryonin 573.
 Bryoresin 573.
 Bryoretin 573.
 Buchnöl 545.
 Buchweizengelb 634.
 Bulbocapnin 877.
 Butenylon-phen 160, 163.
 — phenol 162.
 — phenol 161.
 — — methyläther 162.
 Butenylphenmethylal 63.
 Butyl-äthanoylphen 155.
 — benzophenon 238.
 — dionphen 269, 271.
 Butyl-dionphenol 271.
 Butylolon-nitrophen 149.
 — phen 147, 148.
 Butylonphenol 143, 148.
 Butyl-phenylketon 152.
 — salicylaldehyd 91.
 — thiophen 747.
 — trionphendioxim 270.
 Butyr-aminobenzophenon 182.
 — chloralacetophenon 148.
 Butyro-isocymol 157.
 — xylol 155.
 Butyryl-acetophenon 273.
 — aminoacetophenon 124.
 — codein 905.
 — morphin 899.
 — phenol 148.
 — salicylaldehyd 67.
 Buxin 797.
 Cadinen 537.
 Caïncaensäure 573.
 Caïnecin 573.
 Caïnecigenin 573.
 Caïnecin 573.
 Cajeputen 526.
 Cajeputöl 545.
 Cajeputol 474.
 Calicynsäure 621.
 Callitrolsäure 561.
 Callutansäure 681.
 Calmusöl 541.
 Calycanthin 621.
 Calycin 621.
 Camellin 573.
 Camphadion 501.
 Camphen 533.
 — bromid 535.
 — hydrochlorid 534.
 Camphenol 473, 483.
 Camphenon 500.
 — dibromid 491.
 — hydrobromid 490.
 Campher 485, 501, 502.
 — bromid 489.
 — camphen 535.
 — chinon 501.
 — chlorid 488.
 — dioxim 500.
 — imidazolon 496.
 — künstlicher 520.
 — öl 542, 546.
 Campherogenol 546.
 Campher-oxim 499, 502.
 — säurebornylester 471.
 — semicarbazon 487.
 — sulfonsäure 498.
 Camphilen 536.
 Camphimid 496.
 Campholurethan 471.
 Campho-nitrosophenol 493.
 — phenoltrisulfonsäure 499.
 Camphoryl-codein 906.
 Camphoryl-morphin 900.
 Camphotereben 539.
 Canadabalsam 554.
 Canadin 804.
 Canangaöl 546.
 Cannabinol 621.
 Cantharidin 622.
 — acetimid 623.
 — äthylimid 623.
 — allylimid 623.
 — imid 622.
 — isoamylimid 623.
 — methylimid 622.
 — naphtylimid 623.
 — phenyl-hydrazon 624.
 — — imid 623.
 — säure 622.
 — — phenylhydrazid 623.
 Cantharid-oxim 623.
 — — säure 623.
 — phenylhydrazonhydrat 623.
 Canthar-oximsäure 625.
 — säure 624.
 Capsaicin 625.
 Capsicin 804.
 Carb-amidthioacetophenon 128.
 — anilamidophenanthrol 412.
 — anilido-acetophenonoxim 131.
 — — anisaldoxim 77, 87.
 — — benzaldoxim 42, 41.
 — — benziloxim 289, 290.
 — — benzophenonoxim 189.
 — — campheroxim 500.
 — — carvoxim 113.
 — — chinonoxim 331.
 — — cuminaldoxim 57.
 — — furfuraldoxim 725.
 — — isocarvoxim 114.
 — — nitrobenzaldoxim 47,
 48, 50.
 — — thiophenaldoxim 761,
 762.
 — — thymochinonoxim 365.
 — azoakridon 241.
 Carbonyl-dioxydiphenyl 195.
 — diphenylen-oxyd 195.
 — — disulfonsäure 197.
 Carbo-pyrotitarsäure 715.
 — toluido-benzaldoxim 42, 44.
 — — carvoxim 113.
 — — furfuraldoxim 725.
 — — thiophenaldoxim 762.
 Carb-oxäthylfurfurin 722.
 — uivnsäure 715.
 Cardanomöl 516.
 Cardol 625.
 Carotin 625.
 Carpaïn 804.
 Carthamin 656.
 Carvakrotinaldehyd 90.

- Carven 523.
 Carvenon 503.
 Carveol 504.
 Carvestren 529.
 — hydrobromid 529.
 Carvolin 114.
 Carvon 112.
 Carvotanaceton 504.
 Carvoxim 113.
 — hydrochlorid 524.
 Caryophyllen 537.
 — acetat 513.
 — alkoholurethan 513.
 — hydrat 513.
 — nitrosat 538.
 Caryophyllin 626.
 — säure 626.
 Cas-carillin 626.
 — carillöl 546.
 — carin 627.
 Cederncampher 513.
 Ceratophyllin 627.
 Cerberin 573.
 Cerbertin 573.
 Cerebrin 574.
 Cerebroside 573.
 Cerin 627.
 — säure 627.
 Cetyldeoxybenzoïn 239.
 Cevadillin 950.
 Cevadin 948.
 Cevin 949.
 Chair-amidin 930.
 — amin 959.
 Champacol 513.
 Characin 627.
 Chekenin 627.
 Chekenitin 627.
 Chekenon 627.
 Chelerythrin 804.
 Chelidonin 805.
 Chicaroth 656.
 Chimaphilin 627.
 Chinacetophenon 137.
 Chinäthylin 821.
 Chinagerbsäure 585.
 Chin-alizarin 437.
 — amicin 857.
 — amidin 856.
 — amin 856.
 — hydron 344.
 — — dimethyläther 311.
 China-phlobaphen 586.
 — roth 586.
 Chinen 817.
 — dibromid 817.
 Chinicin 827.
 Chinidin 823.
 Chinin 807.
 — benzylchlorid 814.
 — chlorid 817.
 — dibromid 816.
 — diijodmethylat 814.
 — hydrojodidjodäthylat 814.
 Chinin-sulfonsäure 816.
 Chinizarin 426.
 — sulfonsäure 426.
 Chino-iso-anilin 821.
 — — propylin 821.
 Chinon 327.
 — $C_{15}H_{14}O_3$ 398.
 — $C_{15}H_{16}O_2$ 398.
 — $C_{32}H_{26}O_2$ 464.
 — anilid 340.
 — chlorhydrochinon 341.
 — chlorimid 330.
 — diaminobenzoësäure 343.
 — dibromdiimid 330.
 — dichordiimid 330.
 — dinaphtylhemiacetal 341.
 — dioxim 331.
 — homofluorindin 340.
 — methylphenazin 340.
 — monoxim 331.
 — phenotolazin 359.
 — phenylimid 331.
 — tolylimid 331.
 Chinopropylin 821.
 Chinova-gerbsäure 586, 681.
 — roth 586.
 Chinovin 575.
 Chinovit 575.
 Chinovose 576.
 Chiratin 576.
 Chiratogenin 576.
 Chitenidin 826.
 Chitenin 819.
 Chitenol 820.
 Chitin 576.
 Chitosan 576.
 Cichoriumglykosid 576.
 Chlor-aceto-phenon 119.
 — — thiënon 762.
 — acetoxylnaphtochinonsulfon-
 säure 389.
 — acetyl-aminoacetophenon
 124.
 — — benzol 119.
 — — brenzkatechin 138.
 — — toluol 145.
 — äthyltheobromin 955.
 Chloral-acetophenon 148.
 — chinin 813.
 — hydratecampher 487.
 Chlor-alizarin 422.
 — anil 335.
 — — aminsäure 352.
 — — anilid 343.
 — — imid 342.
 — anilino-dioxychinonäthyl-
 äther 354.
 — — naphtochinon-anilid 377.
 — — sulfonsäure 388.
 — — oxychinon 347.
 — — — anilid 348.
 — — anilsäure 349.
 — — anisaldehyd 82.
 — — anisaldoxim 86.
 Chlor-anthrachinon 408.
 — athamanten 620.
 — azophenin 342.
 — benzaldehyd 13.
 — benzaldoxim 45.
 — benzophenon 180.
 — — oxim 189.
 — benzyl-benzoat 13.
 — — desoxybenzoïn 259.
 — benzylidenacetoxim 160.
 — benzylisochlorbenzaldoxim
 45.
 — brenzschleimsäure 700.
 — brom-anilsäure 353.
 — — campher 491.
 — — chinon 338.
 — — diketohydriden 275.
 — — dioxychinon 353.
 — — furansulfonsäure 692.
 — — indenon 168.
 — — nitrochinon 339.
 — — tetrahydronaphtentriön
 314.
 — — thymochinon 367.
 — — toluchinon 358.
 — camphensulfonsäure 535.
 — campher 488.
 — — sulfonsäure 498.
 — chinhydrön 344.
 — chinon 331.
 — chinon-chlorimid 332.
 — — dioxim 333.
 — — hydrochinon 344.
 — — oxim 332.
 — cocaïn 867.
 — codeïn 903.
 — cumochinon 364.
 — desaurin 221.
 — desoxybenzoïn 218.
 — diacetaminochinon 341.
 — diamilino-chinon 340.
 — — — phenylimid 342.
 — — oxychinonäthyläther
 348.
 — dibrom-brenzschleimsäure
 704.
 — — limettin 636.
 — dimethyl-diaminoxychinon-
 äthyläther 348.
 — — isocumarilsäureäthylester-
 chinon 732.
 — — dioxy-chinon 349.
 — — — anilid 347.
 — — — dimid 334.
 — — — sulfonsäure 354.
 — — dimethylisocumarilsäure
 732.
 — — — toluchinon 361.
 — dipentindihydrochlorid 527.
 — diphenoxychinon 349.
 — diphenyläthanon 218.
 — diphenylketon 240.
 — diphenylpropanon 228.
 — dithiényl 751.

- Chlor-furfur-akrolein 727.
 — — — oxim 727.
 — — akrylsäure 710.
 — — pentinsäure 712.
 — helicin 69.
 — hydrindon 158.
 — hydrobenzamid 21.
 — hydrolapachol 398, 401.
 — hydrozimttaldehyd 54.
 Chlorid $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ 292.
 — $C_{16}H_{13}ClO$ 243.
 — $C_{18}H_{17}ClO$ 244.
 — $C_{19}H_{19}ClO$ 244.
 — $C_{21}H_{15}ClO$ 245.
 Chlor-indenol 169.
 — isonitrosoacetophenon 122.
 — jodioxychinon 353.
 — kaffein 959.
 — ketoxyinden 169.
 — lepiden 695.
 — menthon 480.
 — methylthiophen 744.
 — naphthalinsäure 382.
 — naphazarin 386.
 — naphtochinon 371, 390.
 — — chlorid 170.
 — — oxim 395.
 nitro-benzaldehyd 16.
 — — benzaldoxim 50.
 — — benzylidenacetone 161.
 — — brenzschleimsäure 705.
 — — campher 494.
 — — harmin 886.
 — — naphtochinon 392.
 — — phenyl-dibrompropion-säureketon 237.
 — — — milchsäure-aldehyd 90.
 — — — — keton 237.
 — — — — tolylketon 214.
 — — nitronaphtoresorcin 383.
 — — nitro-zimmt-aldehyd 60.
 — — — aldoxim 62.
 — — — säureketon 252.
 Chlorobenzil 218.
 Chlorocodid 906.
 Chlorogenin 776.
 Chlorophyll 656.
 Chlorophyllan 657.
 — säure 659.
 Chlorophyllinsäure 657.
 Chlor-oxy-benzaldehyd 82.
 — — lepiden 312.
 — — naphtochinon 382.
 — — — anilid 383.
 — — — imid 383.
 — — — oxim 383.
 — — — sulfonsäure 388.
 — — phenoxazon 349.
 — — thymochinon 368.
 — — tolden 296.
 — — pentabromdithienyl 751.
 — — phen-anthron 442.
 Chlor-phen-oxynaphtochinon sulfonsäure 389.
 — phloron 363.
 — propionylbrenzkatechin 143.
 — salicin 609.
 — salicylaldehyd 69.
 — strychnin 939.
 — tetramethyldiaminooxy-chinonäthyläther 348.
 — theophyllin 956.
 — thiobenzaldehyd 49.
 — thiophen 739.
 — — säure 755.
 — — sulfonsäure 743.
 — thymochinon 366.
 — — chlorimid 366.
 — — toluchinon 357.
 — — tribromchinon 338.
 — — trioxychinonäthyläther 351.
 — — zimmt-aldehyd 59.
 — — aldoxim 62.
 Choletelin 662.
 Cholothallin 662.
 Chryiodin 428.
 Chrysammidsäure 428.
 Chrysaminsäure 427.
 Chrysanthem 862.
 Chrysarobin 453.
 Chrysatisäure 428.
 Chrysatropasäure 568.
 Chryszin 427.
 Chrysin 627.
 Chryso-chinon 462.
 — — disulfonsäure 463.
 — — cyaminsäure 428.
 — — keton 257.
 — — phyll 659.
 — — kreatinin 883.
 — — phan-hydrantron 452.
 — — imidammoniak 452.
 — — phanin 628.
 Chrysophansäure 452.
 Cicutin-Oel 546.
 Cicutin 542.
 Cinchonidin 857.
 Cinchon 836.
 Cinchenbromid 837.
 Cincholoipon 844.
 — säure 842.
 Cinchonamin 928.
 — äthyljodid 928.
 Cinchonetin 840.
 Cinchonin 848.
 Cinchonin 845.
 Cinchonidin 848, 853.
 — chlorbenzylat 852.
 — chlorid 852.
 — hydrojodidjodäthylat 852.
 — methyläthyljodid 852.
 — sulfonsäure 853.
 Cinchonifin 848.
 Cinchonilin 848.
 Cinchonin 828, 848.
 Cinchonin-dibromid 831.
 Chinonin-bromisobutylat 834.
 — chlorid 836.
 — diäthylat 833.
 — jodäthylat 833.
 — jodäthylhydrojodid 833.
 — sulfonsäure 835.
 Cincho-tenin 841.
 — tenin 854.
 — tenin 840.
 Cinchotin 858.
 — chlorid 858.
 Cinchotoxin 846.
 Cinen 526.
 Cineol 474.
 — — bromid 474.
 — — hydrobromid 474.
 — — jodid 474.
 Cinnamal-allylthiosemicarbazid 61.
 — — azin 61.
 — — benzoylhydrazin 62.
 — — diaacetamin 61.
 — — diureid 61.
 — — malonylhydrazin 62.
 — — oxalhydrazin 62.
 — — phenylthiosemicarbazid 61.
 — — succinylhydrazin 62.
 — — trinitroäthoxyphenylhydr-azon 62.
 Cinnamenyldiphenyloxyazol 446.
 Cinnamol-naphtylamin 61.
 — — pseudocumidin 61.
 — — urethan 61.
 Cinnamyl-aceton 278.
 — — aminoacetophenon 124.
 — — campher 514.
 — — cocain 869.
 — — eegonin 868.
 Cinnamylen-acetophenon 251.
 — — benzylidenacetone 257.
 Cinnamyliden-aminophenol 61.
 — — benzhydrilamin 61.
 — — diacetat 59.
 Cinnamyl-pseudotropin 795.
 — — tropein 787.
 Cinnimabenzil 286.
 Citral 506.
 Citren 523.
 Citronellal 474.
 — — oxim 475.
 — — phosphorsäure 475.
 Citronella-Oel 546.
 — — terpen 536.
 Citronello 465.
 Citronellyl-acetat 465.
 — — formiat 465.
 Citronenöl 542.
 Citrus-Oel 542.
 Cloven 538.
 Cnicin 628.
 Cocäthylin 873.
 Cocain 866, 867, 873.
 — — harnstoff 868.

- Coeain-phenylthioharnstoff 868.
 — urethan 868.
 Cocamin 869.
 Coeayl-benzoyloxyessigsäure 863.
 — oxyessigsäure 862.
 Cocognin 628.
 Coeculin 644.
 Codäthylin 908.
 Codamin 911.
 Codein 901.
 — violett 906.
 Colehicein 874.
 Colchicin 873.
 — säure 875.
 Colein 659.
 Colloturin 890.
 Coloeynthein 577.
 Coloeynthin 577.
 Colophalumina 562.
 Colophaluminsäure 562.
 Colophen 539.
 Colophoninhydrat 563.
 Colophoninm 562.
 Colophtalin 562.
 Columbin 629.
 Columbusäure 629.
 Conchair-amidin 930.
 — amin 930.
 — aminmethyljodid 930.
 Conchinamin 859.
 Conchinin 823.
 — chlorbenzylat 825.
 — chlorid 825.
 — dijod-äthylat 825.
 — — methylat 825.
 — hydrochinin 860.
 Conenseonin 929.
 — methylhydroxyd 929.
 Condurangin 577.
 Conduransterin 577.
 Conessin 875.
 Coniferin 577.
 Conimaharz 557.
 Conimen 557.
 Convall-amaretin 578.
 — amarin 578.
 — aretin 578.
 — arin 578.
 Convicin 952.
 Convolvulin 578.
 Copaiva-balsam 554.
 — balsamöl 539.
 — ölhydrat 540.
 Copal 554.
 Coriamyrtin 578.
 Corianderöl 475.
 Coriandrol 475.
 Cornin 629.
 Corybulbin 877.
 — cavin 877.
 — dalin 875.
 — dalinsäure 876.
 — tuberin 877.
- Cotarnaminsäure 918.
 Cotarnin 916.
 — oxim 917.
 — methinmethylchloridnitrid 917.
 — methinmethyljodid 916.
 Cotarnon 918.
 — oxim 918.
 Cotogenin 208.
 Cotoin 202.
 — oxim 203.
 Crocetin 579, 602.
 Crocin 579, 602.
 Crossopterin 877.
 Cryptopin 913.
 Cubeben 538.
 — campher 513.
 — öl 546.
 Cudbear 669.
 Cumaraldehyd 93.
 Cumarilsäure 730.
 Cumaron 730, 733.
 Cumaryl-phenylketon 247.
 — tolylketon 249.
 Cumenylaminophenanthrol 446.
 Cuminalbenzoinazin 225.
 Cuminalecampher 514.
 Cumin-aldoxim 56.
 — aldehyd 54.
 — aminophenol 56.
 — diureid 56.
 Cuminil 301.
 Cuminoin 239.
 Cuminol 54.
 — aceton 167.
 — äthylenanilin 56.
 — glykose 55.
 Cuminoluidin 56.
 Cuminylecampher 514.
 Cumochinon 364.
 Cumylaceton 156.
 Cumylen-diacetamid 56.
 — dibenzamid 56.
 — thymoläther 55.
 Cumylidenaminothymol 56.
 Cuprein 821.
 — Chinin 823.
 — hydrochinin 860.
 Cuprin 921.
 Cupronin 921.
 Curarin 877.
 Cureumin 659.
 Cureuma-Oel 546.
 Cureumintetrabromid 660.
 Cuseamidin 856.
 Cuseamin 855.
 Cuseonidin 855.
 Cuseonin 855.
 Cuskhygrin 878.
 Cusparidin 778.
 Cusparin 777.
 — jodäthylat 778.
 Cyan-acetothienon 763.
 — acetyltoluol 145.
- äthyl-campher 513.
 — — phenylketon 141.
 — amin 676.
 — benz-aldehyd 16, 18.
 — — aldoxim 51.
 — benzenylaceton 271.
 — benzoyliminoaceton 271.
 — benzylcampher 514.
 — campher 497.
 — kaffein 962.
 — methylcampher 512.
 — nitrobenzylcampher 514.
 Cyano-maklurin 684.
 — — disazobenzol 684.
 — salicyl 75.
 Cyanpropylecampher 513.
 Cyclamin 579.
 Cyclamiretin 579.
 Cyclohexenmethylal 1.
 Cyclopia-fluorescin 629.
 — roth 629.
 Cyclopin 629.
 Cytisin 878.
 — jodäthylat 879.
 — jodmethylat 879.
- Dahlia** 678.
 Damascenin 879.
 Dammaran 555.
 Dammar-harz 555.
 — säure 555.
 Dammaryl 555.
 — säure 555.
 — — hydrat 555.
 Danaidin 579.
 Danain 579.
 Daphnin 580.
 Datissectin 580.
 Datiscin 580.
 Daturin 783.
 Dchydro-acetophenonaecton 273.
 — acetyl-chinacetophenon 137.
 — — isomethylpäonol 143.
 — — päonol 136.
 — — resacetophenon 136.
 — benzyloxanthranol 245.
 — — bromid 245.
 — bistetramethylacetol 326.
 — campher 496.
 — cinchon 839.
 — — dibromid 840.
 — cinchonin 839.
 — — chlorid 839.
 — — dibromid 839.
 — corydalin 876.
 — diacetovanillon 138.
 — diacetyl-päonol 135.
 — — resacetophenon 136.
 — divanillin 110.
 — morphin 910.
 — schlicmsäure 714.
 — — amid 715.

- Dehydro-schleimsäurechlorid
 715.
 — spartein 933.
 Dekabromeichenrinde 588.
 Dekachloridketohydronaphtalin
 267.
 Delokansäure 597.
 Delphinin 879.
 Delphinoidin 880.
 Delphisin 880.
 Desaurin 221.
 Desoxy-anisoin 227.
 — benzoïn 217. —
 — — benzyliden-aceton 322.
 — — — acetophenon 310.
 — — — methoxyacetophenon
 310.
 — — einnamylanisol 310.
 — — oxin 218.
 — chinin 816.
 — cinchonidin 852.
 — cinchonin 837.
 — codeïn 907.
 — coneïnin 825.
 — cuminoïn 239.
 — furoïn 727.
 — isantriflavinsäure 245.
 — morphin 907.
 — phenetoin 227.
 — strychnin 943.
 — — säure 944.
 — toluoin 235.
 Desylacetophenon 306.
 — hydrazid 307.
 Desyl-amin 220.
 — anilid 220.
 — bromid 228.
 — naphthalid 221.
 — phenol 258.
 — phthalamidsäure 221.
 — phthalimid 221.
 — toluid 220.
 Diacet-aminochinon 340.
 — bernsteinsäureanhydrid 716.
 Diacetophenanthrenchinon
 448.
 Diacetyl-aconitin 773.
 — äskuletin 568.
 — amarin 24.
 — anilinschwarz 676.
 — apochinin 818.
 — apoconehinin 826.
 — apopseudoaconin 776.
 — benzol 271.
 — benzomethylresorcin 216.
 — benzoyl-methan 315.
 — — — anilid 316.
 — — — benzoat 315.
 — bromkatechin 686.
 — chrysin 628.
 — cotoïn 203.
 — enpreïn 822.
 — eucumin 660.
 — diacetoxystilbendiamin 287.
 Diacetyl-dibenzoyläthan 325.
 — dibrom-äskuletin 568.
 — — brasilin 655.
 — dichlorokatechin 686.
 — dihydroxystilbendiamin 286.
 — euxanthon 206.
 — hydrochlor-apochinin 819.
 — — apoconehinin 826.
 — katechin 686.
 — lupinin 892.
 — mesitylen 274.
 — methyloxanthranol 245.
 — morphin 899.
 — oxanthranol 244.
 — pyroguajacin 645.
 — rottlerin 671.
 — solamidin 613.
 — strychnin 939.
 — tetramethylbenzol 274.
 — tribromäskuletin 568.
 Diäthoxy-diphenyl-äthylen-
 diketon 298.
 — — ehinoxalin 285.
 — diphenylen-ehinoxalin 445.
 — — dinitrosäure 134.
 — hydroxy-äthyltheobromin
 956.
 — kaffein 961.
 Diäthyl-acetophenon 155.
 — äther-gentisinaldehyd 99.
 — — nitrooxysalicylaldehyd 99.
 — amarin 23.
 — amino-benzaldehyd 18.
 — — benzophenon 183.
 — anthron 250.
 — arbinjodid 780.
 — benzoyläthylnethan 302.
 — chinin 814.
 — cinchonidin 852.
 — dihydroanthron 250.
 — diisoamylsolanin 612.
 — hypoxanthinjodäthylat 968
 Diäthyliden-cinchonin 834.
 — cinchoxin 834.
 Diäthyl-lophin 27.
 — morphin 899.
 — phthalylketon 273.
 — solanin 612.
 — sulfonmethylphenylsulfon
 129.
 — terephthalyl 273.
 — thiophen 747.
 Diamino-amarin 23.
 — anthrachinon 413.
 — — disulfonsäure 417.
 — — sulfonsäure 417.
 — apionderivat $C_{23}H_{18}N_2O_4$
 286.
 — benzophenon 184, 185.
 — — oxin 191.
 — carbonyldiphenylenoxyd 197.
 — chinon 339.
 — chrysoflavinsäure 452.
 — dioxychinon 354.
 Diamino-ditolylketon 233.
 — homobenzophenon 216.
 — isophtalophenon 304.
 — pentaphenyldihydroimidazol
 29.
 — phellandren 520.
 — phenanthrenchinon 442.
 — phenyltolylketon 215.
 — pyrokresoloxyd 646.
 — strychnin 941.
 — thymochinon 368.
 Dianhydrolupinin 892.
 Dianiläskuletin 568.
 Dianilino-ehinon 340.
 — — anil 341.
 — nitrochinon 343.
 — toluchinon 359.
 — — anilid 360.
 — xylochinon 364.
 Dianisotriureid 86.
 Diamisoyläthan 298.
 Diamisyl-dinitrosäure 134.
 Dianthrachinonaminoimid 424.
 Diapo-cinchonin 845.
 — tetramorphin 901.
 Diarbutin 572.
 Diazo-acetophenon 130.
 — anthrachinonnitrat 413.
 — campher 496.
 — nitrodioxychinon 354.
 Dibenzal-azin 288.
 — carbohydrazid 40.
 — dulcit 9.
 — erythrit 8.
 — oxalhydrasin 40.
 — succinylhydrasin 40.
 — sulfon 19.
 — triacetophenon 322.
 Dibenzaminodifuryläthan 693.
 Dibenzo-acetophenontetraureid
 127.
 — hydrochinon 305.
 — resorcin 305.
 Dibenzoyl-aceton 318.
 — acetylaceton 315.
 — aconin 774.
 — äthan 297.
 — amarin 25.
 — apopseudoaconin 776.
 — azoxazol 323.
 — benzol 305.
 — benzomethylresorcin 216.
 — biphenyl 309.
 — brom-carbinolacetat 297.
 — — methan 297.
 — cotoïn 203.
 — diacetoxystilbendiamin 287
 — dibenzoxystilbendiamin 287.
 — dibrommethan 297.
 — dicarbinolacetat 297.
 — dicinnylendiamin 286.
 — dihydroxystilbendiamin 287.
 — euxanthon 206.
 — glyoximsuperoxyd 298.

- Dibenzoyl-imid 28.
 — katechin 686.
 — katechuretín 686.
 — mesitylen 307.
 — methan 297.
 — morphin 900.
 — oktan 302.
 — pentan 301.
 — phloroglucintrimethyläther 305.
 — propan 299.
 — pseudoephedrin 881.
 — pyroguaiaein 645.
 — salicin 609.
 — salicylaldoxim 77.
 — stilben 311.
 — — imid 311.
 — styrol 308.
 — — imid 308.
 Dibenzyl-acenaphthylketon 265.
 — aceton 237.
 — anarin 24.
 — anthron 266.
 — dicarbonid 303.
 — fluorylketon 266.
 Dibenzyliden-aceton 252.
 — adonit 8.
 — äthylendiamin 28.
 — diaminopentamethylentetraamin 29.
 — dithiooxamid 35.
 — propylendiamin 29.
 — sorbit 9.
 — triureid 33.
 Dibenzylketon 229.
 Dibornyl 501.
 Dibrom-acetophenon 121.
 — acetothienon 763.
 — acetylnaphtol 175.
 — äskuletin 568.
 — äskulin 567.
 — äthylthiophen 745.
 — alizarin 423.
 — aminoanthrachinon 414.
 — anilidonaphtochinonanil 375.
 — anthrachinon 409.
 — apocinehenäthyläther 838.
 — apophyllin 921.
 — benzophenon 180.
 — — oxim 190.
 — benzoylphenol 195.
 — benzyldesoxybenzoïn 259.
 — bilirubin 662.
 — biliverdin 663.
 — brasilin 653.
 — — acetat 653.
 — — tetramethyläther 653.
 — brenzschleimsäure 703.
 — butylphenylketon 153.
 — camphen 535.
 — campher 490.
 — cantharidinphenylhydrazon 624.
 — carbonyldiphenylenoxyd 196.
 Dibrom-chinhydron 345.
 — chinon 337.
 — — chlorimid 337.
 — — oxim 336.
 — — phenolimid 337.
 — chrysin 628.
 — chrysochinon 462.
 — cinchonidin 852.
 — coriamyrtin 579.
 — cotoïn 203.
 — cymochinon 364.
 — cytisïn 879.
 — desoxybenzoïn 218.
 — diactylcantharidinphenylhydrazonhydrat 624.
 — dibenzylketon 229.
 — diketohydrinden 275.
 — dimethoxychinondimethylhemiacetal 353.
 — dinaphthylenketonoxyl 263.
 — diinitro-anthrachinon 412.
 — — benzophenon 182.
 — — furan 691.
 — — thiophen 741.
 — dioxy-chinon 352.
 — — hexahydrocymol 508.
 — — xanthon 204.
 — diphenylenketon 241.
 — diphenyl-propanon 228.
 — — tetraketon 323.
 — dipiperonylakrylsäureketon 252.
 — disalicylaldehyd 78.
 — dithienyl 751.
 — eichenrindengerbsäure 588.
 — cuxanthon 206.
 — excretin 631.
 — furil 729.
 — — säure 719.
 — furan 690.
 — — sulfonsäure 692.
 — galangin 632.
 — hämatoxylin 665.
 — hydrastinin 106.
 — hydrindon 159.
 — hydro-cotarnin 908.
 — — cotoïn 203.
 — — lapachol 402.
 — indenon 168.
 — isocarbopyrotritisäureäthylester 717.
 — kämpferid 632.
 — lapachon 401.
 — lepidin 696.
 — limettin 636.
 — menthon 480.
 — methyl-anthrachinon 450.
 — — brenzschleimsäure 707.
 — — hydrocotoïn 204.
 — — naphthylketon 174.
 — — propylchinon 364.
 — — protocotoïn 209.
 — naphtochinon 373, 391.
 — — oxim 371.
 Dibrom-nitro-acetophenon 123.
 — — anthrachinon 412.
 — — brenzschleimsäure 705.
 — — campher 495.
 — — chinon 333.
 — — nitrosophenol 336.
 — — oxy-anthrachinon 419.
 — — benzaldehyd 83.
 — — benzaldoxim 86.
 — — benzylden-anilin 85.
 — — — naphthylamin 85.
 — — — toluidin 85.
 — — dimethylisocumarilsäure 733.
 — — lepidin 313.
 — — säure 310.
 — — toluiden 296.
 — — toluchinon 360.
 — — xanthon 201.
 — phenanthrenchinon 441.
 — phenylthiophen 748.
 — phloron 363.
 — pilocarpin 925.
 — propylthiophen 747.
 — protocotoïn 208.
 — purpuroxanthin 425.
 — pyrenchinon 462.
 — pyroxanthin 736.
 — — tetrabromid 736.
 — querecetin 605.
 — quercitrin 603.
 — resacetophenon 136.
 — retenchinon 458.
 — salicylaldehyd 70.
 — santal 672.
 — strychnin 940.
 — sulfonfluoresceïn 200.
 — tectochrysin 628.
 — terpan 528.
 — tetrahydro-carvon 505.
 — — naphpentrion 314.
 — thiophen 740.
 — — disulfonsäure 743.
 — — säure 755.
 — — sulfonsäure 743.
 — thiosalicylaldehyd 71.
 — thiotolen 744.
 — thion 746.
 — thymochinon 367.
 — toluchinon 358.
 — triketonaphtalinhydrat 314.
 — vatratriumakdehyd 99.
 — xylochinon 362.
 Dibutylmorphin 899.
 Dicamphochinon 501.
 Dicamphorilimid 497.
 Dicamphoryl 51.
 Dicarbamilido-benzildioxim 294.
 — salicylaldoxim 77.
 Dicarboxäthylamin 24.
 Dichinoylimid 354.
 Dichlor-acenaphtenon 178.
 — acetophenon 120.
 — äthylthiophen 745.

- Dichlor-alizarin 422.
 — aminobenzaldehyd 18.
 — anilino-chinon 339.
 — — naphthochinonamil 375.
 — anthrachinon 408.
 — anthron 408.
 — benz-aldehyd 13.
 — — aldoxim 46.
 — benzil 281.
 — benzodimethyldifurandicarbonsäure 735.
 — benzoïn 223.
 — benzophenon 180.
 — — oxim 189.
 — benzylacetat 148.
 — benzylidenacetophenon 228.
 — brasilin 653.
 — brenzschleimsäure 701.
 — — amid 701.
 — brom-aminoacetophenon 228.
 — — brenzschleimsäure 704.
 — — chinon 338.
 — brucin 947.
 — camphen 536.
 — campher 489.
 — chinhydrin 345.
 — chinon 333.
 — — chlorimid 334.
 — — dichlordimid 333.
 — — dioxim 333.
 — — oxim 334.
 — chrysochinon 462.
 — cinchonin 835.
 — desoxybenzoïn 218.
 — diäthoxyanilinochinon 343.
 — diäthoxychinon-diäthyl-acetaldicarbonssäurester 351.
 — — — hemiacetal 351.
 — — dibenzoyldiäthylacetal 351.
 — — teträthylacetal 351.
 — diaminochinon 342.
 — dianilinochinon 343.
 — dibrom-chinhydrin 345.
 — — chinon 338.
 — — hydrindon 159.
 — dihydronaphtenon 171.
 — diisoamyloxychinondiisoamylicetal 351.
 — diketohydrinden 275.
 — dimethoxychinondimethyl-hemiacetal 350.
 — dioxy-chinon 349, 351.
 — — toluchinon 361.
 — dipentindihydrochlorid 527.
 — diphenyl-äthanolon 223.
 — — äthanon 218.
 — diphenylenketon 240.
 — diphenylpropanon 228.
 — dithiënyl 751.
 — euxanthon 206.
 — fluorenon 240.
 — harmïn 886.
 — hydrindon 158.
 Dichlor-indenon 167.
 — — oxim 168.
 — ketoinden 167.
 — ketonaphtalin 171.
 — lepiden 695.
 — methylhydrocotoïn 204.
 — naphthochinon 372, 390.
 — — chlorid 171.
 — — diimid 372.
 — — oxim 395.
 — — sulfonsäure 388.
 — nitro-acetophenon 123.
 — — benzaldehyd 16.
 — — brenzschleimsäure 705.
 — — chinon 339.
 — — diketohydronaphtalinhydrat 277.
 — — onocerin 638.
 — oxy-naphtylphenylamin 171.
 — — dimethylisocumariksäure 732.
 — — lepiden 312.
 — — — säure 310.
 — — toluchinon 360.
 — phenanthron 442.
 — phloron 363.
 — pilocarpin 924.
 — piperonal 102.
 — salicin 609.
 — salicylaldehyd 70.
 — strychnin 940.
 — tetra-bromthiënyl 752.
 — — hydro-carvon 504.
 — — — naphtrion 314.
 — thionessal 750.
 — thiophen 739.
 — thymochinon 366.
 — toluchinon 357.
 — xylochinon 362.
 Diechinonin 861.
 Dieinen 540.
 Dieinn-aminylynylketon 258.
 — amyliendiaminopentamethylentetramin 60.
 Dicocainthioharnstoff 868.
 Dicodäthin 908.
 Dicodeïn 906.
 — äthylenbromid 905.
 Diconchin 861.
 Dienmarketon 252.
 Dieuminalacetat 253.
 Dienmethylphenylüran 695.
 Dicyanbenzophenon 180.
 Dicymlyläthylenketon 302.
 Difural-cyclopentanon 736.
 — lävulinsäure 719.
 — triacetophenon 730.
 Difuranylchinoxalincarbonsäure 729.
 Difurfuralthiureid 724.
 Difurfuramidldioxyweinsäure 724.
 Difuryl-äthan 693.
 — dihydrotetrazin 699.
 Difuryl-hydrazidin 699.
 — imidin 700.
 — lävulinsäure 719.
 — tetrazin 700.
 — triazol 699.
 Digalussäureglykosid 590.
 Digitaleïn 580, 581.
 Digitalin 580, 581.
 Digitogenin 581.
 Digitogensäure 581.
 Digitonin 581.
 Digitoxigenin 582.
 Digitoxin 582.
 Digsäure 581.
 Diglykocumarketon 252.
 Digsäure 581.
 Dihomopiperylpyrazin 141.
 Dihydro-apoharmïn 887.
 — benzaldehyd 1.
 — camphin 523.
 — carveol 475.
 — — phenylurethan 476.
 — carvon 504.
 — — oxim 505.
 — chinon 817.
 — cinchon 837.
 — diechinonin 835.
 — dimethoxyphenyl-dibenzoylpiazin 295.
 — — piazin 295.
 — diphenyloxyanthrachinon 460.
 — diphenylpiazin 283, 284.
 — eucarveol 476.
 — eucarvon 505.
 — isocampher 476.
 — isolepiden 696.
 — isothujol 465.
 — jodapo-chinin 819.
 — — conchinin 826.
 — joddiechinonin 832.
 — jodidechinonin 824.
 — lutiïn 888.
 — naphthenon 170.
 — strychnin 942.
 Dihydroxy-stilbendiamin 286.
 — tropidin 792.
 Diimino-dioxy-anthrachinon 410.
 — — chinon 354.
 — — naphtol 379.
 — — tolan 282.
 Diisoamyl-chinon 369.
 — solanin 612.
 Diiso-eugenolacetophenon 133.
 — nitro-naphthalindihydrür 396.
 Diisopren 526.
 Diisopropylbenzylidenäthylen-diamin 56.
 Dijod-benzophenon 180.
 — — oxim 190.
 — chinon 339.
 — — chlorimid 339.

- Dijod-chrysin 628.
 — codein 903.
 — oxybenzaldehyd 83.
 — thiophen 740.
 — toluehinon 358.
 — vanillin 101.
 Diketo-diehlortetrahydrouaph-
 talin 370.
 — dioxytetrahydronaphalin
 276.
 — hydrinden 274.
 — — dioxim 275.
 — tetrahydronaphthylenoxyd
 381.
 Dill-Oel 547.
 Dimesityldinitrosacyl 302.
 Dimetho äthylphenolmethylal
 91.
 — phenyl-äthanonphenyl 235.
 — — methanon-methophenyl
 237.
 — — — phenyl 231, 232,
 233.
 Dimethoxy-hydrokaffein 961.
 — benzylidenäthylendiamin 85.
 — tolanurein 227.
 Dimethyl-acetothienon 765.
 — acetylbenzol 151.
 — acetylnaphthediol 176.
 — äthanoylnaphten 176.
 — äthanoylphen 151.
 — äthophenylmethanonphenyl
 238.
 — amarin 23.
 — amino-acetophenon 125.
 — — acetyl-brenzkatechin 138.
 — — — pyrogallol 139.
 — — benzaldehyd 18.
 — — benzophenon 183.
 — — chlor-naphtochinon 377.
 — — — indenon 169.
 — — dibenzoylbenzol 305.
 — — juglon 387.
 — — methyltolylketon 145.
 — — naphtochinon 374.
 — — oxychinon 347.
 — — phenonaphtazon 371.
 — — phenyl-hexylketon 156.
 — — — tolylketon 211.
 — — thymochinon 368.
 — — anhydroacetonbenzil 253.
 — — anilinoacetyl-brenzkatechin-
 chlorid 138.
 — — — pyrogallolchlorid 139.
 — — anthrachinon 455.
 — — — diol 456.
 — — — tetrol 456.
 — — — triol 456.
 — — anthra-chryson 456.
 — — — flavinsäure 457.
 — — — rufin 456.
 — — — gallol 456.
 — — anthron 249.
 — — benzaldehyd 54.
- Dimethyl-benzdioxyanthra-
 chinon 457.
 — — benzoin 235.
 — — benzophenon 233.
 — — benzyliden-äthylendiamin
 130.
 — — — ketohexen 177.
 — — butylonphen 155.
 — — chinon 362, 363.
 — — cincholoipon 844.
 — — cinchonidiniodid 851.
 — — cinchonin 832.
 — — colchicinsäure 875.
 — — cumarilsäure 731.
 — — cumaron 730.
 — — cytsinijodmethylat 879.
 — — desoxybenzoin 235.
 — — diacetylfuran 728.
 — — dibenzoyldiaminbenzo-
 phenon 186.
 — — dihydro-anthrenon 249.
 — — — benzylamin 789.
 — — diketohydrinden 278.
 — — diphenylketon 234.
 — — disalicylaldehyd 88.
 — — furan 692.
 — — — carbonsäure 707, 709.
 — — — dicarbonsäure 715.
 — — — methylsäure 707.
 — — hexadekylonphen 157.
 — — hypoxanthin 968.
 — — indandion 278.
 — — kaffeidin 964.
 — — methopropylonphen 155.
 — — nornarkotin 915.
 — — oktadienal 506.
 — — oktadienol 476.
 — — oxanthon 233, 234.
 — — paracotoin 640.
 — — phenmethylal 54.
 — — phenomethylenecyclohexenon
 177.
 — — phtalylketon 271.
 — — propenoylphen 166.
 — — propylonphen 154.
 — — tetrahydronaphtendion 279.
 — — strychnin 938.
 — — thiänyl-phenylketon 767.
 — — — glyoxylsäure 759.
 — — thiophen 746.
 — — — methylsäure 757.
 — — tropin 787.
 — — undekatriänon 117.
 — — xanthin 954.
 — — xanthon 232, 234.
 Dinaphto-dichinon 463.
 — — xanthon 262, 263.
 Dinaphtyl-benzil 285.
 — — dichinon 389.
 Dinaphtylen-butenon 266.
 — — ketonoxyl 262, 263.
 — — — disulfonsäure 263.
 Dinaphtylketon 262.
 Dinitroacetothienon 763.
- Dinitro-acetylnaphtol 175.
 — — äthyl-oxantranol 245.
 — — — thiophen 745.
 — — amarin 22.
 — — anisaldehyd 83.
 — — anthrachinon 410, 411.
 — — — anthracen 411.
 — — — chrysen 411.
 — — — stilben 411.
 — — arbutin 571.
 — — benzildioximsuperoxyd 295.
 — — benzophenon 181.
 — — — oxim 190.
 — — benzylidenrosanilin 16.
 — — brucin 947.
 — — cantharidinphenylhydrazon
 624.
 — — carbonyldiphenylenoxyd
 196.
 — — chinin 815.
 — — chrysin 628.
 — — chrysochinon 463.
 — — cinchonamin 929.
 — — cinnamenvinylketon 259.
 — — desoxybenzoin 219.
 — — desyltoluid 221.
 — — diacetylchrysin 628.
 — — diaminochinon 343.
 — — dianilino-benzophenon 183.
 — — — chinon 340.
 — — dibenzylidendithiooxamid 35.
 — — dimethyl-aminobenzophenon
 183.
 — — — phenylnitrosomethyl-
 keton 152.
 — — dinaphtylenketonoxyl 263.
 — — dioxychinon 353.
 — — diphenylketon 241.
 — — diphenylfurazon 292.
 — — dipiperonylakrylsäureketon
 252.
 — — disalicylaldehyd 78.
 — — ditoluidochinon 340.
 — — ditolylketon 233.
 — — fluorenon 241.
 — — gentisin 210.
 — — isophtalophenon 304.
 — — laserpitin 635.
 — — lophin 27.
 — — methylxylylketon 152.
 — — oxyanthrachinon 419.
 — — oxybenzaldehydmethyläther
 80.
 — — pentaphenyldihydroimidazol
 29.
 — — phenacyltoluidin 127.
 — — phenanthrenchinon 441.
 — — phenyl-diketohydrinden 302.
 — — — dithiänyl 769.
 — — — thiophen 748.
 — — — tolylketon 212, 214.
 — — physcion 641.
 — — propylthiophen 747.
 — — pseudodiphenylketon 242.

- Dinitro-purpuroxanthin 425, 426.
 — pyrokresoloxyl 646.
 — salicylaldoxim 77.
 Dinitroso-cinchotoxin 846.
 — naphtorescein 381.
 — toluol 45.
 Dinitro-strychin 941.
 — thiophen 741.
 — tolylaldehyd 53.
 — trioxybenzophenon 202.
 Diosmelaeopten 545.
 Diosmin 582.
 Diosphenol 545.
 Diostearopten 545.
 Dioxy-acetophenon 135, 137.
 — anhydroeugenin 871.
 — anthrachinon 420, 425, 426, 427, 429, 430, 431.
 — anthragallo 438.
 — benzaldehyd 97, 98, 99.
 — benzöldimethyläther 295.
 — benzophenon 195, 197, 198.
 — benzoylbenzolsulfonsäure 200.
 — benzyliden-äthylendiamin 72.
 — — dithiooxamid 74.
 — benzylphosphinsäure 11.
 — berberin 803.
 — carbonyldiphenylenoxyl 206.
 — chinon 348.
 — — disulfonsäure 354.
 — chlornaphtochinon 386.
 — cinchonidin 852.
 — dibenzoylbenzol 305.
 — dichinoyl 355.
 — dimethyl-anthrachinon 456.
 — — benzophenon 234.
 — dinaphtodichinon 463.
 — diphenylketon 195.
 — ditolyketon 234.
 — flavon 248, 627.
 — hydrolapachol 398, 403.
 — lepiden 310.
 — methylantrachinon 449, 451.
 — methyl-cumarilsäure 731.
 — — tolylketon 146.
 — morphin 901.
 — naphtakridon 395.
 — naphthaldehyd 96.
 — naphtochinon 385, 386.
 — phenanthrenchinon 442.
 — phenyl-acetoxim 199.
 — — benzylacetone 227.
 — — cumarin 248.
 — — naphtylketon 255.
 — — oxantranol 260.
 — — tolylketon 211.
 — spartein 933.
 — thymochinon 369.
 — toluchinon 361.
 — xanthon 205, 206.
 Dioxyxanthylen 197.
 Dipenten 526.
 — tetrabromid 528.
 Dipentin 526.
 — nitrolanilin 529.
 — nitrolbenzylamin 529.
 — nitrosat 528.
 — nitrosylehlorid 528.
 Diphenacyl 297.
 — äthylendiphenyldiamin 126.
 — benzylamin 127.
 — dioxin 298.
 — toluidin 127.
 Diphenanthrenoxytriimid 444.
 Diphenanthrylenazotid 444.
 Diphen-oxyanilsäure 355.
 — succindon 303.
 Diphenyl-acetaldehyd 64.
 — acetoximsäure 291.
 — acetylen-diurein 285.
 — — methylurein 223.
 — — naphtylurein 224.
 — — phenylurein 223.
 — — urein 223.
 — äthanon 280.
 — athanolen 221.
 — — dimethylal 109.
 — äthanon 217.
 — — methylal 96.
 — äthyläthanon 234.
 — äthylendiketon 297.
 — äthyl-glyoxalimethylsulfid 224.
 — — glyoxalinthiol 224.
 — — propandion 390.
 — allylglyoxalinthiol 224.
 — allylidenäthylendiamin 60.
 — aminonaphtochinon 376.
 — benzophenon 264.
 — bishydrazimethylen 287.
 — butandion 280, 297.
 — butanoltrion 316.
 — butanon 234.
 — butantetron 323.
 — carbamidflavopurpurin 435.
 — ehinon 462.
 — chinoxalincarbonsäure 286.
 — chlorocyclopentenon 251.
 — cyclo-hexenon 253.
 — — pentantrion 319.
 — — pentenolen 251.
 — — pentenon 251.
 — dekandion 302.
 — dihydro-isoxazol 246.
 — — pyrazin 283.
 — dimethoxyphenylpropanon 260.
 — dimethyl-azimethylen 187.
 — — tetrahydropyron 239.
 — dinitrosacyl 298.
 Diphenylen-iminoketon 241.
 — ketoearbonsäureamid 445.
 — keton 240.
 Diphenylenketonoxyd 195.
 Diphenyl-essigsäurealdehyd 64.
 — furan 694, 695.
 — — carbonsäure 713.
 — — dicarbonsäure 719.
 — furazan 292.
 — glyoxalin-äthylsulfid 224.
 — — disulfid 224.
 — — methylsulfid 224.
 — — sulfonsäure 225.
 — — thiol 224.
 — glyoxim 291, 294.
 — — hyperoxyd 45.
 — heptandion 301.
 — heptantriön 257.
 — hexantetron 324.
 — hexenoldion 325.
 — hexyläthanon 239.
 — indon 263.
 — isoxazol 229.
 — ketazin 188.
 — ketoxim 188.
 — methanmethylal 64.
 — methanon 178.
 — metho-äthyläthanon 238.
 — — propyläthanon 239.
 — methyl-äthanon 230.
 — — äthylketon 234.
 — — butandion 299.
 — — cinnamalazimethylen 187.
 — methylenäthylendisulfid 180.
 — methylen-anilin 188.
 — — benzalazin 187.
 — — cinnamalazin 187.
 — — hydrazin 187.
 — — naphtylamin 188.
 — — tetrazon 188.
 — — thioglykolsäure 180.
 — — toluidin 188.
 — methyl-phenylazimethylen 187.
 — — propanon 234.
 — — propenon 249.
 — naphthylglyoxalinthiol 225.
 — nonantetron 258.
 — oktandion 301.
 — oktyläthanon 239.
 Diphenyl-äthanolen 227.
 — methanon 195.
 — methanthion 211.
 — pentadiön 252.
 Diphenyl-pentadiön 251.
 — pentandion 299.
 — pentanon 237.
 — phenomazin 182.
 — phenylketon 264.
 — propandion 297.
 — propanon 227, 229.
 — propantrion 316.
 — propenon 246.
 — propenyläthanon 249.
 — propinon 250.
 — propyläthanon 238.

- Diphenyl-pyridon 304.
 — pyron 304.
 — tetraketon 323.
 — thiänylmethan 749.
 — thiophen 749.
 — triketon 316.
 — trinitrosopropan 316.
 Diphtalyldiaminochinon 340.
 Dipiperonylakrylsäureketon 252.
 Dipiperonylenacetone 259.
 Dipropionyl-morphin 899.
 — tetramethylbenzol 274.
 Dipropyl-anthron 250.
 — dihydroanthronen 250.
 Dipropylonphen 273.
 Dipseudocumyl-äthylketone 302.
 — keton 239.
 Disalicyl-aldehyd 78.
 — triureid 74.
 Ditaïn 880.
 Ditanin 880.
 Diterpen 539.
 Diterpilen 540.
 Dithiänyl 751.
 — äthan 752.
 — dibromäthylen 752.
 — diehloräthylen 752.
 — keton 766.
 — methan 752.
 — nitrophenylmethan 769.
 — phenylmethan 769.
 — tribromäthan 752.
 — trichloräthan 752.
 Dithiooxylepiden 226.
 Ditollilbenzil 284.
 Ditoluido-toluchinon 360.
 — — tohid 360.
 Ditolulylenketonoxyd 234.
 Ditolulyl-äthan 300.
 — methan 300.
 Ditolyl-aceton 238.
 — äthylendiketon 300.
 — keton 233.
 — tetraketon 324.
 — thiophen 749.
 Divalerylen 539.
 Divicin 951.
 Dixanthon 306.
 Dixilylenäthylketone 302.
 Dixilyl-keton 238.
 — tetraketon 325.
 — — hydrat 325.
 Doonaharz 555.
 Dostenöl 542.
 Drachenblut 555.
 Drimin 630.
 Drimol 630.
 Duleamaretin 582.
 Duleamarin 582.
 Durolehinon 369.
 Duryldibenzoyl 308.
 Dypnon 249.
- E**gonin 864, 865, 872.
 — amid 864, 865.
 — nitril 865.
 — — acetat 865.
 — — benzoat 865.
 — säure 872.
 Echiccin 629.
 — — säure 630.
 Echikantschin 629.
 Echiretin 630.
 Echitamin 880.
 Echiteïn 630.
 Echitenin 881.
 Echitin 630.
 Eichen-gerbsäure 586, 588.
 — holzgerbsäure 589.
 — phlobaphen 587.
 — roth 587, 588, 589.
 Eierschalensfarbstoff 661.
 Elaeopten 545.
 Elaterin 630.
 Elemiharz 556.
 Elemine 556.
 Elemiöl 542.
 Emectin 881.
 Emodin 454.
 Enkephalin 574.
 Epheublätterglykosid 582.
 Epiguanin 881.
 Episarkin 969.
 Erdharz 564.
 Erechthitisöl 542.
 Ergotinine 881.
 Eriolin 582.
 Erigeronöl 542.
 Erlenholzgerbstoff 590.
 Erlenroth 590.
 Erysipelin 890.
 Erythrocentaurin 631.
 Erythrolein 670.
 — säure 669.
 Erythro-litmin 670.
 — oxyanthrachinon 418.
 — phlein 882.
 — phyll 659.
 Esdragonöl 547.
 Eisenbeckin 882.
 Eserin 882.
 Essigsäurepurpuroxanthin 425.
 Etiolin 657.
 Eucalyptol 474.
 Eucalyptus-Harz 557.
 — öl 547.
 Eugenol-acetophenon 133.
 — chinin 813.
 Euglenafarbstoff 661.
 Eupatorin 631.
 Euphorbium 557.
 Euphorbon 631.
 Euxanthon 205.
 — oxim 206.
 — säure 205.
 Exeretin 631.
- F**arbstoff $C_{18}H_{16}N_2O_8$ 669.
 Farbstoff $C_{30}H_{20}O_{10}$ 667.
 Farbstoff $C_{38}H_{56}NO_6$ 669.
 Farbstoffe, künstliche 674.
 — natürliche 650.
 Fenchelöl 547.
 Fenchon 529.
 Fenchonen 476.
 Fencholenalkohol 476.
 Fenchon 505, 506.
 — oxim 506.
 Fenchyl-alkohol 476.
 — chlorid 476.
 — isoxim 506.
 Ferula-aldehyd 106.
 — säuremethylketon 162.
 Fichten-gerbsäure 681.
 — nadelöl 543.
 — roth 681.
 Filix-gerbsäure 590, 681.
 — roth 590.
 Fisetin 583.
 — sulfonsäure 584.
 Fisetol 139.
 — dimethylätherphenylhydr-
 azon 139.
 Flavobuxin 798.
 — purpurin 435.
 Flnavil 552.
 Fluoranthenchinon 459.
 Fluorborcampher 487.
 Fluorenychinon 404.
 Fluorenolon 241.
 Fluorenon 240.
 — disulfonsäure 241.
 Fluorenylphenyläthan 261.
 Formonetin 599.
 Formyl-aminocampher 496.
 — bromcampher 116.
 — desoxybenzoin 96.
 Fragarianin 582.
 Fraxetin 583.
 Fraxin 582.
 Fraxinus-gerbsäure 681.
 — öl 547.
 Frangulin 455.
 Fumarin 883.
 Fural-acetessigsäure 713.
 — acetophenon 728.
 — benzalacetone 728.
 — benzoylessigsäure 714.
 — bismethyltolylketone 730.
 — diacetophenon 730.
 — lävulinsäure 714.
 — malonitril 718.
 — malonsäure 718.
 — methyltolylketone 728.
 Furan 690.
 — butenylsäure 712.
 — dicarbonsäure 714.
 — methylol 696.
 — phenopropylol 697.
 — propylol 697.
 — propylsäure 709.

- Furenylaminophenanthrol 724.
 Furfur-acetylen 692.
 — äthan 692.
 — äthylen 692.
 — akroleïn 727.
 — akrylglycin 710.
 — akrylsäure 710.
 Furfural-aceton 727.
 — aminobenzyleamid 724.
 — aldoxim 725.
 Furfur-alkohol 696.
 — amid 721.
 — — senföl 724.
 — amino-benzoësäure 724.
 — — crotonsäureäthylester 714.
 Furfuran 690.
 — carbinol 696.
 Furfur-angelikasäure 712.
 — anilin 723.
 — bromcyanakrylsäure 711.
 — butylen 693.
 — — oxyd 693.
 — crotonaldehyd 727.
 — cyanakrylsäure 711.
 — iminoäthyläther 699.
 Furfurin 722.
 Furfur-isophthalsäure 719.
 — nitroäthylen 692.
 Furfurol 720.
 — ammoniumpikramat 721.
 — benzylamin 723.
 — toluidin 723.
 — urethan 724.
 Furfurostilben 694.
 Furfurphenylpropyl-alkohol 697.
 — amin 694.
 — harnstoff 694.
 — phenylthioharnstoff 694.
 Furfur-propionsäure 709.
 — quartensäure 712.
 — toluidin 723.
 — valeriansäure 709.
 Furfurylphenyläthylamin 694.
 Furil 729.
 — dioxim 729.
 — oxim 729.
 — säure 719.
 Furoïn 728.
 — oxim 728.
 Furonaphtylin 724.
 Furoylfurylhydrazin 699.
 Furyl-acetat 697.
 — aminophenylakrylsäurenitril 713.
 — benzoat 697.
 — hydrazidin 699.
 — isoamyläther 697.
 — lävulinsäure 714.
 — malonsäure 717.
 — nitrit 697.
 — nitrophenylakrylsäurenitril 713.
 — phenylakrylsäure 712.
 Furyl-phenyl-dibrompropion-
 säurenitril 712.
 — — propionsäure 712.
 — tetrazotsäure 699.
 Fustin 583.
G
 Gadinin 889.
 Galaktin 894.
 Galaktit 585.
 Galangin 632.
 Galbanum 558.
 — öl 542.
 Galgantöl 476.
 Galipidin 778.
 Galipeïn 778.
 Gallaceto-benzophenon 297.
 — phenon 138.
 Gallactacon 635.
 Gallanilinoacetophenon 139.
 Gallenblau 664.
 Gallo-chloracetophenon 139.
 — cyanin 677.
 — diacetophenon 272.
 Gallusgerbsäure 688.
 Gambir 682.
 Gardenia-öl 542.
 — säure 633.
 Gardenin 632.
 Gastrolobin 585.
 Gaultheriaöl 547.
 Gaultherin 585.
 Geissospermin 923.
 Gelbbholz 682.
 Gelsemin 884.
 Gelseminin 884.
 Gentianin 209.
 Gentiogenin 585.
 Gentiol 633.
 Gentiopikrin 585.
 Gentiseïn 209.
 — triacetat 210.
 Gentisin 209.
 — aldehyd 98.
 — diacetat 210.
 — dibenzoat 210.
 Geranial 506.
 — anilid 507.
 Geraniën 529.
 Geraniol 476.
 — äther 477.
 — sulfid 477.
 Geraniumöl 547.
 Geranylformiat 477.
 Gerbsäure 585.
 Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$ 682.
 Gerbstoff $C_{13}H_{12}O_8$ 685.
 Glaucin 884.
 Glaukopikrin 884.
 Globularetin 591.
 Globularin 591.
 Glycyphyllin 591.
 Glycer-rhetin 592.
 — rhizinbitter 592.
 — rhizinharz 592.
 Glyko-rhizinsäure 591.
 — cumar-aldehyd 93.
 — — aldoxim 94.
 — drupose 592.
 — ferula-aldehyd 106.
 — — aldoxim 107.
 — — säuremethylketon 162.
 Glykose-salicylaldehyd 66.
 — helicin 68.
 Glykoside 565.
 Glyko-syringaaldehyd 108.
 — vanillin 577.
 — — aldoxim 578.
 — — säure 578.
 — vanillylalkohol 577.
 Gnoskopin 922.
 Gomartöl 542.
 Granatgerbsäure 590.
 Gratiolin 592.
 Grönhartin 398.
 Guajakharz 558.
 Guajenchinon 398.
 Guajol 513.
 Guanin 965.
 Gummide 566.
 Gummigtut 558.
 — gelb 558.
 Gummilack 558.
 Gurjun-balsam 559.
 — — öl 543.
 Gutta-percha 551.
H
 Hämateïn 665, 666.
 Hämatoxylin 664.
 — phtaleïn 665.
 Hämolateïn 667.
 Hanföl 538.
 Harmalin 884.
 Harmalol 885.
 Harmin 885.
 — säure 886.
 — tetrabromid 886.
 Harnol 886.
 — säure 886.
 Hartin 633.
 Hartit 565.
 Harze 552.
 Harz $C_{13}H_{22}O_2$ 558.
 — essenz 562.
 — — terpen 536.
 — öl 562.
 Hederaglykosid 593.
 Hefalkaloïd 887.
 Helicin 68.
 — aldoxim 77.
 — anilid 69.
 — harnstoff 69.
 — leucindisulfit 68.
 — thioharnstoff 69.
 — toluid 69.
 Helicoïdin 69.
 — dianilid 69.
 Helleboreïn 593.
 Helleboresin 593.

- Helleboretin 593.
 Helleborin 593.
 Hemimellibenzylaldehyd 57.
 Hemlock-gerbsäure 684.
 — roth 684.
 Heptacetylamygdalin 570.
 Hepta-chlor-cyclohexanon 110.
 — — ketotetrahydrobenzol 110.
 — diänylonphen 173.
 Heptylonphen 156.
 Heraclenmöl 547.
 Heraclin 633.
 Hesperiden 523.
 Hesperidin 593, 594.
 Hesperinsäure 523.
 Hesperitin 594.
 Heteroxanthin 953.
 Heven 538.
 Hexa-acetyl-coriamentin 579.
 — — myricetin 606.
 — — nataloin 618.
 — — scoparin 648.
 — — solamin 612.
 — äthyltriaminodibenzoylbenzol 305.
 — benzoyl-myricetin 606.
 — — scoparin 648.
 — brom-brasilin 655.
 — — diäthiänyl 752.
 — — — trichloräthan 752.
 — — eichenrindenroth 587.
 — — homopteroearpin 673.
 — — phenochinon 344.
 — chlor-chinhydrin 345.
 — cyclohexadiänon 112.
 — dibromhydrindon 159.
 — — hydrocinchonin 836.
 — — indenon 168.
 — — ketodihydro-benzol 112.
 — — — naphthalin 164.
 — — — lepidin 696.
 — — tetra-hydrinaphthenon 164.
 — — — keto-hexahydro-naphthalin 386.
 — dekanylonphen 157.
 — diänylonphen 172.
 — diänylonphen-diol 172.
 — keton $C_{20}H_{16}O_6$ 326.
 — methoxy-benzil 296.
 — — desoxybenzoin 227.
 — methytriaminodibenzoylbenzol 305.
 — oxy-amthracinon 438.
 — — benzophenon 210.
 — — diphenylketon 242.
 Hexenyläionphen 278.
 Hexenylonphen 166.
 — phenol 166.
 Hexyl-desoxybenzoin 239.
 — diophen 273.
 Hexylonphen 154.
 — phenol 154.
 Hippomelanin 669.
 — säure 669.
 Hippuryl-benzalhydrazin 39.
 — cinnamalhydrazin 62.
 Histidin 927.
 Homo-apocinchen 839.
 — atropin 788.
 — benzophenon 216.
 — brenzkatechininsulfat 813.
 — cerebrin 574.
 — chelidonin 805.
 — cinchonidin 854.
 — — cinchonin 848.
 — — hydroapoptropin 785.
 — — oxybenzaldehyd 88, 89.
 — — pterocarpin 672.
 — — salicylaldehyd 88, 89, 105.
 Hopfen-öl 547.
 — alkaloid 887.
 Humulen 538.
 — nitrobenzylamin 538.
 Hyawagummi 557.
 Hydr-äskuletin 569.
 — äskulin 569.
 Hydrastal 107.
 Hydrastinmethinmethyljodid 106.
 Hydratropaaldehyd 54.
 Hydrazinokaffein 960.
 Hydranzol-camphen 522.
 — phenin 342.
 — salicylaldehyd 70.
 Hydrinden 158, 160.
 Hydrisalizarin 425.
 Hydro-amarin 25.
 — apotropin 785.
 — benzamid 20.
 — — trialdehyd 93.
 — benzoin-anilid 220.
 — — toluid 221.
 — berberin 800.
 — bilirubin 663.
 — brom-apocinin 819.
 — — bilirubid 662.
 — — — bilirubin 662.
 — — carvoxim 525, 529.
 — — chinin 816.
 — — cinchen 817.
 — — cinchonin 832.
 — — — chlorid 836.
 — — — dehydrocinchonin 839.
 — — — oxycinchen 837.
 — — bryotin 573.
 — — carotin 626.
 — — chinicin 860.
 — — chinidin 827.
 — — chinin 815, 859.
 — — sulfonsäure 860.
 — chlor-apo-chinin 819.
 — — — cinchonidin 853.
 — — — conchinin 826.
 — — — isocinchonin 847.
 — — — tetrahydrochinin 816.
 — — — carvoxim 529.
 — — — chinin 816.
 — — — cinchonin 831.
 — — — sulfonsäure 835.
 — — — dipentinitrobenzylamin 529.
 — — — isocinchonin 846.
 — — — limonen-nitrobenzylamin 526.
 — — — nitrosat 525.
 — — — nitrosylchlorid 525.
 — — — methyltropidin 789.
 — — chrysamid 429.
 — — cinchonidin 857.
 — — cinchonin 836, 858.
 — — cinnamid 60.
 — — conchinin 827.
 — — — sulfonsäure 825.
 — — cotarnin 908.
 — — — phthalid 909.
 — — cotoin 203.
 — — cuminamid 56.
 — — cuprein 861.
 — — eurenin 660.
 — — cyan-benzid 36.
 — — — harmalin 885.
 — — — nitroharmalin 885.
 — — — salid 75.
 — — — dibromoxylepidin 310.
 — — — dichloroxylepidin 309.
 — — — dimethylamarinmethylchlorid 25.
 — — — furan 690.
 — — — gardeniasäure 633.
 — — — isoindileucin 121.
 — — — jod-apocinin 819.
 — — — chinin 816.
 — — — conchinin 825.
 — — — nichin 820.
 — — — kaffursäure 964.
 — — — methyl-benzylamarin 26.
 — — — furfuranamid 726.
 — — — naphthanid 64.
 — — — phenylnaphthochinon 460.
 — — — spartein 932.
 — — — xanthalin 923.
 Hydroxy-acetylpinonol 136.
 — äthyltheobromin 956.
 — kaffein 961.
 Hydro-oxylepidin 309.
 — piperoin 103.
 — purpuroxanthin 426.
 — quercinsäure 589.
 — salicyl-amid 71.
 — — — triäthyläther 72.
 — — trimethylamarin 26.
 — — tropidin 790.
 — — zimmtsäurealdehyd 53.
 Hygrin 877.
 Hymenodictin 887.
 Hyosein 795.
 Hyoseyamin 794.
 Hypo-äthyltheobromin 956.
 — kaffein 962.

- Hypo-quebrachin 781.
 — xanthin 967.
 — — urethan 968.
 Hystazarin 429.
- I**
 Icacin 557.
 Ilexsäure 634.
 Ilicin 634.
 Ilixanthin 633.
 Illiciumöl 547.
 Imabenzil 283.
 Imino-benzophenon 187.
 — hydroxylanthrachinon 410.
 — methylencampher 116.
 Imperatorin 640.
 Imperialin 887.
 Indanon 158, 160.
 Indandion 274.
 Indenon 167.
 Indirubin 596.
 Indifferente Stoffe 616.
 Indi-fulvin 596.
 — fuscin 596.
 — kan 595.
 — kanin 596.
 Indothymol 365.
 Ingweröl 543.
 Iridin 596.
 Irogenin 596.
 Iron 116.
 — semicarbazon 117.
 Isatropyl-cocain 869.
 — ecgonin 869.
 Iso-alizarin 425.
 — amyl-brucin 947.
 — — campher 513.
 — — cinchonidin 852.
 — amylenanthron 244.
 — amyl-furfurin 722.
 — — hydroanthron 250.
 — — hypoxanthin 968.
 — amyliidendioxynaphtochinon 464.
 — amyl-oxanthranol 244.
 — — phenylketon 154.
 — — strychnin 938.
 — anthraflavinsäure 431.
 — apocinchonin 847.
 — benz-aldoximessigsäure 44.
 — — amaron 313.
 — benzil 297.
 — bidesyl 310.
 — binaphtylidichinon 397.
 — brasilein-bromhydrin 655.
 — — chlorhydrin 655.
 — — disulfat 655.
 — butoxyhydrocotarninmethyljodid 917.
 — butyl-camphen 536.
 — — desoxybenzoïn 239.
 — — dioxypheylketon 153.
 — — isocymylketon 157.
 — — naphtylketon 176.
- Iso-butyl-oxanthranol 244.
 — — phenylketon 153.
 — — theobromin 955.
 — butyro-thiënon 765.
 — — — sulfonsäure 765.
 — butyryl-acetophenon 273.
 — — ostruthin 639.
 — — phenetol 150.
 — — phenol 150.
 — campher 502.
 — cantharidin 625.
 — — säure 625.
 — carbopyrotitarsäure 716.
 — carveol 509.
 — carvon 114.
 — carvoxim 114.
 — chryszin 431.
 — cinchonidin 853.
 — — sulfonsäure 853.
 — cinchonin 846.
 — — sulfonsäure 835.
 — cocamin 869.
 — conchinin 826.
 — corydalin 877.
 — cuminaldehyd 57.
 — dibenzoylstyrol 309.
 — dihydrocarvon 505.
 — dimethylstrychnin 938.
 — dioxylepiden 310.
 — dipensucindon 304.
 — diphenyldinitrosacyl 299.
 — diphenylenketon 242.
 — euxanthon 205.
 — — säure 205.
 — fencholenalkohol 476.
 — fenechinoxim 506.
 — hämatein-bromhydrin 666.
 — — chlorhydrin 666.
 — — sulfat 665.
 — hydro-piperoin 104.
 — — toluchinon 362.
 — indileucin 121.
 — lapachol 403.
 — lepiden 696.
 — methyl-päonol 142.
 — — piperonylakrylsäureketon 162.
 — — strychnin 938.
 — morin 684.
 — naphazarin 385.
 — narkotin 922.
 — nichin 821.
 — nitroso-acetylphenoläthyläther 134.
 — — anthrachinon 409.
 — — benzalacetone 160.
 — — benzoylacetone 270.
 — — benzyl-aceton 149.
 — — — acetophenon 228.
 — — homacetophenon 122.
 — — dibenzoylmethan 297.
 — — diketohydrinden 275.
 — — hydrindon 159.
 — — methyleinamyketon 160.
- Iso-nitroso-methylxylylketon 151.
 — — phenylacetone 268.
 — — terpen 113.
 — — thiënylessigsäure 758.
 — — nitrosylchloridterpen 524.
 — phenanthrenchinon 448.
 — phloretin 231.
 — phloridzin 601.
 — phtalophenon 304.
 — propyl-benzophenon 236.
 — — benzylidenaminobenzylalkohol 56.
 — — benzylketon 153.
 — — desoxybenzoïn 238.
 — — isocymylketon 157.
 — — phenyl-acetoxim 150.
 — — — keton 150.
 — — propiothiënon 766.
 — — thiënylgyoxylsäure 759.
 — — thiophen 747.
 — — tolylketon 153.
 — — xylylketon 155.
 — pulegol 481.
 — purpurin 436.
 — pyrin 888.
 — resacetophenon 137.
 — strychninsäure 942.
 — terebenten 526, 533.
 — terpen 533.
 — tetramethyldiaminobenzenphenon 186.
 — thujen 533.
 — thujon 512.
 — toluchinon 362.
 — valeryl-chinhydrin 345.
 — — ecgonin 866.
 — — methylester 864.
 — — hydrochinon 153.
 — — oreoselin 620.
 — vanillin 101.
 — xanthin 953.
 — xanthon 206.
 Ivaïn 634.
- J**
 Jabonin 926.
 Jaboridin 925.
 Jaborin 925.
 — säure 925.
 Jalapenharz 559.
 Jalapin 594.
 Jalapiinol 595.
 — säure 595.
 Jalapinsäure 595.
 Jap-aconin 776.
 — aconitin 776.
 Javanin 861.
 Jervin 950.
 Jod-aceto-phenon 121.
 — — thiënon 763.
 — äthyl-chininmethyljodid 814.
 — — thiophen 745.
 — aminonaphtochinon 379.

Jod-benz-aldehyd 14.
 — — aldoxim 46.
 — — benzophenon 180.
 — — oxim 190.
 — — campher 492.
 — — hydrindon 159.
 — — hydrocarotin 626.
 — — methyl-chininäthyljodid 814.
 — — — isostrychninsäure 943.
 — — — methyl-isostrychninsäure 943.
 — — — strychninsäure 942.
 — — — strychninsäure 942.
 — — naphthalinsäure 384.
 — — nitrothiophen 741.
 — — oktylthiophen 747.
 — — oxy-benzaldehyd 83.
 — — — naphthochinon 384.
 — — pilocarpin 925.
 — — propylthiophen 747.
 — — tarkonin 919.
 — — — methyljodid 919.
 — — thiophen 740.
 — — — disulfonsäure 743.
 — — — säure 755.
 — — thioxen 746.
 — — thymochinon 367, 368.
 — — toluchinon 358.
 — — — oxim 358.
 — — trimethylthiophen 747.
 — — vanillin 101.
 — — wasserstoffcampher 487.
 Jonon 117.
 — — semicarbazon 117.
 Judenpech 564.
 Juglon 380.
 — — dioxim 381.
 Jugloxim 380.

Kämpferid 631.

Kaffeidin 964.
 — — carbonsäure 964.
 Kaffein 957.
 — — carbonsäure 961.
 Kaffolin 963.
 Kaffursäure 963.
 Kako-strychnin 941.
 — — thelin 947.
 Kamillenöl 507.
 Karakin 634.
 Katechin 682, 685.
 — — anhydrid 686.
 — — azobenzol 687.
 Katechu 685.
 — — gerbsäure 687.
 Katechuretine 686.
 Kautschin 526.
 Kautschuk 550.
 Kerasin 574.
 Ketazo-diphenylketon 287.
 — — phenylglyoxal 130.
 Keto-hexahydrocymol₂ 484.

Keton $C_{11}H_{10}O_2$ 278.
 — — $C_{20}H_{20}O$ 253.
 — — $C_{21}H_{14}OS$ 263.
 — — $C_{21}H_{16}O$ 262.
 — — $C_{27}H_{26}O$ 264.
 Ketotetrahydronaphtalin 164.
 Ketoxytriphenyltetrahydro-,
 benzol 263.
 Kino 687.
 Kinoin 687.
 Kinoroth 687.
 Knoblauchöl 547.
 Koffearin 888.
 Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ 549.
 — — $C_{30}H_{50}$ 513.
 Kosin 634.
 Krantzit 565.
 Kresolindophenol 357.
 Kümmelöl 547.
 Kuromojiöl 547.

Labdanum 559.

Lachsprotamin 926.
 Lackmus 669.
 Lactucerin 634.
 Lactucin 635.
 Lactucol 635.
 Lactucon 634.
 Ladanum 559.
 Lärchenschwammharz 560.
 Lactiaharz 560.
 Laktochrom 894.
 Lanthopin 913.
 Lapachol 399.
 — — oxim 401.
 Lapachon 400.
 — — oxim 401.
 Larreaharz 560.
 Laserol 635.
 Laserpitin 635.
 Latschenöl 543.
 Laudanidin 912.
 Laudanin 912.
 Laudanosin 912.
 Laurin 636.
 Laurineencampher 485.
 Lavendelöl 547.
 Lavendol 477.
 — — acetat 477.
 Leden 538.
 Leditannsäure 688.
 Ledixanthin 688.
 Ledumcampher 514.
 Ledumöl 548.
 Lemonol 476.
 Lepiden 695.
 Leucodrin 636.
 Leuko-malachitgrünaldehyd 65.
 — — thiophengrün 749.
 Ligustron 636.
 Ligustropikrin 636.
 Likareal 506.
 Likareol 477.

Limettin 636.
 Limettöl 548.
 Limonen 523, 526, 537.
 — — hydrochlorid 523.
 — — nitrol-anilin 525.
 — — benzylamin 526.
 — — nitrosyl-bromid 525.
 — — — chlorid 524.
 — — terpinol 483.
 — — tetrabromid 524.
 Limonin 636.
 Linalol 477.
 — — acetat 478.
 Linin 636.
 Lobelin 890.
 Loganetin 596.
 Loganin 596.
 Loiponsäure 843.
 Lokaetin 596.
 Lokain 596.
 Lokansäure 597.
 Lokaonsäure 597.
 Lophin 26.
 — — disulfonsäure 27.
 Lophophorin 779.
 Lorbeer-campher 636.
 — — öl 543, 548.
 Loturidin 890.
 Loturin 890.
 Loxopterygin 890.
 Lupanin 890, 891.
 Lupigenin 597.
 Lupinidin 892.
 Lupinin 597, 891.
 Lutein 667.
 Luteolin 584.
 Lyeaconitin 776.
 Lycopodienbitter 637.
 Lycopodin 893.
 Lycocresin 637.
 Lycostearon 637.
 Lysin 893.
 Lysursäure 893.

Machromin 207.

Maceisöl 543.
 Macleyin 806.
 Majoranöl 543.
 Maklurin 207.
 Malabarkino 687.
 Mallotoxin 671.
 Maltol 726.
 — — benzoat 726.
 Mandel-nitrilglykosid 570.
 — — säurepseudotropin 795.
 Mandragorin 893.
 Mangostin 637.
 Mannide 566.
 Maracaibobalsamöl 540.
 Marrubiin 637.
 Masopin 560, 637.
 Massoyöl 548.
 Mastix 560.

- Matikocampher 513.
 Mauvanilin 677.
 Mauve 678.
 Mauvein 678.
 Maynasharz 560.
 Meisterwurzöl 548.
 Mekkabalsam 560.
 Mekonidin 912.
 Melaniu 668.
 Melanthigenin 597.
 Melanthin 597.
 Melissenöl 480.
 Melolonthin 893.
 Menispermin 893.
 Menthandiol 519.
 Menthaöl 548.
 Menthen-diol 508.
 — hydrobromid 466.
 Menthenol 482.
 Menthol 465, 468.
 — urethan 467.
 Menthon 478.
 — bisnitroölsäure 480.
 — oxim 479.
 — — dinitrophenyläther 479.
 Menthyl-benzoat 467.
 — bromid 466.
 — chlorid 466.
 — jodid 466.
 — succinat 467.
 — xanthogensäure 467.
 Meny-anthin 597.
 — anthol 598.
 Merochinen 818.
 Mesitylaldoxim 57.
 Metaastralen 540.
 Metaraban 726.
 Metaterebenten 540.
 Methanoylbiphenyl 217.
 Methanthrachinon 455, 456.
 Metho-äthenindanon 173.
 — äthyl-äthanoylphen 154.
 — — butenylonphen 167.
 — — phenmethylal 54.
 — benzoylphloroglucin 216.
 — butylon-phen 153.
 — — phendiol 153.
 — codein 903.
 — hexadiänylonphen 173.
 — hexyldionphen 274.
 — hexylonphen 156.
 — methylenobutylonphen 167.
 — pentyldionphen 273.
 — pentylonphen 154.
 — phenyl-äthanouphenyl 229, 230.
 — — methanonphenyl 211, 212.
 — — methylpropanon 153.
 — — propanonphenyl 234.
 — — propenonphenyl 249.
 — propylonphen 150.
 Methoxyl-benzal-acetalamin 79.
 — — aminoacetal 84.
 Methoxyl-benzenylaminophen-
 anthrol 447.
 — benzophenon-aminobenzoë-
 säure 194.
 — — chloranilin 194.
 — benzoylacetone 271.
 — benzyliden-äthylendisulfid
 82.
 — — aminophenanthrol 73.
 — brombenzophenon 195.
 — hydrocotarninmethyljodid
 916.
 — nitrodiketohydronaphtalin-
 methylat 391.
 — oxybenzaldehyd 97.
 — phenyl-anilinoessigsäurenitril
 75.
 — — dibromstyrylketon 247.
 — — glyoxalinthiol 227.
 — — iminoessigsäurenitril 75.
 — propylchinon 364.
 — salicylaldehyd 97.
 Methronsäure 717.
 Methyl-aceto-phenon 145.
 — — penthiënon 765.
 — äthanoyl-diphenylmethan
 235.
 — — methoäthylphen 155.
 — — phen 145.
 — äther-cumaraldehyd 93.
 — — nitrosalicylaldoxim 81.
 — äthouphenylmethanonphenyl
 236, 237.
 — äthyl-chinon 364.
 — — chlorphenylketon 150.
 — — phenylketon 150.
 — — tetrahydronaphtendion
 279.
 — — alizarin 451.
 — — amarin 23.
 — — amino-chlor-indenon 168.
 — — — naphtochinon 377.
 — — kaffeïn 960.
 — — naphtochinon 374.
 — — thymoehinon 368.
 — anhydroacetonebenzil 253.
 — anilino-acetyl-brenzkatechin
 138.
 — — — pyrogallol 139.
 — anisylketon 134.
 — anthra-chinon 448.
 — — — diol 451.
 — — — disulfonsäure 450.
 — — — triol 449.
 — — gallol 449, 453.
 — apo-cinchensäure 838.
 — — kaffeïn 962.
 — arbutin 572.
 — azophenin 342.
 — benzoyl 118.
 — benzoyl-acetonin 774.
 — — cyclopropan 166.
 — — trimethylenketon 166.
 — benzylacetone 153.
 Methyl-benzyl-acetoximsäure
 149.
 — — diketon 271.
 — — keton 143.
 — berberinjodid 800.
 — biphenylehinon 404.
 — bismethouphenylpropandion
 300.
 — brenzschleimsäure 707.
 — brom-dinitrobenzylketon 144.
 — — naphylketon 174.
 — — phenylketon 120.
 — — pipronyl-akrylsäureketon
 162.
 — — — milchsäureketon 150.
 — — tarkoninsäure 919.
 — — xylketon 152.
 — — brucin 946.
 — campher 512.
 — chinin 813, 814.
 — chininmethyljodid 814.
 — chinonchlorimid 357.
 — chlorbenzoyl 120.
 — chinizarin 451.
 — chlor-chinonsäure 361.
 — — hydrindon 164.
 — — nitrophenylmilchsäure-
 keton 149.
 — — xylketon 151.
 — cincholoiponsäure 843.
 — cinchonamin 928.
 — cinchonidin 851.
 — — methyljodid 851.
 — cinchonin 832.
 — — jodmethylat 832.
 — chinchotoxin 846.
 — cinnamenyl-akrylsäureketon
 172.
 — — vinylketon 172.
 — cinnamylketon 160.
 — codein 903.
 — colchiceïn 874.
 — colchicin 873.
 — conehinin 825.
 — — jodid 825.
 — corydalinjodmethylat 876.
 — cumarisäure 730.
 — cumarketon 161.
 — cumaron 730.
 — cyclohexenon 111.
 — cyanylketon 155.
 — cytsinijodmethylat 879.
 — desoxybenzoïn 229, 230.
 — dibenzylketon 234.
 — dihydro-cumarketon 149.
 — — diphenylpiazin 284.
 — — furantricarbonsäure 720.
 — diketohydrinden 278.
 — diphenyl-aceton 235.
 — — azimethylen 130.
 — — cyclopentantrion 321.
 — diphenylen-furan 447, 734.
 — — imidazol 445.
 — — — ketonoxyd 212, 215.

- Methyl-ditoluylmethan 300.
 — durylketon 155, 156.
 — egonin 865.
 — emetin 881.
 Methylenobutylonphen 165.
 Methylen-phtalidoxyd 274.
 — phtalyl 274.
 Methyl-erythrooxyanthrachinon 449.
 — euxanthon 216.
 — furan-äthylsäure 709.
 — — carbonessigsäure 717.
 — — propenylsäure 712.
 — furfurakrylsäure 712.
 — furfurin 726.
 — furfurol 726.
 — furyläther 696.
 — glykocumarketon 161.
 — heptylonphen 156.
 — hexadekylonphen 157.
 — hydratropasäurealdehyd 54.
 — hydrindenketon 166.
 — hydrindon 164.
 — hydro-berberinjodid 801.
 — — chinin 860.
 — — cotoin 203.
 — — zimmelaldehyd 54.
 — indandion 278.
 — indanon 164.
 — iso-indileucin 121.
 — — propylcyclohexanol 468.
 — — strychninsäure 943.
 — jod-phenylketon 122.
 — — tolylketon 145.
 — kaffeidin 964.
 — kaffein 959.
 — kaffursäure 963.
 — ketohexenylen 111.
 — mesitylen 154.
 — metho-äthyl-amino-cyclohexanol 468.
 — — — hexanon 480.
 — — — butylonphen 157.
 — — — chinon 364.
 — — — fluorenon 249.
 — — — methopropylonphen 157.
 — — — phenol-dimethylal 107.
 — — — methylal 90.
 — — — propylonphen 156.
 — — — phenylindandion 303.
 — — propylonphen 153.
 — methoxyphenylakrylsäureketon 162.
 — methronsäure 718.
 — morphin 898.
 — — methin 903.
 — naphtho-chinon 398.
 — — furan 734.
 — — — carbonsäure 734.
 — naphthylketon 173.
 — nitro-cinnamenylvinylketon 172.
 — — cinnamylketon 161.
 Methyl-nitro-methoxyphenylakrylsäureketon 162.
 — — piperonylakrylsäureketon 163.
 — — tolylketon 147.
 — Nor-Egoninäthylesterjod-methylal 863.
 — — isonarkotin 922.
 — — narkotin 915.
 — — oktodekylonphen 157.
 — — oktylthiophen 747.
 — — oxanthranol 243.
 — — oxy-alizarin 450.
 — — dihydropyridondicarbonamidsäureester 720.
 — — naphthylketon 174.
 — — xanthon 213, 216.
 — — pelletin 778.
 — — pentamethylphenylketon 156.
 — — pentiophen 770.
 — — phen-äthylonal 95.
 — — diolmethylal 105.
 — — methoäthylal 54.
 — — methylalt 52, 53.
 — — phenoäthencyclohexenon 177.
 — — phenolmethylal 88, 89.
 — — phenyl-äthylketon 148.
 — — benzenmethanbiurimin 34.
 — — cyclohexenon 173.
 — — dibromäthylketon 149.
 — — dihydroanthrenon 262.
 — — diketohydrinden 303.
 — — diketon 268.
 — — dithiobenzylphenylalduret 35.
 — — dithiophenylalduret 34.
 — — furan 272.
 — — — carbonsäure 712.
 — — glyoxim 140.
 — — hexamethylenketon 167.
 — — hydrastylthioharnstoff 106.
 — — indandion 303.
 — — keton 118.
 — — ketoxim 130.
 — — methylen-dithioglykolsäure 129.
 — — — hydrazin 130.
 — — oxanthranol 262.
 — — tetramethylenoxyd 272.
 — — thiophen 748.
 — — pilocarpidin 926.
 — — pilocarpin 925.
 — — piperonylakrylsäureketon 162.
 — — propyl-acetylbenzol 155.
 — — chinon 364.
 — — methopropylonphen 157.
 — — propylonphen 156.
 — — protocotoin 208.
 — — pseudo-cumylketon 154.
 — — morphin 911.
 — — pulegonamin 510.
 Methyl-purpuroxanthin 449, 451.
 — — resacetophenon 146.
 — — strychnin 937.
 — — styrocylohexenon 177.
 — — sulfonfluorescein 212.
 — — tarkoninsäure 919.
 — — tetraphenylpyrrholon 312.
 — — theobromin 937.
 — — thiönylglyoxylsäure 758.
 — — thiophen 744.
 — — — carbonsäure 756.
 — — — methylsäure 756.
 — — tolyl-acetoxim 147.
 — — — diketohydrinden 303.
 — — — keton 145.
 — — trimethylphenylketon 154.
 — — trinitrobenzylketon 144.
 — — tropanin 790.
 — — tropenin 788.
 — — tropidin 789.
 — — tropin 786.
 — — — säure 794.
 — — tropolin 785.
 — — troponin 791.
 — — uvinsäure 709.
 — — xanthin 954.
 — — xanthon 211, 212.
 — — xylylketon 151.
 — — zimttaldehyd 62.
 Methylsticol 173.
 Mezcalin 779.
 Monardaöl 548.
 Mono-acetyl-dibrombrasilein 655.
 — — hydrastininnoxim 105.
 — — brombilirubin 662.
 — — chlorchinon 331.
 Moradin 637.
 Morin 683.
 Morindin 455.
 Morindon 455.
 Morin-gerbsäure 207.
 — säure 683.
 — sulfonsäure 684.
 Morphin 895.
 — äthyläther 908.
 — äthylenäther 908.
 — carbonsäure 900.
 — methyläther 901.
 — schwefelsäure 900.
 — violett 900.
 Morphothebaïn 910.
 Morrenol 638.
 Morrhuin 888.
 — säure 888.
 Moschatin 772.
 Murrayetin 598.
 Murrayin 598.
 Muskat-blüthenöl 543.
 — nussöl 543.
 Mydatoxin 889.
 Mydin 889.
 Myoctonin 776.

- Myricetin 606.
 Myristicin 638.
 — aldehyd 108.
 Myronsäure 598.
 Myroxocarpin 638.
 Myrrhe 560.
 Myrrhenöl 548.
 Myristicol 507.
 Myrtenöl 543.
 Myrtusöl 548.
 Mytilotoxin 894.
- N**
 Nandinin 894.
 Napellin 773.
 Naphtaldehyd 63.
 Naphtalindioxim 396.
 Naphtanthrachinon 463.
 Naphtazarin 386.
 — dichlorid 386.
 Naphtenmethylal 63.
 Naphto-benzaldoxim 63.
 — benzyliden-anilin 63.
 — — naphtylamin 63.
 — — toluidin 63.
 — chinon 370, 389, 397.
 — — akridon 395.
 — — chlorid 171.
 — — chlorimid 371, 379, 390.
 — — dianilid 374.
 — — dibromid 371, 390.
 — — dichlorid 370, 390.
 — — dichlorimid 390.
 — — dimethylanilenimid 371.
 — — dinaphtalid 394.
 — — dioxim 371, 396.
 — — dipendocumidid 394.
 — — disulfonsäure 397.
 — — ditoluid 394.
 — — phenazin 375.
 — — phenyldiimid 371.
 — — phenylendiamin 376.
 — — sulfonsäure 388, 397.
 — — tolazin 376.
 — diphenyldihydrofuran 734.
 Naphtol-aldehyd 96.
 — blau 371.
 — campher 487.
 — methylal 96.
 Naphtostyrylechinon 395.
 Naphtyl-äthanonphenyl 256.
 — amino-diketohydronaphtalin 382.
 — — oxynaphtoehinon 385.
 — benzil 285.
 — chinonanthranilsäure 395.
 — methanonphenyl 254.
 — naphtoehinon 463.
 Naphtylolmethanonphenyl 254.
 Naphtylpropenonphenyl 257.
 Naringenin 594.
 Naringin 594.
 Narkotin 914.
 Nartinsäure 920.
- Nataloin 618.
 Nelkenöl 548.
 Nepalin 453.
 Nepodin 453.
 Neroliöl 544.
 Nerolol 480.
 Niauliöl 548.
 Nichin 820.
 Nigrosin 678.
 Nitranilino-benzophenon 183.
 — chlornaphtoehinon 377.
 — naphtoehinon 375.
 — toluchinon 359.
 Nitranilsäure 353.
 Nitro-aceto-äthylthiënon 765.
 — — cumol 154.
 — — phenon 122, 123.
 — — propylbenzol 153.
 — — thiënon 763.
 — äthyl-aminobenzophenon 183.
 — — phenylketon 140.
 — — zimtaldehyd 63.
 — alizarin 423.
 — — bordeaux 438.
 — — amarin 22.
 — — amino-benzophenon 183.
 — — dioxyehinon 354.
 — — anisaldehyd 83.
 — — anthrachinon 410.
 — — disulfonsäure 417.
 — — sulfonsäure 416, 417.
 — — atropin 784.
 — — benzal-azin 38.
 — — benzoïnazin 225.
 — — benzoylhydrazon 39.
 — — benzaldehyd 14.
 — — ehinin 813.
 — — benzaldiacetonamin 37.
 — — benzaldoxim 46.
 — — benzalsemicarbazon 40.
 — — benz-amaron 313.
 — — hydroximsäurechlorid 47, 51.
 — — benzil 281.
 — — dioxim 294.
 — — benzoïnbenzoat 223.
 — — benzophenon 181.
 — — oxim 190.
 — — benzoyl-aceton 271.
 — — carbinol 133.
 — — benzyl-desoxybenzoïn 259.
 — — benzyliden-aceton 161.
 — — allylthiosemicarbazid 40.
 — — amino-benzylalkohol 32.
 — — — diphenylmethan 31.
 — — — triphenylmethan 31.
 — — anilin 30.
 — — diaminobenzylsulfid 32.
 — — dimethylsulfon 19.
 — — dithioglykolsäure 19.
 — — diureid 33.
 — — naphtylamin 31.
 — — nitranilin 30.
- Nitro-benzyliden-phenylthiosemicarbazid 40.
 — — rhodamin-oxy-sulfonsäure 12.
 — — — säure 12, 15, 16.
 — — xyloidin 30.
 — — brenzschleimsäure 704.
 — — brucin 947.
 — — campher 492.
 — — chinin 813.
 — — cantharidenphenylhydrazon 624.
 — — chinon 339.
 — — chrysoehinon 462.
 — — cinnamylakroleïn 63.
 — — cinnamylaceton 279.
 — — cocain 867.
 — — codeïn 903.
 — — colophtalin 562.
 — — cryptopin 913.
 — — cumaraldehyd 94.
 — — cuminol 55.
 — — desoxybenzoïn 219.
 — — desyltoluid 220.
 — — dibenzoylstyrol 308.
 — — dicinnamylvinylketon 259.
 — — dioxy-chinon 353.
 — — — toluchinon 361.
 — — diphenylketon 241.
 — — diphenylpropenon 246.
 — — furmalmonsäure 718.
 — — furfur-cyanakrylsäure 711.
 — — dibromnitroäthan 692.
 — — nitroäthylen 692.
 — — glycyrrhetin 592.
 — — harmalin 885.
 — — harmin 886.
 — — hydrindon 160.
 — — iso-carbopyrotitritsäureäthyl-ester 717.
 — — — narkotin 922.
 — — kaffëin 960.
 — — limettin 636.
 — — menthon 480.
 — — methyl-anthrachinon 450.
 — — — diphenylpyrazol 271.
 — — — phenylacetoxim 131.
 — — — xylylketon 152.
 — — — zimtaldehyd 63.
 — — naphto-chinon 391, 397.
 — — — anilid 392.
 — — — — bromanilid 392.
 — — — — toluid 394.
 — — — styrylechinon 395.
 — — oxy-alizarin 423.
 — — — anthrachinon 419.
 — — — benzaldehyd 79, 83.
 — — — naphtoehinon 384.
 — — — phenylmethylketon 134.
 — — — sulfonsäure 389.
 — — — toluylaldehyd 88.
 — — paracotoïn 640.
 — — peucedanin 641.
 — — — amid 641.

Nitro-phellandren 530.
 — phen-acylphtalimid 128.
 — — anthrenchinon 441.
 — — brompropenylal 60.
 — phenyl-acetaldehyd 52.
 — — acetophenon 217.
 — — benzaldehyd 64.
 — — bromakrolein 60.
 — — milchsäure-aldehyd 89.
 — — — keton 149.
 — — nitrotolyketon 214.
 — — phenylentolyldiketon 306.
 — — tolyl-keton 214.
 — — — sulfonsäure 215.
 — — — ketoxim 215.
 — — xylylketon 231, 232, 233.
 — — — sulfonsäure 232.
 — physcion 641.
 — piperonal 103.
 — — oxim 104.
 — piperyl-aceton 144.
 — — nitroaceton 144.
 — purpurin 434.
 — resacetophenon 136.
 — salicyl-aldehyd 70.
 — — aldoxim 77.
 Nitroso-acetophenon 122.
 — — anilid 125.
 — — amarin 22.
 — — campher 492.
 — — carpaïn 804.
 — — cincholoipon 844.
 — — säure 843.
 — — cinchotoxin 846.
 — — cytisin 879.
 — — dibenzoylmethan 297.
 — — dihydroapoharmin 887.
 — — dimethylaminobenzophenon 183.
 — — dipentïn 113.
 — — furfuring 723.
 — — hesperiden 113.
 — — menthon 480.
 — — merochinen 818.
 — — methyl-isostrychninsäure-äthylester 943.
 — — nitrodiazobenzozolechlorid 51.
 — — tolylketon 146.
 — — morphin 901.
 — — naphtoresorcin 381.
 — — Nor-Ecgoninäthylesterbenzoat 863.
 — — tropinon 791.
 — — pinen 521.
 — — propiophenon 140.
 — — pulegon 509.
 — — terpen 521.
 — — tetrahydro-cinchonin 836.
 — — — harmin 886.
 Nitrostrychnin 940.
 Nitrosyl-chlorid-hesperiden 524.
 — — terpen 522.
 Nitroterephthalaldehyd 93.

Nitro-terpen 522.
 — — tetra-hydronaphtochinon-anilid 392.
 — — — methyldiaminobenzophenon 186.
 — — — oxyanthrachinon 438.
 — — thiëno 753.
 — — thiënylgyoxylsäure 758.
 — — thio-benzaldehyd 19.
 — — — phen 740.
 — — — säure 755.
 — — — sulfonsäure 744.
 — — thioxen 746.
 — — toluchinon 358.
 — — toluidio-chinon 340, 360.
 — — — chlornaphtochinon 378.
 — — — naphtochinon 376.
 — — tolylaldehyd 53.
 — — trimethylanthrachinon 457.
 — — trioxybenzophenon 202.
 — — tropein 787.
 — — zimmet-aldehyd 59.
 — — — anilid 61.
 — — — aldoxim 62.
 Nonobrombrasilein 655.
 Nor-coëthylin 863.
 — — eegonin 863.
 — — — äthylesterbenzoat 863.
 — — hydrotropidin 790.
 — — narkotin 916.
 — — tropinon 790.
 — — — oxim 791.
 Nucin 380.
 Nucitannin 590.
 Nupharin 894.

Oele, ätherische 544.

Oenocarpol 638.
 Oenolin 673.
 Oenotannin 689.
 Oktacetylhelicoïdin 69.
 Okto-brom-brasilein 655.
 — — — thioxen 746.
 — — — uvinon 709.
 — — chlor-chinhydron 345.
 — — cyclohexa-diën 112.
 — — — diënon 110.
 — — — lepiden 696.
 — — hydro-cinchen 840.
 — — — diphenylfuran 694.
 — — — naphpendion 267.
 Oktyl-acetothiënon 766.
 — — desoxybenzoïn 239.
 — — diacetothiënon 768.
 — — thiophen 747.
 — — — dicarbonsäure 760.
 Oleandrin 894.
 Olibanum 560.
 Oliven 543.
 Olivil 638.
 Olivirutin 638.
 Omicholsäure 667.
 Omicholin 667.
 Onocerin 638.
 Onodaphneöl 548.
 Ononetin 599.
 Ononin 599.
 Onospin 599.
 Opianin 914.
 Opoponax 560.
 Ophioxilin 638.
 Oreacetëin 146.
 Oreacetophenon 146.
 Orcein 669.
 — — aldehyd 109.
 Orcinchininsulfat 813.
 Oreylaldehyd 105.
 Oreoselin 620.
 Oreosolon 620.
 Origanumöl 542.
 Orseille 669.
 Oscin 797.
 Osmitesöl 481.
 Ostruthin 638.
 Otobit 639.
 Oubaïn 599.
 Oxalyl-diacetophenon 324.
 — — dibenzylketon 319.
 — — methyldibenzylketon 321.
 Oxamylennaphthalinchinon 398.
 Oxanthranol 242.
 Oximino-benzoylacetone 270.
 — — naphtol 382.
 Oxy-acanthin 803.
 — — acetophenon 132, 134.
 — — äthyl-brucin 946.
 — — — desoxybenzoïn-methyläther 234.
 — — amyrin 557.
 — — anthrachinon 418.
 — — — sulfonsäure 420.
 — — anthragallol 437.
 — — anthrarufin 434.
 — — apocinchen 838.
 — — aurin 78.
 — — benzal-acetalamin 79.
 — — — acetophenon 247.
 — — — amino-acetal 72.
 — — — tolylaminoamino-phenoläthyläther 73.
 — — — azin 75.
 — — — benzoylhydrazin 76, 86.
 — — benzaldehyd 79, 81.
 — — — diäthyläther 79.
 — — — methyläther 79.
 — — benzal-diacetophenon 307.
 — — — dimethyltolylketon 308.
 — — benzaldoxim 81, 86.
 — — benzal-formylhydrazin 86.
 — — — glykolylyhydrazid 76, 86.
 — — — malonylhydrazin 86.
 — — — methyltolylketon 249.
 — — — nitrosoanilid 73.
 — — — oxalhydrazin 86.
 — — — succinylhydrazin 86.
 — — benzomethylfurancarbonsäure 731.

Oxy-benzo-phenon 193.
 — — oxim 193.
 — benzoyltropein 788.
 — benzylen-amino-benzoësäure 74.
 — — salicylsäure 75.
 — benzylhydrocotarnin 909.
 — benzyliden-allylthiosemicarbazid 76.
 — — amino-benzylalkohol 74, 85.
 — — diphenylmethan 85.
 — — — phenol 73.
 — — — triphenylmethan 73.
 — — benzhydrylamin 73.
 — — benzylamin 73, 85.
 — — bromaminophthalin 73.
 — — cyanessigsäurehydrazid 76.
 — — diaminobenzylsulfid 74.
 — — diithioglykolsäure 66.
 — — naphtylamin 73, 85.
 — — phenylthiosemicarbazid 76.
 — — trinitroäthoxyphenylhydraxon 76, 86.
 — benzylnaphtalinsulfür 10.
 — berberin 802.
 — bishydrocarvoxim 483.
 — butylphenylketon 153.
 — campher 497.
 — cannabin 639.
 — chinhydrin 345.
 — chinon 346.
 — chrysanthemine 862.
 — chryszin 434.
 — cinchen 837.
 — cinchonin 840.
 — cocaïn 868.
 — colophthalin 562.
 — copaïvasäure 554.
 — cyclopiaroth 629.
 — cyclopin 629.
 — desoxybenzoïn 226.
 — digitogensäure 581.
 — dimethyl-isocumarilsäure 731.
 — — xanthon 233.
 — diphenylketon 241.
 — dixanthon 306.
 — echitamin 881.
 — fluorenon 241.
 — furfuranilin 724.
 — guanin 967.
 — hexahydro-cymol 468.
 — — lapachol 398, 403.
 — — — oxim 403.
 — — tropidin 790.
 — iso-anthraflavinsäure 436.
 — — lepidin 312.
 — — phtalaldehyd 106.
 — juglon 387.
 — lapachol 402.
 — lapachon 402.

Oxy-lepidin 312.
 — — säure 310.
 — leucotin 208.
 — lophin 27.
 — lupinin 892.
 — merochinen 818.
 — methoxybenzylidenamino-benzylalkohol 101.
 — methyl-anthrachinon 449, 450, 451.
 — — cinnamylketon 161.
 — — cumarilsäure 730.
 — — cumaron 730.
 — — desoxybenzoïn-methyläther 230.
 — methylen-äthylphenylketon 163.
 — — benzylisopropylketon 167.
 — — campher 114.
 — — menthon 512.
 — — phtalyl 274.
 — — propylphenylketon 165.
 — — thujon 512.
 — methyl-nitrophenyläthylketon 149.
 — — tropidin 792.
 — — xanthon 212.
 — naphtochinon 380, 395.
 — — anilinomethylsäure 394.
 — — diimid 382.
 — — imid 382.
 — — — oxim 382.
 — — oxim 381.
 — — sulfonsäure 388.
 — naphtylnaphtochinon 463.
 — narkotin 922.
 — peucedanin 641.
 — phenantrenchinon 442.
 — phenonaphtoxanthon 256.
 — phenyl-benzylketon 221.
 — — hydrindon 248.
 — — naphtochinon 460.
 — — — äthylimid 460.
 — — — methylimid 460.
 — — — naphtalid 460.
 — — — phenylimid 460.
 — — — toluid 460.
 — — oxanthranol 260.
 — — phenyldibromäthylketon 228.
 — — styrylketon 247.
 — — tolylketon 215.
 — propylphenylketon 147.
 — quercetin 606.
 — sapogenin 610.
 — sparteïn 932.
 — tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure 503.
 — thionaphthen 768.
 — thymochinon 363.
 — toliden 296.
 — toluyl-aldehyd 88, 89.
 — — atropeïn 788.

Oxy-tropidin 791.
 — tropin 787, 797.
 — wrightin 875.
 — xanthon 200, 201.
 — xylochinhydrin 363.
 — xylochinon 362.
Pachmose 639.
 Pänonol 135.
 — ketoxim 135.
 Palisanderholzharz 561.
 Palmarosaöl 547.
 Pahnellin 670.
 Panakon 640.
 Panaquilon 639.
 Papaverosin 923.
 Papellöl 543.
 Para-äskuletin 569.
 — aldehydblau 675.
 — butylsalicylaldehyd 91.
 — cajeputen 540.
 — cotoïn 640.
 — — anilid 640.
 — — phenylhydrazid 640.
 — — säure 640.
 — eotorindenöl 548.
 — cumarhydrin 138.
 — datiscetin 606.
 — menispermin 894.
 — morin 684.
 — reducin 666.
 — salicyl 78.
 — xanthin 969.
 Paricin 861.
 Paridin 599.
 Parigiin 649.
 Parillin 599.
 Paristephnin 599.
 Parmelin 640.
 Pastinacaöl 548.
 Patchoulicampher 514.
 Patchoulin 538.
 Paytamin 782.
 Paytin 782.
 Pellotin 778.
 Pelluteïn 798.
 Pelosin 797.
 Penta-acetyl-äskulin 567.
 — — äthylätherscoparin 648.
 — — arbutin 571.
 — — dibrom-äskulin 567.
 — — — quercetin 605.
 — — dinitroarbutin 571.
 — — hämatoxylin 665.
 — — phloridzin 600.
 — — quercetin 605.
 — — saponin 610.
 — — tetrabromhämatoxylin 665.
 — — tetroxyanthranol 245.
 — benzoyl-äskulin 567.
 — — arbutin 571.
 — — maklurin 207.

- Penta-brom-äthylthiophen 745.
 — — anthracen 409.
 — — anthrachinon 409.
 — — benzoylduro 238.
 — — curcuminbromid 660.
 — — pyrotitarsäure 708.
 — chlor-anthrachinon 408.
 — — indenol 169.
 — — indetriol 170.
 — — ketotetrahydronaphtalin 165.
 — — lepiden 696.
 — — naphtochinon 373.
 — — oxytoliden 296.
 — — tetrahydronaphtenon 164.
 — deky-l-anisylketon 157.
 — — dimethylresorcinketon 157.
 — — phenylketon 157.
 — erythritdibenzal 8.
 — methyläthanoylphen 156.
 — nitropentaphenyldihydroimidazol 30.
 — oxy-anthrachinon 438.
 — — benzophenon 207, 209.
 — — strychnin 941.
 Pentenylonphen 165.
 Pentyldionphen 272, 273.
 Pentylolonphen 153.
 Pentylonphen 152.
 Per-brom-dithiänyl 751.
 — chlor-anthrachinon 408.
 — — diketohydrinden 275.
 — — dithiänyl 751.
 — — hydrindon 159.
 — — naphtochinon 373.
 — — oxyindenon 169.
 Pereirin 923.
 Pernitrosocamphenon 492.
 Perseätdibenzyliden 9.
 Persio 669.
 Perubalsam 561.
 Petersilienöl 543.
 Petitgrainöl 544.
 Pencedanin 640.
 Pfeffer-krantöl 548.
 — — minz-campher 465.
 — — öl 543.
 — öl 543.
 Pflanzenindikan 595.
 Phellandren 529.
 Phellonsäure 627.
 Phen-acetylcarvoxim 114.
 — acyl-anilid 125.
 — — benzoësäuresulfid 127.
 — — benzylamin 127.
 — — chlorid 119.
 — — desoxy-cuminoïn 308.
 — — — piperonoïn 308.
 — — eugenol 133.
 — — methylanilid 126.
 — — nitrotoluidin 126.
 — — phtalamidsäure 128.
 — — phtalimid 128.
 Phen-acyl-sulfamidobenzoësäure 127.
 — — sulfid 129.
 — — — dioxim 132.
 — — — toluidin 126.
 — — vanillin 133.
 — äthylal 52.
 — äthylonal 91.
 — anthren-acetonchinon 447.
 — — benzalehin 446.
 — — chinhydran 442.
 — — chinon 440.
 — — — diguanyl 445.
 — — — dihydrocyanid 443.
 — — — dioxim 445.
 — — — — anhydrid 446.
 — — — disulfonsäure 442.
 — — — imid 444.
 — — — oxim 445.
 — — diimid 445.
 — anthrolchinon 442, 448.
 — anthron 442.
 — butylonal 95.
 — butyltriolal 108.
 — dimethylal 92.
 — diol-butylon 150.
 — — dimethylal 97, 98, 99, 108.
 — — pentyldiänal 107.
 — — propenylal 106.
 — etiloxim 296.
 — metho-äthylal 54.
 — — propenylal 62.
 — — propylal 54.
 Pheno-äthoylluoren 261.
 — chinon 343, 344.
 — cyanin 678.
 Phenol-blau 678.
 — campher 487.
 — chinin 812.
 — dichroïn 678.
 — dimethylal 106.
 — methylal 66, 79, 81.
 — oxychroïn 679.
 — phtalideïn 260.
 — — chlorid 261.
 — — diacetat 261.
 — propenylal 93.
 Pheno-methenindanon 250.
 — methenylindandion 304.
 — naphtoxanthon 256.
 — phenyl-äthanonphenyl 258.
 — — diphenylpropanon 265.
 — — methanonphenyl 257.
 — propylfuran 694.
 Phen-oxyessigsäureakrylsäure-methylketon 162.
 — pentadiänylal 63.
 — propenylal 58.
 — propylal 53.
 — propylolal 89.
 — triol-methanonphenyldiol 207.
 — — methylal 107.
 Phenyl-acet-aldehyd 52.
 — — egoninmethyl ester 868.
 — acetonylphenylsulfid 128.
 — acet tropeïn 787.
 — acetyl-aceton 273.
 — — — guanidin 273.
 — — — aminoacetophenon 124.
 — äthanoylcyclohexan 167.
 — akrylaldoxim 62.
 — aminonaphtylmethanon-aminophenyl 254.
 — anilinschwarz 676.
 — anisylmethylenechloranilin 194.
 — azoxazol 131.
 — benzophenon 257.
 — benzoyl-azomethylen 287.
 — — diketohydrinden 322.
 — — hydrazimethylen 287.
 — benzylketon 217.
 — bornylurethan 471.
 — brom-akroleïn 59.
 — — diketohydrinden 302.
 — carbamidsäureisobornylester 473.
 — chinondiimid 330.
 — chlor-akroleïn 59.
 — — diketohydrinden 302.
 — — propylenhydrindon 253.
 — cyclohexandion 279.
 — daphnetin 248.
 — dehydro-hexon 166.
 — — penton 147.
 — diacetyl 271.
 — diäthanoylheptandion 324.
 — dibenzoylmethan 306.
 — dibrom-propanondibrom-phenyl 229.
 — — propionaldehyd 54.
 — — thiänylketon 767.
 — dichlor-acetaldehyd 52.
 — — propionaldehyd 54.
 — dihydro-anthrenon 260.
 — — resorcïn 279.
 — diketohydrinden 302.
 — diol-methanonmethoxyphenyl-sulfonsäure 212.
 — — pentadiänonphenyl 251.
 — diphenylsulfonmethan 10.
 — dithiänyl 769.
 — — disulfonsäure 769.
 Phenylen-chloroxyacetylenketon 169.
 — diakrylmethylketon 280.
 — dibromacetylenketon 168.
 — dichloracetylenketon 167.
 — diphenylketon 304, 305.
 — tetrachloräthylenketon 158.
 — trichloräthylenketon 158.
 Phenyl-furazan 131.
 — furomethan 694.
 — furylaminophenylakrylsäurenitritthioharnstoff 713

- Phenyl-glykolytrophein 788.
 — glyoxal 91.
 — — benzoïn 316.
 — glyoxim 131.
 — — hyperoxyd 131.
 — hexylketon 156.
 — hydrindenketon 249.
 — hydrindon 248.
 — indandion 302.
 — indanon 248.
 — isoxazol 95.
 — ketopenten 272.
 — kresolketonmethyläther 212.
 — menthylurethan 467.
 — mesitylketon 237.
 — methoylindandion 303.
 — milchsäurealdehyd 89.
 — naphtochinon 459.
 — — oxychinonimid 460.
 — naphtophenanthrazonium-hydrat 445.
 — naphtylchinhydron 460.
 — naphtylenketonoxyd 256.
 — naphtyl-keton 254, 255.
 — — pinakolin 267.
 — nitrotolylketon 214.
 Phenylol-äthanonphenyl 226.
 — äthylonal 106.
 — dibrompropanonphenyl 228.
 — propenonphenyl 247.
 — propinonphenyl 250.
 Phenyl-oxanthranol 260.
 — oxynaphtylketon 254.
 — pentadekylketon 157.
 — phenomethylindandion 309.
 — phenyldithioalduret 34.
 — phenylentolyldiketone 306.
 — terpinylurethan 483.
 — tetrose 108.
 — thiänyl-keton 766.
 — — methan 748.
 — thiophen 747, 748.
 — — disulfonsäure 748.
 — — tetrasulfonsäure 748.
 — tolyl-keton 211, 212, 213.
 — — ketoxim 211, 212, 213, 215.
 — — pinakolin 265, 266.
 — xylyl-keton 230, 231, 232, 233.
 — — pinakolin 266.
 Phillygenin 600.
 Phillyrin 600.
 Phlobaphen 589.
 Phloretin 230.
 Phloridzeïn 601.
 Phloridzin 600.
 — anilid 600.
 Phloro-glucide 566.
 — glucinechininsulfat 813.
 — glykoside 566.
 Phloron 363.
 Phloron des Methyltolylketons 264.
 Phrenosin 574.
 Phtal-aldehyd 92.
 — aldoxim 92.
 — benzopseudo-cumidid 237.
 — — cumidsäure 237.
 — benzoyltoluid 216.
 — imidopropiophenon 141.
 Phtalon des Aethenylaminothio-naphtols 278.
 — — — phenols 278.
 Phtalsäurementhylester 467.
 Phtalyl-benzoanilid 184.
 — diecgonin 870.
 — — dimethylester 870.
 — tropein 788.
 Phylläscitannin 685.
 Phyllo-cyanin 657.
 — porphyrin 658.
 — taonin 657, 658.
 — xanthin 657.
 Phymatorhusin 668.
 Physalin 641.
 Physcianin 642.
 Physciasäure 641.
 Physchylhydrone 642.
 Physciol 642.
 Physcion 641.
 Physconsäure 642.
 Physodin 642.
 Physostigmin 882.
 Phytolaccatoxin 642.
 Picechinon 463.
 Picein 601.
 Piceol 601.
 Picylenketon 264.
 Pikro-aconitin 773.
 — crocin 602.
 — lichenin 642.
 — podophyllinsäure 645.
 — pseudoaconitin 775.
 Pikrotin 643.
 Pikrotoxid 643.
 Pikro-toxin 642.
 — toxinin 643.
 — toxinsäure 644.
 Pikrylvanillin 102.
 Pilljanin 924.
 Pilo-carpin 548.
 — carpidin 925.
 — carpin 924.
 Pilocarpusöl 548.
 Pimentöl 549.
 Pinakon $C_{20}H_{30}O_2$ 505.
 Pinen 516.
 — dibromid 521.
 — hydrochlorid 520.
 — nitrobenzylamin 522.
 — nitrosyl-bromid 522.
 — — chlorid 522.
 Pinipikrin 601.
 Pinol 507.
 — bromhydromid 508.
 Pinol-dibromid 507.
 — glykol 508.
 — — äther 509.
 — hydrat 508.
 — — dibromid 508.
 — nitrol-amin 508.
 — — anilin 508.
 — — benzylamin 508.
 — — naphtylamin 508.
 — nitrosochlorid 508.
 Pinoresinol 563.
 Pinyalkohol 509.
 Piperidocaryophyllennitrolamin 528.
 Piperin 926.
 — säurealdehyd 107.
 Piperonal 102.
 — acetalamin 103.
 — anilid 103.
 — chlorid 102.
 — hydrocyanid 102.
 — oxim 104.
 — phenylmerkaptal 102.
 Piperonyl-phloroglucin-dime-thyläther 208.
 — — trimethyläther 208.
 Piperonylakrolein 107.
 Piperonylen-aceton 172.
 — acetophenon 251.
 Piperonyliden-acetonbromid 150.
 — aminobenzylalkohol 103.
 Piperonyloïn 227.
 Piperovatin 926.
 Piscidin 644.
 Piturin 926.
 Pleuricin 890.
 Podo-carpus-Harz 561.
 — phyllin 601.
 — phylloquercetin 645.
 — phyllotoxin 644.
 Polychroit 602.
 Polygonin 455.
 Polythio-furfural 725.
 — — salicylaldehydmethyl-äther 71.
 Pomeranzen-blüthenöl 544.
 — schalenöl 544.
 Populin 608.
 Porphyrin 777.
 Portugalöl 544.
 Primulacampfer 645.
 Propanoyl-indan 167.
 — naphten 175.
 Propenoylphen 158.
 Propheretin 602.
 Prophelein 602.
 Prophetin 602.
 Propionaminobenzophenon 182.
 Propiono-isocymon 156.
 — xylon 154.
 Propionyl-acetophenon 272.
 — aminoacetophenon 124.
 — anisol 141.

- Propionyl-benzoyl 269.
 — chinin 815.
 — codein 905.
 — diketohydrinden 316.
 — durol 156.
 — guanin 966.
 — hydrochinon 143.
 — indandion 316.
 — ostruthin 639.
 — phenetol 141.
 — phenol 141.
 Propio-phenon 140.
 — — phthalamidsäure 141.
 — thiënon 764.
 Propophenylmetanonphenyl
 235.
 Propyl-äthylphenylketon 155.
 — amarin 23.
 — benzophenon 235.
 — butylphen 156.
 — chinon 364.
 — chinonol 364.
 — cumarketon 166.
 — cymylketon 157.
 — desoxybenzoin 238.
 — dihydro-anthrenon 250.
 — — cumarketon 154.
 — dionphen 268.
 Propylenäthylphenylketat 140.
 Propyl-furyläther 697.
 — isoeymylketon 157.
 — naphtylketon 176.
 Propylon-diphenyläthanon 299.
 — methylphen 150.
 — phen 140, 143.
 — — diol 142, 144.
 — — — diäthyläther 143.
 — phenol 141.
 — phensulfonsäure 145.
 Propyl-oxanthranol 250.
 — oxynaphtylketon 176.
 — phenylketon 147.
 — theobromin 955.
 — thiënylglyoxylsäure 759.
 — thiophen 746.
 — — säure 757.
 — xylylketon 155.
 Protamin 926.
 Proto-chinamin 857.
 — cotoin 208.
 — — phenylhydrazon 209.
 — katechu-aldehyd 99.
 — — — methylenäther 102.
 — — phloroglucin 207.
 — physcihydron 642.
 — physcion 641.
 Protopin 806.
 Prune 677.
 Pseudo-aconin 775.
 — aconitin 775.
 — atropin 788.
 — cinchonin 847.
 — codein 906.
 — diphenylketon 242.
 Pseudo-homo-atropin 795.
 — — narcein 915.
 — — ionon 117.
 — isopyrin 888.
 — jervin 950.
 — methyltarkoninsäure 919.
 — morphin 910.
 — narcein 915.
 — nitropurpurin 434.
 — tropigenin 792.
 — tropin 795, 797.
 — xanthin 883, 953.
 Psychosin 574.
 Ptomaine 888.
 Ptero-carpin 672.
 — carpuskino 687.
 Ptychotisöl 549.
 Pulegiumöl 511.
 Pulegon 509.
 — amin 510.
 — — phenylthioharnstoff 510.
 — bisnitrosylsäure 510.
 — oxim 510.
 — — hydrat 510.
 — — semicarbazid 510.
 Punicin 670.
 Pupin 927.
 Purpureinaminopurpuroxanthin
 434.
 Purpurin 433.
 — amid 434.
 Purpuro-gallin 345.
 — xanthin 425.
 — — amid 426.
 Pyocyanin 670.
 Pyogenin 602.
 Pyosin 602.
 Pyren-chinon 461.
 — keton 242.
 Pyro-aconin 774.
 — aconitin 774.
 — gallochinon 345.
 — gallolecarbonaldehyd 107.
 — guajacin 645.
 — koman 111.
 — kresol 645.
 — — oxyd 646.
 — mucinornithursäure 698.
 — mykursäure 698.
 Pyron 111.
 Pyro-pseudoaconitin 776.
 — schleimsäure 697.
 — tartryleosin 299.
 — tartrylfluorescein 299.
 — tritarsäure 707.
 — xanthin 736.
 Quassiasäure 647.
 Quassid 647.
 Quassin 646.
 Quebrachamin 782.
 Quebrachogerbsäure 590.
 Quebrachin 782.
 Quebracho-Harz 561.
 Quendelöl 544, 549.
 Quercetagetin 647.
 Quercetin 603.
 — methyläther 604.
 Quercin 589, 647.
 — säure 589.
 Quercitrin 602.
 Querlaktin 589.
Rainfarrenöl-Terpen 533.
 Raphanol 647.
 Ratanhia-gerbsäure 590.
 — roth 590.
 Ratanhin 927.
 — sulfonsäure 927.
 Rautenöl 549.
 Reducin 666.
 Resacetein 136.
 Resacetophenon 135.
 — glykuronsäure 137.
 — schwefelsäure 137.
 Resinotannol 554.
 Resodiacetophenon 272.
 Resorcin-campher 487.
 — chininsulfat 813.
 — chinon 344.
 Resorcyaldehyd 97.
 — — oxim 98.
 — dialdehyd 108.
 Retenchinon 458.
 — imid 458.
 — oxim 458.
 Retenketon 249.
 Rhamnagin 604.
 Rhamnegin 615.
 Rhamnetin 604.
 — quercetin 604.
 Rheum-gerbsäure 591.
 — säure 591.
 Rhinacanthin 647.
 Rhinanthin 606.
 Rhodan-acetophenon 128.
 — acetothiënon 763.
 — äthylphenylketon 141.
 — benzylacetophenon 228.
 — diphenylpropanon 228.
 — glyko-brenzkatechin 138.
 — — pyrogallol 139.
 — methylnaphtylketon 174.
 Rhodeoretin 578.
 Rhodinal 506.
 Rhodinol 465.
 Rhodizon-amid 355.
 — säure 355.
 Rhoeadin 931.
 Rhoegenin 931.
 Ricinin 931.
 Robinin 606.
 Roccellinin 647.
 Römisch-Kümmelöl 547.
 Rosen-holzöl 544.
 — öl 549.

- Roseol 549.
 Rosmarinöl 549.
 Rottlerin 671.
 Ruberythrin säure 607.
 Rubiadin 449.
 — glykosid 607.
 Rubidin 672.
 Rubijervin 950.
 Rubrophlobaphen 689.
 Rufi-gallussäure 438.
 — morinsäure 208.
 Rufin 601.
 Rufiopin 437.
 Rumicin 453.
 Rutin 607.

S
 Sabadin 950.
 Sabadinin 950.
 Sadebaumöl 544.
 Säure $C_9H_{10}O_8$ 558.
 — $C_{10}H_5N_2O_8$ 944.
 — $C_{10}H_5ClSO_6$ 388.
 — $C_{10}H_{16}NO_2 + 3H_2O$ 934.
 — $C_{10}H_{17}N_3O_4$ 530.
 — $C_{13}H_{16}O_8$ 560.
 — $C_{14}H_9NSO_3 + H_2O$ 417.
 — $C_{15}H_{10}N_2O_2$ 36.
 — $C_{15}H_{11}NO_2$ 444.
 — $C_{16}H_{13}NO_4$ 282.
 — $C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O$ 948.
 — $C_{17}H_{11}NO_4$ 394.
 — $C_{17}H_{18}O_{10}$ 674.
 — $C_{19}H_{15}NO_4$ 839.
 — $C_{19}H_{16}O_{10}$ 673.
 — $C_{26}H_{24}O_{15}$ 674.
 — $C_{26}H_{32}O_9$ 560.
 — $C_{26}H_{42}O_5$ 638.
 — $C_{28}H_{50}O_{13}$ 595.
 — $C_{36}H_{68}S_6O_{42}$ 499.
 Saflorgelb 656.
 Safran-bitter 602.
 — farbstoff 602.
 — öl 544.
 Safren 549.
 Sagapenum 561.
 Salhydr-äthylanilid 73.
 — — äthyläther 73.
 — anilid 72.
 — — äthyläther 73.
 Sallhydro-naphtalid 73.
 — nitranilid 73.
 — toluid 73.
 Salicin 608.
 Salicylaläthylenanilin 73.
 Salicyl-aldehyd 66.
 — — methyläther 66.
 — — — hydrocyanid 75.
 — aldoxim 76.
 — — benzylätherbenzoat 77.
 — aldehydmethylamid 72.
 — diureid 74.
 — — äthyläther 74.
 — hydrazonbenzoësäure 76.

 Salicyl-imid 71.
 — — orcinäther 212.
 — — phenol 197.
 — — resorcin 200.
 — — äther 200.
 — säureampher 488.
 — tropein 787.
 Salmin 926.
 Salveiöl 549.
 Salylsäure 78.
 Salzsaures Camphen 534.
 Samandarin 931.
 Sandarak-Harze 561.
 — — olsäure 561.
 Sanguinarin 805.
 Santal 672.
 Santalal 549.
 Santalin 672.
 Santalol 549.
 Santalsäure 672.
 Santelöl 549.
 Saphorin 931.
 Sapogenin 610.
 Saponin 609.
 Saporetin 611.
 Sapatiu 611.
 Sapatiretin 611.
 Sarkin 967.
 Sassafrasöl 549.
 Saubohneconvin 952.
 Scammonium 561.
 Schellaek, flüssiger 559.
 Seillain 611.
 Seopolamin 796.
 Scopolin 611, 797.
 Scoparin 648.
 Serophularin 648.
 Sehpurpur 650.
 Selen-benzaldehyd 20.
 — — cyanacetophenon 129.
 Selenoxen 770.
 Senecionin 931.
 Senegin 609.
 Sepiasäure 669.
 Sequoia-Oel 550.
 Sesquiterpen 537.
 Shikimin 611.
 Shikimipikrin 648.
 Shikimol 547.
 Siarasinotannol 554.
 Sieburgit 565.
 Sinalbin 611.
 Sinapin 931.
 Smilacin 649.
 Siperin 798.
 Skimmen 550.
 Skimmetin 611.
 Skimmia-Oel 550.
 Skimmin 611.
 Sobrerol 508.
 Socotaloin 618.
 Solancin 612.
 Solanicin 613.
 Solanidin 612.

 Solanin 611.
 Spaniolitin 670.
 Spartein 932.
 Spergulin 649.
 Spermin 934.
 Spikaöl 550.
 Stachydrin 934.
 Staphisagrin 880.
 Stearoptin 545.
 — $C_{15}H_{24}O_2$ 549.
 Stinkasant 553.
 Stoffe, indifferente 616.
 Storax 561.
 Storesin 562.
 Strophanthin 649.
 Stryehnin 934.
 — acetylchlorid 939.
 — chloraceton 939.
 — disulfonsäure 942.
 — monohydrat 942.
 — oxyaceton 939.
 — säure 942.
 — sulfonsäure 941.
 Stryehmol 942.
 Sturin 927.
 Styryloxynaphthylketonäthyl-
 äther 258.
 Succinophenon 280.
 Succinyl-eocidin 906.
 — morphin 900.
 Sulfäthyl-acetophenon 139.
 — benzophenon 210.
 Sulfid $C_7H_{14}S$ 545.
 — $C_7H_{14}S_2$ 545.
 — $C_{11}H_{20}S_2$ 545.
 — $C_{14}H_6S$ 226.
 — $C_{14}H_8S_2$ 226.
 — $C_{14}H_{10}S$ 226.
 Sulfo-brenzschleimsäure 705.
 — brombrenzschleimsäure 706.
 — chlorbrenzschleimsäure 706.
 — dibrombrenzschleimsäure
 706.
 — dichlorbrenzschleimsäure
 706.
 — hydrochinon 329.
 — methylbrenzschleimsäure
 707.
 Sulfonfluorescein 200.
 Sylvan 692.
 — carbon-acetessigsäure 720.
 — — essigsäure 717.
 — essigsäure 709.
 Sylvestren 529, 531.
 — dihydrochlorid 531.
 — nitrobenzylamin 531.
 — nitrosylchlorid 531.
 Syringaaldehyd 107.

T
 Taigusäure 398.
 Tampicin 613.
 — säure 613.
 Tampikolsäure 613.

- Tanacetin 649.
 Tanacetone 511, 533.
 Tanacetumgerbsäure 591.
 Tanacetylalkohol 481.
 Tanginin 649.
 Tannenzapfenöl 544.
 Tannomelansäure 348.
 Tarkonin 918.
 Tarkonsäure 920.
 Tarnin 921.
 Tartryltetracodein 906.
 Taxin 948.
 Tectochrysin 628.
 Telaescin 613.
 Templinöl 544.
 Terebenten 516.
 Tere-campnen 534.
 — cuminaldehyd 57.
 Terephthalaloxim 93.
 Terephthalophenon 305.
 Terephthalsäurealdehyd 92.
 Terpenoldibromid 481.
 Tertiärbutyl-benzophenon 238.
 — salicylaldehyd 91.
 Teropiammon 916.
 Terpadien 526, 531, 532.
 Terpan 474.
 Terpanol 465.
 Terpen-dichlorid 527.
 — dioxyhydrat 520.
 Terpene 515.
 Terpeneol 482, 483.
 Terpen-hydrat 482.
 — hydro-bromid 521.
 — — chlorid 520.
 — — jodid 521.
 — hypochlorit 521.
 Terpenol 481.
 Terpenon 511.
 Terpentin 562.
 — öl 516.
 Terpilen 527, 532, 533.
 Terpileno 482
 Terpin 520.
 — acetat 520.
 Terpinen 531.
 — nitrol-äthylamin 532.
 — — amin 532.
 — — benzylamin 532.
 — — diäthylamin 532.
 — — dimethylamin 532.
 — — isoamylamin 532.
 — — methylamin 532.
 — nitrosat 532.
 Terpeneol 472.
 — formiat 483.
 — nitrolanilid 482.
 — nitrosochlorid 482.
 Terpinhydrat 519.
 Terpinolen 532.
 Terpinylen 533.
 Tetanin 889.
 Tetracetyl-aconin 774.
 — benzoylaconin 774.
 Tetracetyl-brasilin 653.
 — brombrasilin 653.
 — chlorsalicin 609.
 — coniferin 577.
 — dibrombrasilin 655.
 — dibrombrasilin 654.
 — glykovanillinsäure 578.
 — helicin 68.
 — helicientoluid 69.
 — phloretin 230.
 — pseudomorphin 911.
 — salicin 608.
 — saponin 610.
 — tetrabrombrasilin 654.
 — trioxanthranol 244.
 Teträthyl-äthersalicin 608.
 — diaminobenzophenon 186.
 Tetramino-chryszazin 429.
 — pyrokresoloxyl 646.
 Tetra-benzoyl-helicin 69.
 — — helicientoluid 69.
 — — japaconin 776.
 — — salicin 609.
 — benzyltrimethylentrisulfon 229.
 — brom-alizarin 423.
 — — anthra-chinon 409.
 — — — flavinsäure 430.
 — — azophenin 342.
 — — benzalazin 38.
 — — brasilin 654.
 — — chinhydrone 345.
 — — chinon 337.
 — — curcumin 660.
 — — dehydroeichenrinden-gerbsäure 588.
 — — dibenzylketon 229.
 — — dinitroanthrachinon 413.
 — — dioxybenzophenon 198, 199.
 — — diphenylfuran 695.
 — — dithienyl 751.
 — — furan 691.
 — — hemlockgerbsäure 684.
 — — hydrindon 159.
 — — isoanthraflavinsäure 431.
 — — methylphenylthiophen 748.
 — — morin 683.
 — — — methyläther 683.
 — — myricetin 606.
 — — naphthochinon 374, 391.
 — — phenolphthalidein 261.
 — — phloretin 230.
 — — purpurogallin 346.
 — — pyrotartrylfluorescein 299.
 — — pyrotitritarsäure 708.
 — — tetra-iminoazoanthracen 412.
 — — — methyl-diamino-benzophenon 186.
 — — thionessal 750.
 — — thiophen 740.
 Tetra-brom-thiophen 769.
 — — tropinon 791.
 — — butyrylsaponin 610.
 — — chlor-acetophenon 120.
 — — — alizarin 422.
 — — anthrachinon 408.
 — — — disulfonsäure 416.
 — — azophenin 342.
 — — bilirubin 662.
 — — carotin 626.
 — — chinhydrone 345.
 — — chinon 335.
 — — cyclohexadienon 111.
 — — dibromdithienyl 752.
 — — dihydronaphthenon 171.
 — — diketohydronaphthalin 276, 277.
 — — — dioxynaphthochinon 387.
 — — — dithienyl 751.
 — — hydrindon 158.
 — — hydrocarotin 626.
 — — keto-dihydrobenzol 111.
 — — — naphthalin 171.
 — — — tetrahydronaphthalin 165.
 — — naphthazarin 387.
 — — naphtho-chinon 373.
 — — — dichinon 387.
 — — tetra-hydronaphthenon 165.
 — — — ketotetrahydronaphthalin 387.
 — — — oxychinhydrone 352.
 — — thionessal 750.
 — — thiophen 739.
 — — toluchinon 358.
 — — codein 906.
 — — hydro-benzaldehyd 1.
 — — — carveol 468.
 — — — carvotanacetone 468.
 — — — carvon 484.
 — — — bisnitrosylsäure 503.
 — — chinidin 826.
 — — chinin 816.
 — — cinchonidin 853.
 — — cinchonin 836.
 — — diphenylfuran 694.
 — — harmin 886.
 — — iso-campher 468.
 — — — lepiden 696.
 — — methylphenylfuran 272.
 — — naphthendiolen 165.
 — — naphthendion 276.
 — — naphthenon 164.
 — — naphthen-triolmethyläther 165.
 — — — trion 314.
 — — naphthochinon 369.
 — — sesquiterpen 539.
 — — thiophen-carbonsäure 756.
 — — — dicarbonsäure 760.
 — — menthylsilikat 466.

- Tetra-methophenylmethanon-phenyl 238.
 — methoxy-tetraphenylthio-phen 751.
 — — thionessal 751.
 — methyl-äthanoylphen 155, 156.
 — — ätherdehydrohämatoxylin 664.
 — — chinon 369.
 — — diamino-benzophenon 185.
 — — — chinon 339.
 — — — diphenylthiényl-methan 749.
 — — — thiobenzophenon 191.
 — — — dixanthylen 232.
 — methylenphenylketon 166.
 — methyl-propanoylphen 156.
 — — thiophen 747.
 — — triaminobenzophenon 186.
 — morphin 900.
 — nitro-aminooxyanthrachinon 420, 428.
 — — anthra-chinon 617.
 — — — flavinsäure 430.
 — — — rufin 427.
 — — benzophenon 182.
 — — chrysazin 427.
 — — chrysochinon 463.
 — — chrysophansäure 452.
 — — diaminobenzophenon 185.
 — — dimethyldiaminobenzophenon 185.
 — — hydrocinchonin 836.
 — — isoantraflavinsäure 431.
 — — pyrokresoloxyd 646.
 — — thionessal 750.
 — — oxy-anthrachinon 436.
 — — benzophenon 204.
 — — chinon 355.
 — — — anilid 355.
 — — flavonol 603.
 — — strychnin 941.
 — — tetraphenylthiophen 751.
 — — thionessal 751.
 — phenol 690.
 — phenyl-äthylendioxyd 197.
 — — butandion 309.
 — — crotolaktin 312.
 — — furan 695.
 — — glykosin 286.
 — — pyrrholidin 311.
 — — pyrrholon 311.
 — — thiophen 750.
 — — uvinon 737.
 — — terpen 540.
 Tetrol 690.
 Tetronerythrin 673.
 Teucin 613.
 Teufelsdreck 553.
 Thaliectrin 948.
 Thebaicin 910.
 Thebain 909.
 — äthyljodid 910.
 — methyljodid 909.
 Thebenin 910.
 Thebenol 910.
 Thein 957.
 Thenoylbrenztraubensäure 760.
 Theo-bromin 954.
 — phyllin 956.
 Theveresin 613.
 Thevetin 613.
 Thiänäthylamin 745.
 Thiänel 753.
 Thiänon 766.
 Thiänyl-akrylsäure 757.
 — alkohol 753.
 — chlorid 744.
 — disulfid 753.
 — essigsäure 756.
 — glykolsäure 757.
 — glyoxylsäure 757.
 — — oxim 758.
 — hexylketon 766.
 — isoxazolsäure 761.
 — ketoximcarbonsäure 758.
 — methylacetoxim 762.
 — sulfhydrat 753.
 Thio-acetophenon 129.
 — benzaldin 28.
 — benzophenon 191.
 — brenzschleimsäureamid 705.
 — campher 498.
 — carbamidophenanthrol 442.
 — carbonyldeoxybenzoïn 221.
 — lepiden 750.
 — naphthen 768.
 Thionessal 750.
 Thiophen 738.
 — aldehyd 761.
 — carbonsäure 753.
 — dicarbonsäure 759.
 — disulfonsäure 742.
 — grün 753.
 — iminoäthyläther 754.
 Thio-phenin 741.
 — phenolchinon 344.
 Thiophen-oximinoäthyläther 754.
 — phenylcarbamid 754, 755.
 — säure 753.
 — sulfinsäure 741.
 — sulfonsäure 741.
 — tetramethylsäure 761.
 — tricarbonsäure 761.
 Thio-phenursäure 754.
 — pliten 769.
 — tenol 753.
 — tolen 744.
 — tolen-säure 756.
 — — sulfonsäure 744.
 — xanthon 197.
 Thioxen 745, 746.
 — carbonsäure 757.
 Thuja-menthon 484.
 Thuja-Oel 550.
 Thujetin 614.
 — säure 614.
 Thujigenin 614.
 Thujin 614.
 Thujon 511, 533.
 — oxim 511.
 Thujylalkohol 481.
 Thymian-Oel 550.
 Thymo-chinhydrin 366.
 — chinon 364.
 — — chlorimid 366.
 — — dimethylanilimid 365.
 — — dioxim 366.
 — — hydrochinonhemiacetal 365.
 — — dialdehyd 107.
 Thymotinaldehyd 90.
 Tolalylsulfür 226.
 Tolan-harnstoff 285.
 — sulfid 226.
 — thioharnstoff 285.
 — ureïn 223.
 Tolen 544.
 Tolil 299.
 — benzil 284.
 — — dioxim 299.
 Tolubalsam-Harze 564.
 Tolin-chinhydrin 356.
 — chinon 356.
 — — chlorimid 357.
 — — dimethylanilimid 357.
 — — dioxim 360.
 — — ditolyimid 357.
 Toluidino-diphenylpropanon 228.
 — kaffein 960.
 — oxynaphtochinon 385.
 Toluidinschwarz 676.
 Toluido-benzoylnaphtochinon 255.
 — chlornaphtochinon 377, 378.
 — naphtochinon 376, 393.
 — — toluid 394.
 — oxythymochinon 369.
 — pentachlorindenon 169.
 — toluchinon 360.
 Tolunitranilsäure 361.
 Tolnoïn 235.
 Toluolchinin 812.
 Tolulyl-carvoxim 114.
 — formoxim 146.
 — säurealdehyd 52, 53.
 — thiophen 767.
 Tolyl-aceton 150.
 — anilindiketohydrinden 303.
 — benzoyldiketohydrinden 322.
 — bromdiketohydrinden 303.
 — carbamidsaures Menthyl 467.
 — carbonimido-anisaldoxim 77.
 — — nitrobenzaldoxim 48, 49, 50.
 — chinin 815.

- Toyl-chlordiketohydrinden 303.
 — diketohydrinden 303.
 — formoin 320.
 — glyoxal 95.
 — heptadekylketon 157.
 — hexylketon 156.
 — ketonaldehyd 95.
 — pentadekylketon 157.
 — xylylketon 237.
 Tormentill-gerbstoff 688.
 — roth 688.
 Triacetyl-aconitin 773.
 — benzol 315.
 — brasilin 653.
 — bulbocapnin 877.
 — chitenin 820.
 — dibrombrasilin 655.
 — phlobaphen 588.
 — phloridzin 600.
 — pyroaconitin 774.
 — tribromrhamnetin 605.
 Tri-äthylcyclohexantrion 315.
 — äthylidencinchonin 834.
 — äthyl-mauvanilin 678.
 — — phloroglucin 315.
 — amino-chinon 343.
 — — phenyltolylketon 215.
 — aniläskulin 567.
 — benzal-ident 9.
 — — talit 9.
 — benzoyl-benzol 322.
 — — coniferin 577.
 — — mesitylen 322.
 — — methan 321.
 — — phlobaphen 588.
 — — phloridzin 600.
 — — propan 322.
 — — rhamnetin 604.
 — benzyliden-mannit 9.
 — — tetraureid 33.
 — brom-äskuletin 568.
 — — äthylthiophen 745.
 — — aloin 617.
 — — aminoacetophenon 128.
 — — anthrachinon 409.
 — — bilirubin 662.
 — — brasilin 655.
 — — — bromid 654.
 — — — tribromid 655.
 — — brasilin 654.
 — — brenzscheimsäure 704.
 — — brucin 947.
 — — camphen 535.
 — — campher 491.
 — — chinon 337.
 — — codein 903.
 — — dibenzylketon 229.
 — — dioxyxanthon 204.
 — — echitein 630.
 — — flavopurpurin 435.
 — — fraxinusgerbsäure 682.
 — — furan 691.
 — — hydrocarotin 626.
 Tri-brom-hydro-cotarnin 917.
 — — — salicylamid 72.
 — — — indenonoxim 168.
 — — — methylthiophen 744.
 — — — nitrothiophen 741.
 — — — ostruthin 639.
 — — — oxydimethylisocumaril-säure 733.
 — — — phenolechinin 812.
 — — — phenyldithiänyl 769.
 — — — pyrenchinon 462.
 — — — pyroguajacin 645.
 — — — quassid 647.
 — — — quercetinpentacetat 605.
 — — — rhamnetin 605.
 — — — terpan 528.
 — — — thionessal 750.
 — — — thiophen 740.
 — — — — sulfonsäure 743.
 — — — thiotolen 744.
 — — — thioxen 746.
 — — — thujon 511.
 — — — toluchinon 358.
 — — — trithiänyl 769.
 — — — xanthon 196.
 — camphonitrophenol 494.
 — chinoyl 356.
 — chlor-acetophenon 120.
 — — acetylaminoacetophenon 124.
 — — äthyliden-acetophenon 163.
 — — — — dibromid 147.
 — — — aloin 617.
 — — — anilinochinon 339.
 — — — anthrachinon 408.
 — — — azophenin 342.
 — — — benzaldehyd 14.
 — — — bilirubin 662.
 — — — brenzscheimsäure 701.
 — — — bromchinon 338.
 — — — bromfuran 691.
 — — — butylidenacetophenon 166.
 — — — campher 489.
 — — — chinon 334.
 — — — — chlorimid 335.
 — — — — dimethylanilenimid 335.
 — — — cyclohexadiänonthiol 112.
 — — — dibrompropylphenylketon 147.
 — — — dihydronaphtenon 170.
 — — — diketohydronaphtalin 276.
 — — — dithiänyl 751.
 — — — hydrindon 158.
 — — — hydrosalicylamid 72.
 — — — ketonaphtalin 170, 171.
 — — — limettin 636.
 — — — naphtochinon 373.
 — — — nitrothiophen 741.
 — — — oxybenzomethylfuran-carbonsäure 731.
 Tri-chlor-oxy-chinon 347.
 — — — dimethylisocumaril-säure 732.
 — — — naphtochinon 383.
 — — — toliden 296.
 — — — pyrokresol 646.
 — — — salicin 609.
 — — — strychnin 940.
 — — — thiophen 739.
 — — — sulfonsäure 743.
 — — — toluchinon 357.
 — — — tribromdithiänyl 752.
 — — — trioxyketodihydrobenzol 112.
 — — — cinnamaltetraureid 61.
 — — — codein 906.
 — — — isonitrosohydrinden 275.
 — — — methophenylmethanonphenyl 236.
 Trimethyl-äthanoylphen 154.
 — ätherdehydrobrasilin 655.
 — aminobenzophenonjodid 183.
 — anthrachinon 457, 458.
 — anthra-chinontriol 457.
 — — gallol 457.
 — — benzaldehyd 57.
 — — benzodifurandimethylsäure 736.
 — — benzoylpseudocumidinijodid 236.
 — — chinon 364.
 — — colchicinsäure 874.
 — — colchidimethinsäure 874.
 — — cyclohexenbutenylon 116, 117.
 — — diacetylphen 274.
 — — diaminobenzophenon 185.
 — — hydrastylammoniumjodid 105.
 — — oxybenzaldehyd 90.
 — — phenmethylal 57.
 — — phenolmethylal 90.
 — — tetrahydro-naphtendiol 167.
 — — — naphtenon 167.
 — — thiophen 747.
 — — — carbonsäure 757.
 — — tribenzyltrimethylentrisulfon 144.
 — — trixylyltrimethylentrisulfon 150.
 — — xanthin 957.
 Trimorphin 900.
 Trinitro-acetophenin 130.
 — — amarin 23.
 — — athamantin 620.
 — — benzoyl-mesitylen 237.
 — — — pseudocumol 236.
 — — benzylidenhydrocyanos-anilin 16.
 — — euxanthon 206.
 — — gentisin 210.
 — — hydrobenzamid 21.
 — — lophin 27.
 — — phenyltolylketon 214.

- Trinitro-phenylxylylketon 231.
 — trioxybenzophenon 202.
 Trioxy-acetophenon 138.
 — anthrachinon 432, 433, 434,
 435, 436.
 — benzophenon 200, 202, 204.
 — chinon 354.
 — dehydroiren 167.
 — dibenzoylbenzol 305.
 — flavonol 583.
 — methyl-anthrachinon 449,
 453.
 — — methyläther 455.
 — — naphtochinon 661.
 — naphtochinon 387.
 — phenyl-oxynaphtylketon 256.
 — — tolylketon 212.
 — spartein 933.
 — toluchinon 362.
 — xanthon 209.
 Triphenyl-acetylcyclohexanon
 309.
 — äthanon 258.
 — äthanon 258.
 — äthylthiänylmethan 750.
 — bromäthanon 258.
 — butandion 306.
 — butendion 308.
 — carbamid-chinovit 575.
 — — quercetin 605.
 — chlorfuran 695.
 — cyclo-hexenolon 263.
 — — hexenon 263.
 — furan 695.
 — glyoxalin-disulfid 225.
 — — thiol 224.
 — imidazol 26.
 — mauvanilin 678.
 — methanmethylal 64.
 — methylthiänylmethan 750.
 — osotriazoncarbonsäure 288.
 — pentandion 307.
 — propanon 259.
 — propenon 261.
 — thiänylmethan 749.
 Tripropionylrharnetin 604.
 Trisoxybenzylidetriaminotri-
 methylentriamin 72.
 Tri-terpen 540.
 — thiänyl 769.
 — thio-acetophenon 129.
 — — anisaldehyd 83.
 — — benzaldehyd 18, 19.
 — — benzoylvannillin 104.
 — — benzylätheroxybenzalde-
 hyd 84.
 — — brombenzaldehyd 19.
 — — cuminaldehyd 55.
 — — dimethyläthergentisin-
 aldehyd 99.
 — — dinitroanisaldehyd 84.
 — — furfural 724.
 — — gentisinaldehyd 99.
 — — methyläthervanillin 102.
 Tri-thio-nitro-anisaldehyd 84.
 — — — cuminaldehyd 56.
 — — — oxybenzaldehyd 80, 83.
 — — — piperonal 103.
 — — — salicylaldehyd 71.
 — — — triisobutyläther 71.
 — — — trimethyläther 71.
 — — — toluylaldehyd 53.
 — — — vanillin 102.
 — — — zimmtaldehyd 60.
 — — — valerylen 539.
 Tropacocain 795.
 Tropanin 790.
 Tropidin 788.
 — — dibromid 789.
 — — hydrobromid 789.
 Tropigenin 792.
 Tropilen 1.
 Tropin 785, 786.
 — — jodid 789.
 Tropinon 791.
 — — hydrocyanid 791.
 Tropinsäure 793.
 Tropolin 792.
 Tropylpseudotropin 796.
 Truxillegonin 869.
 Truxillin 869.
 Truxon-anilid 170.
 — — chlorid 170.
 Tulucunin 649.
 Turmerinsäure 546.
 Turmerol 546.
 Turmerylechlorid 546.
 Turpethin 614.
 — — säure 614.
 Turpetholsäure 614.
 Typhotoxin 889.
 Ulexin 878.
 Umbellol 548.
 Urechitin 614.
 Urechitoxin 615.
 Uretropein 787.
 Urimidobenzoylacetone 270.
 Urnenharz 564.
 Uro-bilin 663.
 — — fusohämatin 666.
 — — hämatin 666.
 — — melanin 666.
 — — pittin 667.
 — — rosein 667.
 — — rubin 667.
 — — rubrohämatin 667.
 — — theobromin 666.
 Urson 649.
 Uvinon 709.
 Uvinsäure 707.
 Valdivin 615.
 Valerylacetophenon 274.
 Vanillidenaminobenzylalkohol
 101.
 Vanillin 100.
 Vanillin-äthyläther 101.
 — — aldoxim 104.
 — — dinitrophenyläther 101.
 — — methyläther 101.
 — — oxessigsäure 104.
 Vanilloylphloroglucintrimethyl-
 äther 208.
 Vellosin 923.
 Ventilagin 455.
 Veratralbin 950.
 Veratrin 949.
 Veratrolin 949.
 Veratrylpseudoaconin 776.
 Verbindung $C_4H_8BrO_2$ 691.
 — $(C_4H_3Br_3S)_2$ 744.
 — $K_2C_6O_6$ 356.
 — $(CH_3O.C_6H_4.CHS)_x$ 80.
 — $(C_7H_5NO)_x$ 15.
 — $[C_7H_5(NO_2O)_4.PH_3]$ 15.
 — $2C_7H_5S.H_2S$ 19.
 — $C_7H_6Cl_2O_3$ 708.
 — $C_7H_6Cl_5NO$ 786.
 — $C_7H_7Cl_4NO$ 786.
 — $C_7H_7NO_5$ 110.
 — $C_7H_8O_3$ 605.
 — $C_8H_5NS_2O_2$ 739.
 — $C_8H_6N_2O_2$ 711.
 — $C_8H_{15}NCl_2O_2$ 789.
 — $C_9Br_2S_2O_2$ 740.
 — C_9H_6BrNO 380.
 — $C_9H_6SO_2$ 129.
 — C_9H_6O 655.
 — $C_9H_6O_4.2HBr$ 656.
 — $C_9H_8N_2O_2$ 290.
 — C_9H_9NO 28.
 — $C_9H_9N_3O_5$ 144.
 — $C_9H_{10}ClN_2S_2$ 35.
 — $C_{10}H_6Br_3NO_3$ 379.
 — $C_{10}H_6Br_2NO$ 142.
 — $C_{10}H_3ClBrNO_3$ 122.
 — $C_{10}H_{11}NO$ 141.
 — $C_{10}H_{11}NO_2$ 622.
 — $C_{10}H_{12}Cl_2O$ 90.
 — $C_{10}H_{12}Br_2O$ 90.
 — $C_{10}H_{12}Br_2O_2$ 491.
 — $C_{10}H_{12}J_2O_3$ 625.
 — $C_{10}H_{12}.O.2CrO_2Cl_2$ 147.
 — $C_{10}H_{18}BrO_2$ 490.
 — $C_{10}H_{18}NO_4$ 717.
 — $C_{10}H_{14}O$ 602.
 — $C_{10}H_{14}O_3$ 625.
 — $C_{10}H_{15}N_2SO_4.K$ 496.
 — $C_{10}H_{15}Br_2O$ 505.
 — $C_{10}H_{17}N_3O_8$ 717.
 — $C_{10}H_{18}O$ 546.
 — $C_{10}H_{18}BrNO$ 481.
 — $C_{10}H_{18}N_2O_2$ 113.
 — $C_{10}H_{19}Br_2NO$ 481.
 — $C_{10}H_{20}O_2$ 558.
 — $C_{11}H_8ClNO_2$ 390.
 — $C_{11}H_8O_4$ 661.
 — $C_{11}H_8O_6$ 661.
 — $C_{11}H_9NO$ 723.
 — $C_{11}H_{10}O$ 272.

Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O$ 886.

- $C_{11}H_{10}N_2O_4$ 723.
- $C_{11}H_{10}ClNO_6$ 392.
- $C_{11}H_{14}N_2O_3$ 623.
- $C_{11}H_{15}BrO_3$ 512.
- $C_{11}H_{16}O$ 556.
- $C_{11}H_9O_4$ 616.
- $C_{11}H_{21}NO_4$ 862.
- $C_{12}H_9ClO_4$ 276.
- $C_{12}H_{11}NO$ 175.
- $C_{12}H_{12}O_2$ 645.
- $C_{12}H_{14}O_5$ 67.
- $C_{12}H_{15}NO_2$ 492.
- $C_{12}H_{17}BrO_3$ 512.
- $C_{12}H_{24}S$ 565.
- $C_{13}H_8O_2$ 197.
- $C_{13}H_8N_4O_4$ 30.
- $C_{13}H_8O_5$ 728.
- $C_{13}H_8O_6$ 580.
- $C_{13}H_8BrNO$ 712.
- $C_{13}H_{10}O_4$ 210.
- $C_{13}H_{11}NO_3$ 346.
- $C_{13}H_{12}O_4$ 671.
- $C_{13}H_{12}O_5$ 605.
- $C_{13}H_{12}N_2O_3$ 29.
- $C_{13}H_{14}O_6$ 82.
- $C_{13}H_{16}O_5$ 67.
- $C_{13}H_{20}O$ 556.
- $C_{14}H_5Cl_3S_2$ 226.
- $C_{14}H_6O_4$ 415.
- $C_{14}H_6Br_2S_2$ 226.
- $C_{14}H_6N_6O_6$ 414.
- $C_{14}H_6(NO_2)_2S_2$ 226.
- $C_{14}H_8N_2O_4$ 411.
- $C_{14}H_6N_7O_7$ 617.
- $C_{14}H_8N_4O_4$ 414.
- $C_{14}H_{10}O_3$ 78, 430.
- $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ 750.
- $C_{14}H_{10}O_7$ 439.
- $C_{14}H_{12}O_4$ 672.
- $C_{14}H_{12}O_5$ 208.
- $C_{14}H_{15}N_2O$ 17.
- $C_{14}H_{14}O_6$ 636.
- $C_{14}H_{17}NO_5 \cdot HCl$ 917.
- $C_{14}H_{18}O_4$ 560.
- $C_{15}H_9NO$ 444.
- $C_{15}H_{10}O_2$ 443.
- $C_{15}H_{10}O_4$ 425.
- $C_{15}H_{11}N_8O_2$ 298.
- $C_{15}H_{12}N_2O$ 285.
- $(C_{15}H_{13}Br_5O_3)_2HBr$ 402.
- $C_{15}H_{13}N_3$ 37.
- $C_{15}H_{14}N_2O_2$ 43.
- $C_{15}H_{16}N_8O_5$ 35.
- $C_{15}H_{20}O_2$ 167.
- $C_{15}H_{24}O$ 645.
- $C_{16}H_8O_8$ 454.
- $C_{16}H_{10}N_2O$ 330.
- $C_{16}H_{11}N_3O_2$ 323.
- $C_{16}H_{12}O_5(C_{16}H_{11}O_5 \cdot SO_4H)_2$ 655.
- $C_{16}H_{12}N_2O$ 282.
- $(C_{16}H_{12}O_6)_2 \cdot C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$ 666.

Verbindung $C_{16}H_{13}ClO_2$ 120.

- $C_{16}H_{18}N_3O_3$ 92.
- $C_{16}H_{14}O_2$ 443.
- $C_{16}H_{14}O_4$ 454.
- $C_{16}H_{14}N_2O$ 125.
- $C_{16}H_{14}N_2O_3$ 39.
- $C_{16}H_{15}N_3O_4$ 48.
- $C_{16}H_{16}BrNO_2$ 142.
- $C_{16}H_{16}N_2O_2$ 43.
- $C_{16}H_{20}O_3$ 556.
- $C_{17}H_{12}O_5$ 454.
- $C_{17}H_{12}N_2$ 445.
- $C_{17}H_{16}O_2$ 324.
- $C_{17}H_{16}N_2$ 273.
- $C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$ 901.
- $C_{17}H_{17}O_9$ 688.
- $C_{17}H_{18}N_2O$ 273.
- $C_{17}H_{19}NO_3$ 324.
- $C_{17}H_{20}N_2O$ 364.
- $C_{17}H_{32}N_2J_2$ 932.
- $C_{18}H_{14}O_2$ 325.
- $C_{18}H_{14}O_3$ 324.
- $C_{18}H_{14}N_2O_4$ 300, 346.
- $C_{18}H_{15}NO_2$ 95.
- $C_{18}H_{16}O$ 300.
- $C_{18}H_{16}O_4$ 324.
- $C_{18}H_{17}N_3O_3$ 95.
- $C_{18}H_{18}O_2$ 276.
- $C_{18}H_{19}NO_4$ 798.
- $C_{18}H_{20}O_3$ 550.
- $C_{18}H_{20}N_2O_2$ 837.
- $C_{18}H_{25}O_2$ 573.
- $C_{19}H_{12}OS$ 448.
- $C_{19}H_{12}O_4$ 244.
- $C_{19}H_{14}O$ 244.
- $C_{19}H_{18}BrNO_4$ 801.
- $C_{19}H_{22}N_4O$ 33.
- $C_{19}H_{24}N_2O_7$ 948.
- $C_{19}H_{24}N_6O_4$ 38.
- $C_{19}H_{28}O_3$ 573.
- $C_{20}H_{14}O_9$ 576.
- $C_{20}H_{16}O_4$ 317.
- $C_{20}H_{16}O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ 648.
- $C_{20}H_{16}N_2O_4$ 722.
- $C_{20}H_{17}ClN_2O_3$ 732.
- $C_{20}H_{18}N_2O_4$ 346.
- $C_{20}H_{19}NO_7$ 802.
- $C_{20}H_{22}O_6$ 9.
- $C_{20}H_{22}N_2O_3$ 295.
- $C_{20}H_{23}Br_2N_3O_4$ 142.
- + $C_{20}H_{30}O$ 549.
- $C_{20}H_{30}O_2$ 559.
- $C_{20}H_{80}S$ 565.
- $C_{21}H_{14}O_{10}$ 687.
- $C_{21}H_{16}O$ 313.
- $C_{21}H_{16}O_8$ 686.
- $C_{21}H_{17}ClN_3SO_3Na$ 677.
- $C_{21}H_{17}N_5O_4$ 48.
- $C_{21}H_{18}N_2O_2$ 44.
- $C_{21}H_{20}O_8$ 687.
- $C_{21}H_{20}O_{10}$ 686.
- $C_{21}H_{20}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$ 689.
- $C_{21}H_{22}N_2O$ 944.
- $C_{21}H_{24}N_2O$ 723.

Verbindung $C_{21}H_{25}N_3O_5$ 948.

- $C_{22}H_{16}N_2SO_4$ 388.
- $C_{22}H_{18}N_2O_4$ 75.
- $C_{22}H_{19}N_3O$ 92.
- $C_{22}H_{19}N_3SO_4$ 724.
- $C_{22}H_{20}BrNO$ 228.
- $C_{22}H_{25}O_{15}$ 583.
- $C_{23}H_{17}N_3O$ 17.
- $C_{23}H_{18}O_{10}$ 207.
- $C_{23}H_{20}O_5$ 230.
- $C_{23}H_{21}N_3O_3$ 75.
- $C_{23}H_{34}S$ 565.
- $C_{23}H_{26}N_2O_4$ 946.
- $C_{24}H_{12}N_2O$ 404.
- $C_{24}H_{18}N_2O_6$ 103.
- $C_{24}H_{20}O_2$ 52.
- $C_{24}H_{20}Br_2O_4$ 93.
- $C_{24}H_{28}S_3O_2$ 487.
- $C_{25}H_{30}N_6O_5$ 38.
- $C_{26}H_{14}O_{15}$ 208.
- $C_{26}H_{17}NO_2$ 445.
- $C_{26}H_{20}O_2$ 10.
- $C_{26}H_{20}O_4$ 10.
- $C_{26}H_{22}O_4$ 11.
- $C_{26}H_{22}O_6$ 582.
- $C_{26}H_{26}O_5$ 403.
- $C_{26}H_{32}O_{16}$ 682.
- $C_{26}H_{34}O_5$ 560.
- $C_{26}H_{36}N_8O_6$ 35.
- $C_{27}H_{12}O_3$ 371.
- $C_{27}H_{19}N_3O_7$ 343.
- $C_{27}H_{30}N_6O_4$ 38.
- $C_{28}H_{14}O_5$ 416.
- $C_{28}H_{14}O_6$ 415.
- $C_{28}H_{17}O_7$ 415.
- $C_{28}H_{17}N_3O_9$ 412.
- $C_{28}H_{18}N_4O_7$ 412.
- $C_{28}H_{30}S$ 751.
- $C_{28}H_{20}N_2$ 225.
- $C_{28}H_{21}N_3$ 21.
- $C_{28}H_{21}NO_3$ 295.
- $C_{28}H_{22}N_2O_3$ 295.
- $C_{28}H_{23}N_3$ 225.
- $C_{28}H_{27}N_3O_2$ 142.
- $C_{28}H_{40}O_7$ 651.
- $C_{28}H_{46}O$ 559.
- $C_{28}H_{54}O_2$ 671.
- $C_{29}H_{20}O_8$ 425.
- $C_{29}H_{26}N_2O_2$ 285.
- $C_{30}H_{26}N_2O_2$ 25.
- $C_{30}H_{27}N_6O_{15}$ 723.
- $C_{30}H_{28}N_2O_2$ 285.
- $C_{30}H_{43}Cl_8N_3O_{11}$ 494.
- $C_{30}H_{40}O$ 549.
- $C_{31}H_{28}O_4$ 283.
- $C_{32}H_{22}O_5$ 461.
- $C_{32}H_{42}S$ 565.
- $C_{32}H_{42}S_2$ 565.
- $C_{32}H_{45}S$ 565.
- $C_{33}H_{24}O$ 252.
- $C_{34}H_{22}O_3$ 447.
- $C_{34}H_{22}N_4O_4$ 394.
- $C_{34}H_{24}O_2$ 251.
- $C_{34}H_{26}N_4O_4$ 394.

Verbindung $C_{34}H_{41}N_2JO_5 \cdot 2HJ$
901.

- $C_{35}H_{24}N_4O$ 285.
 - $C_{35}H_{26}N_4O_3$ 74.
 - $C_{35}H_{58}S$ 565.
 - $C_{36}H_{26}O_{16}$ 597.
 - $C_{36}H_{28}O_8$ 226.
 - $C_{36}H_{54}S$ 565.
 - $C_{36}H_{56}S$ 565.
 - $C_{36}H_{58}S$ 565.
 - $C_{36}H_{58}O_{15}$ 573.
 - $C_{36}H_{62}O_7$ 555.
 - $C_{38}H_{62}O_{11}$ 575.
 - $C_{38}H_{64}O_8$ 633.
 - $C_{38}H_{66}S$ 565.
 - $C_{39}H_{76}S$ 565.
 - $C_{40}H_{68}S$ 565.
 - $C_{52}H_{42}O$ 265.
 - $C_{66}H_{47}N_8O_4$ 310.
 - $C_{68}H_{72}O_{27}$ 682.
- Verin 949.
Vernin 951.
Vicin 951.
Vincetoxin 615.
Vinyl-brucin 947.
— phenylketon 158.
— strychnin 938.
— xylylketon 166.
Violaquercitrin 615.

- Viscikauteshin 649.
- Viscin 649.
- Vitellosein 668.
- Vitin 649.
- Vogelfedernfarbstoff 661.

- W**achholderöl 544.
Weichselkirschenfarbstoff 615.
Weihrauch 560.
Wintergrünöl 547.
Woodoil 559.
Wrightin 875.
Wurmsamenöl 550.

- X**anthalin 923.
Xanthein 652.
Xanthin 652, 952.
Xanthokreatinin 882.
Xanthon 195.
Xantho-phyll 657.
— phyllidin 659.
— purpurin 425.
— rhamnin 615.
Xantorrhoeaharz 564.
Xantho-strychnol 941.
— xylen 544.
— xylin 650.

- Xyldenamin 53.
- Xylinokaffein 960.
- Xylinroth 679.
- Xylindein 674.
- Xylochinon 362, 363.
- dioxim 363.
- oxim 363.
- Xylostein 616.
- Xyloyl-formoin 320.
- formoxim 151.
- Xylylformoxim 152.
- Xylylidendiamin 93.
- Xylylpentadekylketon 157.

Ylang-Ylang-Oel 550.

- Z**immt-aldehyd 58.
— — anilid 61.
— — bromphenylmerkaptal 59.
— — diaminbenzylsulfid 61.
— — dithioglykolsäure 59.
— — phenylmerkaptal 59.
— — thioglykolsäure 59.
— — aldoxim 62.
— öl 58, 550.
— säure-phenylketon 246.
— — thiänylketon 768.

Berichtigungen zu Band I.

Seite	266	Zeile	12	v. o. statt: 16, 1582	lies: B. 16, 1582.
„	841	„	17	v. o. statt: $C_6H_3ClO_7$	lies: $C_6H_7ClO_7$.
„	854	„	12	v. u. statt: $C_6H_{12}N_2O_6$	lies: $C_6H_{12}N_2O_6$.
„	1147	„	16	v. u. statt: KORFF	lies: KOREFF.
„	1258	„	17	v. o. statt: $C_8H_{16}N_4O_2$	lies: $C_8H_{18}N_4O_4$.
„	1370	„	10	v. o. statt: 304	lies: 364.
„	1456	„	14	v. u. statt: Verbindung	lies: Cyanmethazonsäure; die (falsche) rationelle Formel ist zu ersetzen durch: $CN.C_3H_2(NO_2)NO$.
„	1550	„	12	v. u. statt: —propansäure	lies: —propanmethylsäure.
„	1557	Spalte	III,	ist einzuschalten: Epichlorhydrin	306.
„	1563	„	III,	statt: Jodstearidensäure 491	lies: —527 und statt: Jodstearinsäure 527 lies: —491.
„	1569	„	I,	Zeile 1 v. u. ist zu streichen.	
„	1571	„	I,	Zeile 10—11 v. u. ist einzuschalten: Ortho-Kohlensäureäther	316.
„	1578	„	I,	zwischen Zeile 19 u. 20 v. o. ist einzuschalten: Terakonsäure	719.

Berichtigungen zu Band II.

Seite	33	Zeile	10	v. o. statt: 1,4,2-Dimethyläthylbenzol	lies: 1,2-4-Dimethyläthylbenzol.
„	66	„	14	v. u. statt: 2-Bromäthyltoluol	lies: Brom-2-Aethyltoluol.
„	76	„	20	v. o. statt: $C_8H_6J_4$	lies: $C_8H_6J_4$.
„	86	„	27	v. o. statt: $C_6H_4Br(NO_2)$	lies: $C_6H_4Br(NO_2)$.
„	91	„	12—13	v. u. statt: Quant. Bestimm. des o-Nitrotoluols	(durch . . . lies: Quant. Bestimm. des p-Nitrotoluols im o-Nitrotoluol (durch . . .
„	209	„	25	v. o. statt: $C_{10}H_7Cl_2NSO$	lies: $C_{10}H_7Cl_2NSO_2$.
„	253	„	15	v. u. statt: JOPP, . .	lies: JAPP.
„	280	„	10	v. u. nach: 1905).	ist einzuschalten: vgl. WEGSCHEIDER, B. 23, 3200.
„	295	„	13	v. u. ist einzuschalten: Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von $AlCl_3$ und Halogenalkylen auf Naphtalin	(WEGSCHEIDER, B. 23, 3200).
„	357	„	11	v. o. statt: $C_{18}H_{19}Br_6PO$	lies: $C_{18}H_{19}Br_6N_3PO$.
„	370	„	8	v. u. statt: $C_{24}H_{41}NO_2$	lies: $C_{24}H_{41}NO$.
„	400	„	7—8	v. u. ist zu streichen; vgl. S. 401	Zeile 14—15 v. o.
„	564	„	25	v. o. statt: 143°	lies: 243°.
„	564	„	22	v. u. statt: $C_{11}H_{17}NO$	lies: $C_{12}H_{17}NO$.
„	568	„	9	v. o. ist einzuschalten: CLEVE, B. 20, 1099.	
„	636	„	8	v. o. statt: $C_{13}H_{12}NO_2$	lies: $C_{13}H_{12}N_2O_2$.
„	687	„	30	v. u. Man berücksichtige die Berichtigung auf 2202.	
„	712	„	13	v. o. statt: $C_{16}H_{16}N_3SO$	lies: $C_{16}H_{19}N_3SO$.
„	719	„	5—7	v. o. gehört auf S. 718	Z. 4—5 v. u.
„	719	„	23—24	v. u. ist zu streichen; vgl. S. 1177	Z. 24—25 v. u.
„	723	„	6	v. o. statt: $C_8H_{10}N_2O$	lies: $C_8H_{12}N_2O$.
„	784	„	18	v. o. statt: $(CH_3)_2C(SO_2.C_2H_5)_2$	lies: $(CH_3)_2C(SO_2.C_6H_5)_2$.
„	872	„	27	u. 32 v. o., S. 873	Z. 23 v. o. statt: . . . naphthsulfon lies überall: — naphth sulfon.
„	873	„	18	v. o. statt: Naphtosulfonsulfonsäure	lies: Naphtsulfonsulfonsäure.
„	885	„	5—7	v. o. der Satz: Der Methyläther zerfällt, . . .	SCHMID, B. 18, 572) gehört auf S. 881

Seite	890	Zeile	9 v. o. statt: vgl. <i>B.</i> 21, . . lies: vgl. WITT, <i>B.</i> 21, . . .
„	890	„	9—10 v. o. statt: (<i>A.</i> , <i>B.</i> 20, 1427; 21, . . lies; WITT, <i>B.</i> 21,
„	907	„	7 v. u. statt: 698 lies: 648.
„	910	„	6 v. o. statt: 130° lies: 30°.
„	910	„	6 v. o. statt: 130° lies: 30°.
„	910	„	10 v. o. statt: 260° lies: 360°.
„	910	„	10 v. o. statt: 260° lies: 360°.
„	910	„	14 v. o. statt: 300° lies: 360°.
„	945	„	24—27 Beide Diacetate sind identisch.
„	976	„	5 v. u. und 14 v. u. statt: 22 lies: 21.
„	976	„	17 v. u. statt: 153° lies: 133°.
„	979	„	1 v. u. ist einzuschalten: Beim Kochen von Piperonylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (MARCUS, <i>B.</i> 24, 3657).
„	1017	„	2 v. u. statt: Tribromoxyhydrochinon lies: Tribromoxychinon.
„	1137	„	33 v. u. statt: <i>Bl.</i> 7, 100 lies: <i>Bl.</i> 7, 106.
„	1142	„	13 v. u. statt: 119° lies: 149°.
„	1145	„	27 v. u. statt: 77, 99 lies: 77, 91.
„	1156	„	5 v. o. statt: 95, 34 lies: 95, 341.
„	1158	„	3 v. o. statt: <i>B.</i> 6, . . lies: <i>B.</i> 7, . . .
„	1158	„	30 v. u. ist einzuschalten: ORNDORFF, WHITE, <i>Ph. Ch.</i> 12, 68.
„	1182	„	29 v. u. statt: <i>J.</i> 1876, 66 lies: 1877, 66.
„	1208	„	7 v. u. statt: 33, 281 lies: 33; 281 und statt: TERCHMANN lies: TRECHMANN.
„	1210	„	7 v. o. statt: <i>B.</i> 13, . . . lies: <i>R.</i> 13, . . .
„	1211	„	15—16 v. o. Der Satz: Aus Brombenzol, . . . KLASON, <i>J. pr.</i> [2] 35, 83) gehört auf S. 1215 Z. 15 v. u.
„	1212	„	2 v. u. statt: C_7H_5Cl lies: C_2H_6Cl .
„	1215	„	15 v. u. ist einzuschalten: Aus Cyanurchlorid, Brombenzol oder besser Jodbenzol (KRAFFT, <i>B.</i> 22, 1760) und Natrium (KLASON, <i>J. pr.</i> [2] 35, 83).
„	1217	„	11 v. o. statt: <i>A.</i> 115, 84 lies: <i>A.</i> 115, 183.
„	1220	„	1 v. o. ist zweimal (in der Formel) statt: $Cl \dots Cl_2$ zu setzen.
„	1222	„	7 v. o. statt: 1869, 100 lies: 1869, 109.
„	1222	„	16 v. u. statt: LANDOLC lies: LANDOLT.
„	1228	„	13—16 v. o. statt: $C_{14}H_8J_2O_7 = [C_6H_4(JO_2).CO]_2O$ lies: $C_{14}H_8J_2O_5 = [C_6H_4(JO).CO]_2$. Der Abschnitt Z. 13—16 gehört zu o-Jodosobenzoesäure auf S. 1226 Z. 15—16 v. u.
„	1235	„	7 v. u. statt: [2] lies: [3].
„	1242	„	15 v. o. (Amid) statt: 63° lies: 197—198°.
„	1291	„	22 v. u. statt: 138° lies: 128°.
„	1296	„	22 v. o. statt: BRACKETT lies: BRACKETT.
„	1296	„	27 v. u. statt: Neutralisiren lies: Kochen mit Alkalien.
„	1298	„	16 v. o. statt: GRÄBE lies: OFFERMANN.
„	1351	„	20 v. u. statt: <i>Am.</i> 40 . . lies: <i>Am.</i> 10.
„	1355	„	31 v. u. statt: $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).SO_3H$ lies: $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$.
„	1376	„	23 v. o. statt: GATTEMANN lies: GATTERMANN.
„	1300	„	29 v. u. nach: JANNASCH ist einzuschalten: WEHLER.
„	1392	„	30 v. u. statt: Phenyl- γ -Valeriansäure lies: γ -Brom- δ -Phenylvaleriansäure.
„	1397	„	10 v. u. statt: $C_{12}H_{18}N_2O_2$ lies: $C_{12}H_{14}N_2O_2$.
„	1437	„	9 v. u. statt: 2171 lies: 2172.
„	1453	„	22 v. o. statt: Naphtonitrisulfonsäure lies: Naphtonitrilsulfonsäure.
„	1539	„	28 v. u. statt: $AgO.C_6H_4.CO_2$ lies: $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2$.
„	1542	„	7 v. u. statt: 103, . . . lies: <i>A.</i> 103, . . .
„	1594	„	20 v. u. statt: <i>B.</i> 285, . . lies: <i>A.</i> 285,
„	1663	„	9 v. u. statt: <i>B.</i> 27, . . lies: <i>B.</i> 16, . . .
„	1666	„	2 v. o. statt: $(CH_3)_3C_6H_2$. . . lies: $(CH_3)_3C_6H_2$. . .
„	1676	„	13 v. u. statt: 254 lies: 1254.
„	1679	„	14 v. u. und S. 2145 Spalte II Z. 14 v. u. statt: Dimethylcumarinsäure lies: Dimethylcumarilsäure.
„	1696	„	2 v. u. statt: $\frac{1}{2}$ [2] 38, . . lies: [2] 28, . . .
„	1696	„	28 v. u. statt: 110° lies: 111°.
„	1715	„	12 v. u. statt: 160° lies: 116°.
„	1718	„	2 v. u. statt: 144° lies: 244°.
„	1721	„	17 v. u. statt: $C_{14}H_{10}O$ lies: $C_{17}H_{12}O$.
„	1741	„	19 v. u. statt: keine Färbung lies: eine Gelbfärbung (WEGSCHEIDER, <i>M.</i> 16, 125).
„	1742	„	9 v. o. statt: keine Färbung lies: eine Gelbfärbung (WEGSCHEIDER, <i>M.</i> 16, 100).

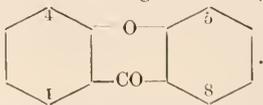
- Seite 1748 Zeile 29 v. u. statt: 229 lies: 224.
 „ 1792 „ 17 v. o. statt: 125 lies: 25.
 „ 1792 „ 24 v. u. statt: A. 163, .. lies: A. 164, ...
 „ 1801 „ 1 v. o. und S. 2157 Spalte III. Z. 22 v. u. statt: Kresoxäthylphtalamid lies: Kresoxäthylphtalimid.
 „ 1826 „ 28 v. o. statt: B. 20, .. lies: B. 21, ...
 „ 1852 „ 23 v. o. statt: B. 20, .. lies: B. 21, ...
 „ 1853 „ 20 v. u. zwischen: Ester liefert. — Kleine ... ist einzuschalten: Schmelzpt.: 335,5⁰. — Ca.C₁₀H₈O₄ + 3¹/₂H₂O.
 „ 1894 „ 12 v. u. statt: 2101 lies: 2103.
 „ 1906 „ 14 v. o. statt: C₁₉H₁₀O lies: C₁₇H₁₂O.
 „ 1906 „ 19 v. o. ist zu streichen.
 „ 1909 „ 2 v. o. statt: C₁₄H₁₀O lies: C₁₇H₁₂O.
 „ 1943 „ 18—19 v. o. statt: Triopianid lies: Opiansäureanhydrid.
 „ 1974 „ 18 v. u. statt: 97—98⁰ lies: 197—198⁰.
 „ 1981 „ 17 v. o. statt: Diphenyläthenondimethylsäure lies: Diphenylbutenondimethylsäure.
 „ 1985 „ 10, 15, 22 v. u. statt: ... diiminophthalin lies überall: ... diiminophenolphthalin.
 „ 1989 „ 17 v. o. ist in der Figur statt: $\overset{\frown}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$ zu setzen $\overset{\frown}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\frown}{\text{C}}$.
 „ 1994 „ 6 v. o. statt: Methyläther ... lies: 4-Methyläther ...
 „ 1994 „ 26 v. u. statt: 165—166⁰ lies: 160—161⁰.
 „ 1995 „ 26 v. o. nach: Gelbfärbung ist einzuschalten: und milchige Trübung.
 „ 1996 „ 16 v. o. ist einzuschalten: Schmelzpt.: 169⁰ (nicht kor.) (WEGSCHEIDER, M. 3, 351).
 „ 1997 „ 14 v. o. statt: 3-Methyläther ... lies: 4-Methyläther ...
 „ 2011 „ 21 v. o. statt: schmilzt oberhalb 300⁰ ... lies: schmilzt bei 345—350⁰ (PECHMANN, A. 264, 295).
 „ 2023 „ 10—13 v. o. ist zu streichen: vgl. Bd. III, S. 282 Z. 6—14 v. u.
 „ 2026 „ 1 v. o. statt: Desylmalonsäureester lies: Desylenmalonsäureester.
 „ 2059 „ 19 v. o. statt: C₂₀H₂₀O₇ lies: C₂₀H₂₂O₇. Diese Säure gehört auf S. 2055.
 „ 2082 „ 16 v. u. statt: 175,5⁰— lies: 177,5—178,5⁰.
 „ 2140 Spalte I ist einzuschalten: Dibiphenylenäthen 303.
 „ 2153 „ III, Zeile 21—22 v. o. ist einzuschalten: Hexahydroanthranilsäure 1127.
 „ 2153 „ III, „ 22 v. o. statt: 1125 lies: 1126.
 „ 2154 „ II. ist einzuschalten: Hydranisoïn 1118.
 „ 2163 „ III. statt: Naphtonitrilsulfonsäure 1853 lies: ... 1453.
 „ 2169 „ I. einschalten: Oxybenzoësäure 1523.
 „ 2169 „ II. ist einzuschalten: Oxyhydrocarbostyryl 1577.
 „ 2170 „ III, Zeile 17 v. u. statt: 664 lies: 662.
 „ 2188 „ I. statt: Tribromoxyhydrochinon lies: Tribromoxychinon.
 „ 2196 Zeile 25—27 v. o. gehört auf S. 2204.
 „ 2196 „ 14 v. o. statt: 840 lies: 841.
 „ 2196 „ 32 v. o. statt: 959 lies: 955.
 „ 2197 „ 7 v. o. statt: 17 v. u. lies: 17 v. o.
 „ 2197 „ 29 v. u. statt: 10 v. u. lies: 10 v. o.
 „ 2198 „ 4 v. o. statt: 1509 lies: 1569.
 „ 2198 „ 8 v. o. statt: 1 v. o. lies: 12 v. u.
 „ 2198 „ 17 v. o. statt: 1576 lies: 1578.
 „ 2199 „ 26 v. o. statt: ... Seite 63 Zeile 63 v. o. lies: ... Seite 63 Zeile 9 v. o.
 „ 2199 „ 26 v. o. statt: 63 v. o. lies: 9 v. o.
 „ 2199 „ 20 v. u. statt: C₉H₆J lies: C₉H₆J₄ muss es heißen: C₉H₆J₄ lies: C₈H₆J₄.
 „ 2200 „ 19 v. o. statt: 212 lies: 209.
 „ 2200 „ 9 v. u. statt: C₁₈H₁₂Br₆N₃O lies: C₁₈H₁₂Br₆N₃PO.
 „ 2201 „ 4 v. o. statt: 7—8 lies: 7—8 v. u.
 „ 2201 „ 12 v. o. statt: A. 289 lies: A. 239.
 „ 2202 „ 16 v. o. statt: 632 lies: 636.
 „ 2202 „ 32 v. u. statt: S. 691, ... lies: 687 ...
 „ 2202 „ 22 v. u. statt: 23—24 lies: 23—24 v. u.
 „ 2204 „ 26 v. u. statt: 977 lies: S. 979.
 „ 2204 „ 12 v. o. statt: C₆H₄O₈ lies: 648.
 „ 2204 „ 26 v. u. statt: 977 lies: 979.
 „ 2206 „ 18 v. o. und S. 1313 Z. 24 v. u. statt: C₁₇H₂₀N₂O₄ lies: C₁₉H₂₀N₂O₄.
 „ 2206 „ 29 v. o. statt: 1352 lies: 1351.

Seite	2206	Zeile	10 v. u. und	S. 1397 Z. 13 v. u. statt: $C_{12}H_{12}N_2O_2$ lies: $C_{12}H_{14}N_2O_2$.
„	2206	„	12 v. u. statt: Phenyl- γ -Brom- δ -Valeriansäure lies: γ -Brom- δ -Phenylvaleriansäure.	
„	2208	„	12 v. o. statt: 1662 lies: 1666, ..	

Berichtigungen zu Band III.

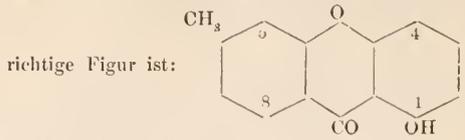
Seite	3	Zeile	11 v. u. statt: A. 75, .. lies: A. 70, ...
„	3	„	12 v. u. statt: 180 lies: 129.
„	4	„	15 v. o. statt: 654 lies: 354.
„	4	„	23—24 v. u. statt: ROUDAULT lies: BOUDAULT.
„	5	„	29 v. o. statt: Kali lies: Ammoniak.
„	5	„	31 v. o. statt: Benzylidenstadiphenyloxäthylamin lies: Benzylidendiphenyloxäthylamin.
„	7	„	10 v. u. statt: C_7H_8O lies: C_7H_6O .
„	8	„	11 v. o. statt: Benzylidendithiomethyläther lies: Benzylidendithiodimethyläther.
„	8	„	24 v. o. statt: Benzylidenisoamyläther lies: Benzylidendiisoamyläther.
„	11	„	1—4 v. u. sind zu streichen; vgl. Bd. II, S. 1416 Z. 12 v. u.
„	16	„	3 v. u. lies: o-Aminobenzaldehyd.
„	18	„	21—22 v. u. gehört auf S. 16 Z. 5 v. u.
„	18	„	20 v. o. statt: B. 19, 1520; 16, 366 lies: B. 19, 366; 18, 1520.
„	27	„	7 v. o. statt: J. pr. [2] 35 ... lies: J. pr. 35, ...
„	27	„	29 v. o. statt: Schütteln lies: Erwärmen.
„	27	„	27 v. u. statt: $C_{35}H_{29}N_2.OH + C_7H_6O_2$ lies: $C_{35}H_{29}N_2.C_7H_6O_2$.
„	27	„	26 v. u. statt: $C_{35}H_{39}N_2.OH + 2C_7H_6O_2$ lies: $C_{35}H_{29}N_2.C_7H_6O_2 + C_7H_6O_2$.
„	28	„	24 v. o. statt: Benzylideniminosulfonsäure lies: Benzylidenaminosulfonsäure.
„	28	„	5 v. u. statt: G. 29 ... lies: G. 24 ...
„	30	„	3 v. u. statt: $C_{15}H_{14}N$ lies: $C_{15}H_{15}N$.
„	31	„	13 v. u. statt: p-Nitrobenzylidenaminodiphenylmethan lies: p-Nitrobenzyliden-o-Amino. . . .
„	34	„	15 v. u. statt: Diacetylderivat lies: Diacetylderivat.
„	42	„	6 v. o. statt: oder H_2SO_4 lies: oder HJ.
„	42	„	7 v. o. ist einzuschalten: Beim Vermischen von α -Benzaldoxim, gelöst in Aether, mit verd. H_2SO_4 im Kältemisch, entsteht öliges α -Benzaldoximsulfat, das aber schon unter 0° in β -Benzaldoximsulfat übergeht.
„	43	„	12 v. u. statt: $C_6H_5.CHI.N.C_2H_5$ lies: $C_6H_5.CHI.N.C_2H_5$.
„	45	„	5 v. o. statt: B. 52, .. lies: B. 22, ...
„	50	„	1 v. u. statt: B. 284, .. lies: A. 284, ...
„	53	„	16 v. u. statt: 108—100 $^\circ$ lies: 108—110 $^\circ$.
„	54	„	4 v. u. statt: GEBHARDT lies: GERHARDT und statt: B. 38, .. liess: A. 38, ...
„	68	„	20 v. u. statt: 2093 lies: 2033.
„	69	„	33 v. u. statt: $C_{63}H_{42}N_2O_6$ lies: $C_{63}H_{42}N_2O_9$.
„	69	„	24 v. u. statt: $C_{43}H_{39}NO_6$ lies: $C_{43}H_{39}NO_{16}$.
„	70	„	18 v. u. statt: Methylester lies: Methyläther.
„	71	„	31 v. u. statt: β -Trithiosalicylaldehyddibenzoat lies: β -Trithiosalicylaldehydtribenzoat.
„	71	„	20 v. u. statt: Jahresb. 24, ... lies: 25, ...
„	72	„	20 v. u. ist einzuschalten: Schmilzt gegen 113 $^\circ$.
„	74	„	6—7 v. o. statt: $(OH.C_6H_4.CH:C_6H_2.NH_2)_2S$ lies: $(OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_2)_2S$.
„	74	„	15 v. o. statt: $C_{11}H_{16}N_4O$ lies: $C_{11}H_{16}N_4O_6$.
„	75	„	13—18 v. o. ist eine ausführlichere Wiederholung der in Bd. II, S. 1750 als Methoxylmandelsäurenitril beschriebenen Verbindung.
„	75	„	19—24 v. o. ist eine ausführliche Wiederholung von Bd. II, S. 1750 Z. 26 bis 29 v. o.
„	75	„	25—28 v. o. ist eine Wiederholung von Bd. II, S. 1543 Z. 19—21 v. o.
„	76	„	7 v. o. statt: $C_{11}H_{18}N_8S$ lies: $C_{11}H_{18}N_8SO$.

- Seite 78 Zeile 14 v. o. statt: $C_{14}H_6N_2O_7$ lies: $C_{14}H_8N_2O_7$.
- „ 80 „ 4 v. u. statt: 98—99⁰ lies: 95—97⁰.
- „ 81 „ 6 v. o. statt: Salicylaldoxim lies: m-Oxybenzaldoxim.
- „ 81 „ 15 v. o. statt: Nitrosalicylaldoxim lies: Nitro-m-Oxybenzaldoximethyläther
 $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$.
- „ 81 „ 32 v. o. ist hinter 63 einzuschalten: , 213.
- „ 82 „ 5 v. o. statt: 286 lies: 268.
- „ 83 „ 8 v. o. statt: 195⁰ lies: 135⁰.
- „ 86 „ 15 v. o. ist einzuschalten: B. 28, 2410).
- „ 86 „ 26 v. u. statt: BACH lies: LACH.
- „ 87 „ 4 v. u. statt: Tolylderivat lies: p-Tolylderivat.
- „ 88 „ 17 v. o. statt: $C_9H_{11}NO$ lies: $C_9H_{11}NO_2$.
- „ 88 „ 29 v. o. statt: Methylphenol-Methylal(2) lies: Methylphenol-Methylal(3).
- „ 91 „ 13 v. u. statt: Phenäthylal lies: Phenäthylonal.
- „ 91 „ 15 v. u. statt: 187⁰ lies: 189⁰.
- „ 93 „ 14 v. o. statt: B. 18, . . lies: B. 19, . . .
- „ 99 „ 27—29 v. u. gehört auf S. 100 Z. 9—10 v. u.
- „ 99 „ 29 v. o. statt: 5-Aethoxynitrosalicylaldehyd $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(OH)$.
 CHO lies: Diäthyläthernitroxyaldehyd $C_{11}H_{13}NO_5 = (C_2H_5O)_2$.
 $C_6H_2(NO_2).CHO$.
- „ 99 „ 30 v. o. statt: Aethoxysalicylaldehyd lies: Diäthyläthergentisinaldehyd.
- „ 100 „ 18 v. o. ist einzuschalten: In der *Asa foetida* (SCHMIDT, B. 19 [2] 705).
- „ 100 „ 32 v. o. statt: 2039 lies: 2093.
- „ 101 „ 7 v. o. statt: 1120 lies: 1129.
- „ 103 „ 11 v. u. statt: 186, . . lies: 286, . . .
- „ 105 „ 1 v. u. statt: $(C_{13}H_8NO_3Cl)_2$. . lies: $(C_{13}H_{18}NO_3Cl)_2$. . .
- „ 106 „ 3 v. o. statt: $C_{13}H_8NJO_3$ lies: $C_{13}H_8NJO_3$.
- „ 114 „ 9 v. u. statt: A. 282, . . lies: A. 281, . . .
- „ 115 „ 17 v. o. statt: 46⁰ lies: 40⁰.
- „ 120 „ 16 v. u. statt: $C_8H_5Cl_3O$ lies: $C_8H_5Cl_3O$.
- „ 123 „ 27 v. o. statt: 228 lies: , 2008.
- „ 127 „ 20 v. o. statt: Acetphenonacetchloranilid lies: Acetphenonacet-m-Chloranilid.
- „ 140 „ 7 v. o. ist einzuschalten: Beim Kochen von Benzoylerotonsäure mit Barytwasser
 (PECHMANN, B. 15, 891). $C_{11}H_{10}O_3 + 2H_2O = C_9H_{10}O + C_2H_4O_4$
 (Glyoxylsäure).
- „ 144 „ 2 v. o. statt: Flüssig lies: Schmelzp.: 27⁰ (KOLB, A. 291, 285).
- „ 154 „ 26 v. o. statt: 1,3-Dimethyl-4¹-Propanonphen lies: 1,3-Dimethyl-4¹-Propylonphen.
- „ 156 „ 6 v. u. statt: 325 lies: 3215.
- „ 175 „ 17 v. o. statt: Feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — lies: Feine Nadeln. — $Ba.A_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.
- „ 193 „ 29 v. u. statt: Benzoylphenon lies: Benzoylphenol.
- „ 194 „ 4 v. u. statt: $C_2H_{19}NO_2.C_{14}H_{12}NO_2.C_7H_7$ lies: $C_{21}H_{19}NO_2 = C_{14}H_{12}NO_2.C_7H_7$.
- „ 195 „ 6 v. o. statt: 2454 lies: 1454.
- „ 196 „ 23 v. u. ist einzuschalten: BEHR, DORP, B. 7, 399;
- „ 199 „ 3 v. o. statt: 338 lies: 330.
- „ 202 „ 30 v. u. statt: Trinitroxybenzophenon lies: Trinitroxybenzophenon.
- „ 203 „ 11 v. o. statt: $C_{14}H_{20}Br_2O_4$ lies: $C_{11}H_{10}Br_2O_4$.
- „ 205 „ 5 v. o. die Nummern in der Figur sind umgekehrt zu schreiben:

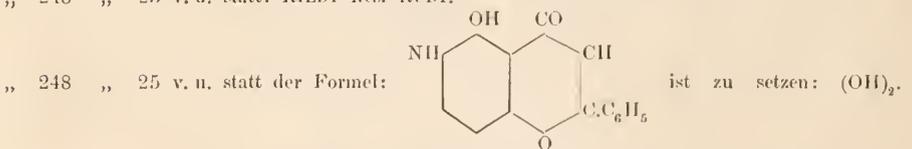


- „ „ 12 v. o. die Aufschrift 3,6-Dioxyanthon gehört höher S. 205 Z. 5 v. o.
- „ 205 „ 21 v. u. statt: 325 lies: 430.
- „ 206 „ 15 v. o. statt: $C_{17}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_{13}H_6O.O_2C_2H_5$ lies: $C_{17}H_{14}O_6 = C_2H_8O_2$.
 $C_{13}H_6O_2.O_2C_2H_5$.
- „ 206 „ 6—12 v. u. gehört auf S. 205 Z. 6—11 v. o.
- „ 212 „ 23 v. u. statt: *Am.* 17, 503 lies: *Am.* 17, 563.
- „ 216 „ 3 v. o. statt: 4-Methylxanthon lies: 3-Methylxanthon.
- „ 216 „ 3 v. o. statt: 4-Methyldiphenylenketonoxyd(1²) lies: 4-Methyldiphenylenketonoxyd(2¹).

Seite 216 Zeile 5 v. o. in der Figur sind O und CO verwechselt worden (vergl. S. 205); die



- „ 216 „ 9 v. o. statt: Hydrochinon lies: Hydrochinoncarbonsäure.
 „ 217 „ 5 v. u. statt: Diäthylcarbobenzoesäure lies: Diäthylcarbobenzonsäure.
 Ebenfalls sind die Namen sämtlicher zur Classe der Diäthylcarbobenzonsäure
 gehörenden Säuren (s. Bd. II, S. 1476—1477) entsprechend umzuändern).
 „ 221 „ 24—25 v. o. ist zu streichen; vgl. S. 220 Z. 1—2 v. o.
 „ 224 „ 5 v. o. statt: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot N \\ C_6H_5 \cdot C \cdot S \end{matrix} \rangle C \cdot NH_2$ lies: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot N \\ C_6H_5 \cdot C \cdot NH \end{matrix} \rangle C \cdot SH$.
 „ 225 „ 22 v. u. statt: Cumial lies: Cuminal.
 „ 226 „ 24 v. u. statt: $C_{11}H_5Cl_3S_2$ lies: $C_{14}H_6Cl_3S_2$.
 „ 227 „ 8 v. u. lies: Hexamethoxyldesoxybenzoin.
 „ 227 „ 25 v. o. statt: 113^0 lies: 119^0 .
 „ 228 „ 23 v. o. statt: 110^0 lies: 111^0 .
 „ 230 „ 16 v. o. statt: 1238 lies: 1231.
 „ 233 „ 10 v. u. statt: $C_{15}H_{12}N_2O_4$ lies: $C_{15}H_{12}N_2O_6$.
 „ 234 „ 4 v. o. statt: 2,7-Dimethylxanthon lies: 3,6- . . .
 „ 234 „ 28 v. u. statt: Methylidenbenzylketon lies: Methylidibenzylketon.
 „ 234 „ 5 v. o. in der Figur sind die Zahlen 5 und 8 verwechselt worden (vergl. die
 Figur auf S. 205).
 „ 234 „ 18 v. u. statt: $324—336^0$ lies: $323—324^0$.
 „ 237 „ 19 v. u. statt: 18 lies: 187.
 „ 238 „ 10 v. o. statt: 531^0 lies: 331^0 .
 „ 242 „ 23 v. o. statt: $C_{23}H_6N_2O_5$ lies: $C_{13}H_6N_2O_6$.
 „ 245 „ 9 v. o. ist einzuschalten: B. 13, 1599.
 „ 246 „ 14 v. o. ist zu streichen: (Verbindung $C_{14}H_{10}O$. . .).
 „ 246 „ 5 v. u. statt: $C_{15}H_{13}N_2O$ lies: $C_{15}H_{13}NO$.
 „ 247 „ 1—5 v. u. Ist identisch mit α -Benzoylcamaron S. 733; beide Abschnitte sind
 daher zu vereinigen.
 „ 247 „ 13 v. o. statt: $C_{22}H_{16}O_2$ lies: $C_{22}H_{16}O_3$.
 „ 248 „ 1 v. o. statt: 2-Brom- α -Cumarylphenolketon lies: 2-Brom- α -Cumarylphenylketon.
 „ 248 „ 25 v. u. statt: Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4 = . . .$ lies: Benzalanhydroglykogallol
 $(OH)_2 \cdot C_6H_2 \langle \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} \rangle C : CH \cdot C_6H_5 + H_2O$.

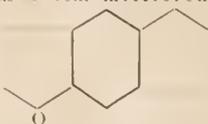


- „ 249 „ 8 v. o. statt: B. 2, . . . lies: B. 21, . . .
 „ 251 „ 17 v. u. statt: Diphenylcyclopentan lies: Diphenylcyclopentan.
 „ 251 „ 12 v. u. statt: β -Benzoylhydrozimmtsäure lies: Diphenyldioxyglutarsäure.
 „ 252 „ 6 v. o. statt: $162—163^0$ lies: 175^0 (JAPP, LANDER, Soc. 71, 131).
 „ 253 „ 5 v. o. statt: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO$ lies: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH(CH_3) \end{matrix} \rangle CO$.
 „ 253 „ 21 v. o. statt: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO$ lies: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH(CH_3) \end{matrix} \rangle CO$.
 „ 253 „ 24 v. o. statt: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH_2$ lies: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH(C_2H_5) \end{matrix} \rangle CO$.
 „ 253 „ 10 v. u. statt: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH_2$ lies: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH(C_5H_{11}) \end{matrix} \rangle CO$.
 „ 253 „ 10 v. u. statt: Amylanhydroacetylbenzil lies: Amylanhydroacetonbenzil.

- Seite 254 Zeile 10 v. o. statt: 54) lies: 541).
- „ 256 „ 3 v. o. statt: 66—58^o lies: 66—68^o.
- „ 256 „ 24 v. u. statt: 203^o lies: 206^o.
- „ 259 „ 23 v. u. statt: 145^o lies: 165^o.
- „ 261 „ 27 v. u. statt: C₃₀H₁₀Br₄O₄ lies: C₂₀H₁₀Br₄O₄.
- „ 261 „ 21 v. o. statt: 200^o lies: 260^o.
- „ 263 „ 15 v. o. statt: Dinaphylenketonoxyddisulfonsäure lies: Dinaphylenketonoxyd-sulfonsäure.
- „ 263 „ 14 v. u. statt: 175^o lies: 210^o.
- „ 265 „ 19 v. u. statt: C₂₈H₂₈O lies: C₂₈H₂₄O.
- „ 266 „ 19 v. u. statt: 162^o lies: 262^o.
- „ 268 „ 23—27 v. o. der Abschnitt: „Bei einstündigem Stehen durch Essigsäure gehört auf S. 269 Z. 27 v. o.
- „ 272 „ 2 v. o. statt: 110^o lies: 114^o.
- „ 274 „ 8 v. o. statt: 76^o lies: 46^o.
- „ 275 „ 12 v. o. statt: CCl₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ CCl₂ lies: C₆Cl₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ CCl₂.
- „ 276 „ 12 v. o. statt: C₁₈H₁₈Br₂O₈ lies: C₁₈H₆Br₂O₃.
- „ 279 „ 26 v. o. statt: *B.* [3] . . . lies: *Bl.* [3] . . .
- „ 279 „ 12 v. u. statt: 801 lies: 80.
- „ 280 „ 10 v. o. statt: C₁₆H₁₆O₂ lies: C₁₆H₁₄O₂. Der Abschnitt S. 280 Z. 10—17 v. o. gehört auf S. 297 Z. 1 v. u.
- „ 281 „ 28 v. u. statt: Dehydroacetondibenzil lies: Anhydroacetondibenzil.
- „ 281 „ 17 v. o. Der Satz: „Mit sehr . . . (s. u.)“ ist zu streichen.
- „ 283 „ 1 u. 15 v. o. statt: Aethylidibenzil C₃₀H₂₄O₄ lies: Aethylidibenzoin C₃₀H₂₆O₄.
- „ 283 „ 13 v. o. statt: Acetyläthylidibenzil lies: Acetyläthylidibenzoin.
- „ 283 „ 29 v. o. statt: C₁₄H₁₀N₂ lies: C₁₄H₁₀O₂.
- „ 283 „ 1 v. o. statt: C₃₀H₂₄O₄ lies: C₃₀H₂₆O₄.
- „ 283 „ 4—10 v. o. ist ganz zu streichen; vgl. *JAPP, Soc.* 71, 297. Statt dessen ist Z. 10. v. o. einzuschalten: Kleine, monokline Tafeln (aus Alkohol).
- „ 284 „ 25 v. o. statt: C₁₆H₆N₆ lies: C₁₆H₁₆N₆.
- „ 287 „ 13 v. o. statt: 3NH₃ lies: 2NH₃.
- „ 299 „ 6 v. u. statt: C₂₁H₂₄O₄ lies: C₃₁H₂₄O₄.
- „ 300 „ 25 v. o. statt: Bis-*p*-Methophenylbutandion (1,4) lies: Bis-*p*-Methophenylbutan-dion (1,4).
- „ 301 „ 6 v. u. statt: Bis-2,4-Dimethophenyläthandion lies: Bis-2,4-Dimetho-phenylbutandion.
- „ 302 „ 13 v. u. statt: C₁₅H₉ClO₂ lies: C₁₅H₉ClO₂.
- „ 308 „ 11 v. o. statt: C₂₇H₂₄O₄ = C₂₅H₂₁O₂.OC₂H₃O lies: C₂₇H₂₆O₄ = C₂₅H₂₃O₂.OC₂H₃O.
- „ 308 „ 20 v. u. statt: C₂₈H₃₂O₂ lies: C₂₈H₂₂N₂.
- „ 309 „ 20—21 v. u. ist in der Strukturformel des Bidesyls der Punkt zwischen den . . . CO.CO . . . zu streichen.
- „ 311 „ 19 v. o. ist in der Formel des Dibenzoylstilbens der Punkt zwischen . . . CO.CO . . . zu streichen.
- „ 312 „ 5 v. o. Der Satz: Bei 3stündigem Erhitzen (. . . *A.* 284, 12.)“ ist zu streichen (vgl. S. 224 Z. 4 v. o.).
- „ 314 „ 19 u. 20 v. o. statt: 271 lies: 275.
- „ 315 „ 16 v. o. statt: Allylformiat lies: Aethylformiat.
- „ 317 „ 16 v. u. statt: C₃₀H₁₆O₄ lies: C₂₀H₁₆O₈.
- „ 319 „ 4 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 192—193^o.
- „ 321 „ 25 v. o. ist einzuschalten: Schmelzp.: 79^o.
- „ 322 „ 17 v. o. statt: C₃₂H₂₂O₄ lies: C₃₃H₂₂O₄.
- „ 324 „ 6 v. o. ist einzuschalten: Schmelzp.: 166^o.
- „ 324 „ 19 v. o. statt: 83^o lies: 88^o.
- „ 332 „ 23 v. o. statt: $\begin{array}{c} \text{CH.CO.CHCl} \\ \text{CH.CO.CHCl} \end{array}$ lies: $\begin{array}{c} \text{CCl.CO.CHCl} \\ \text{CH.CO.CHCl} \end{array}$
- „ 338 „ 16 v. o. statt: 260 lies: 160.
- „ 338 „ 23 v. u. statt: C₆Cl₂BrO₂ lies: C₆Cl₂Br₂O₂.
- „ 348 „ 26 v. u. statt: 39, . . lies: 30, . . .
- „ 351 „ 3 v. u. statt: C₂₀H₁₄Cl₂O₂ lies: C₂₀H₁₄Cl₂O₄.
- „ 351 „ 28 v. u. statt: 112^o lies: 122—123^o.
- „ 352 „ 6 v. o. statt: *Am.* 17, 504 lies: *Am.* 17, 595.
- „ 358 „ 27 v. u. statt: C₇H₄ClBrO lies: C₇H₄ClBrO₂.

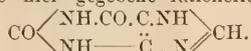
- Seite 365 Zeile 7 v. u. statt: $C_{10}H_{31}NO_2$ lies: $C_{10}H_{13}NO_2$.
- „ 370 „ 15 v. o. statt: γ -Naphthalidinsulfonsäure lies: 1,4-Naphthalidinsulfonsäure.
- „ 372 „ 11 v. o. statt: 249 lies: 240.
- „ 380 „ 14 v. o. statt: + Br_2 lies: + Br.
- „ 380 „ 9 u. 12 v. o. statt: C_6H_6BrNO lies: $C_6H_6Br_2NO$.
- „ 384 „ 28 v. u. statt: $C_{10}H_6JNO_2 + 2H_2O = C_{10}H_6JO:N.OH + 2H_2O$ lies: $C_{10}H_6JNO_3 + 2H_2O = C_{10}H_6JO_2:N.OH + 2H_2O$.
- „ 386 „ 7 v. o. statt: 1851, . . lies: 1861, . . .
- „ 386 „ 11 v. o. statt: 2334 lies: 2234.
- „ 386 „ 20 v. u. statt: (3, 4) lies: (2, 3).
- „ 391 „ 31 v. u. statt: 450 g lies: 45 g.
- „ 392 „ 14 v. o. statt: Nitrotetrahydronaphthochinon lies: Nitrotetrahydronaphthochinon-anilid.
- „ 403 „ 19 v. u. statt: 104,5—105,5⁰ lies: 164,5—165,5⁰.
- „ 412 „ 9 v. o. statt: $C_{28}H_{17}N_3O_{13} = C_{14}H_2O_2(OH)_4(NH_2)_2.O.C_{14}H_2O_3(OH)_3.NH_2$ lies: $C_{28}H_{17}N_3O_{12} = C_{14}H_2O_2(OH)_4(NH_2)_2.O.C_{14}H_2O_2(OH)_3.NH_2$
- „ 433 „ 6 v. o. statt: 144⁰ lies: 143⁰.
- „ 437 „ 18 u. 32 v. u., sowie S. 438 Z. 18 u. 29 v. u. liess überall: A. 240 statt: A. 241.
- „ 446 „ 28 v. u. statt: JAPP, Soc. 37, 668; JAPP, WILCOCK, Soc. 39, 225 lies: JAPP, WILCOCK, Soc. 37, 668; 39, 225.
- „ 446 „ 26 v. u. ist einzuschalten: Aus Phenanthrenchinon und Benzylamin (JAPP, DAVIDSON, Soc. 67, 46).
- „ 446 „ 14 v. u. statt: Cinnamendiphenyloxyd lies: Cinnamendiphenylenoxazol.
- „ 447 „ 16 v. u. statt: die Verbindung $C_{17}H_{12}O$ lies: Methylidiphenylenfuran.
- „ 448 „ 17 v. u. statt: 191⁰ lies: 181⁰.
- „ 449 „ 18 v. u. statt: A. 234, . . lies: A. 240.
- „ 449 „ 5 v. u. statt: A. 241, . . . lies: 240, . . .
- „ 453 „ 14 v. u. statt: $C_{18}H_{16}H_4$ lies: $C_{18}H_{16}O_4$.
- „ 453 „ 14 v. u. statt: Nepadin lies: Nepodin.
- „ 456 „ 1 v. u., sowie S. 457 Z. 8, 10 u. 16 v. o. lies überall A. 240, . . statt: A. 241, . .
- „ 460 „ 15 v. u. statt: 145⁰ lies: 154⁰.
- „ 466 „ 10 v. u. statt: Aethylmethyläther lies: Aethylmenthyläther.
- „ 494 „ 24 v. o. statt: $C_{10}H_{14}Cl(NO_2)$ lies: $C_{10}H_{14}Cl(NO_2).O$.
- „ 496 „ 20 v. o. statt: 878 lies: 778.
- „ 500 „ 18 v. o. statt: . . . und das Salz $C_{12}H_{19}N.HJ$ lies: und Methylcampheriminhydrojodid $C_{10}H_{16}.N(CH_3).HJ$.
- „ 504 „ 6 v. o. statt: 1912 lies: 1921.
- „ 508 „ 15 v. o. statt: B. 253, . . . lies: A. 253, . . .
- „ 509 „ 8—10 v. u. ist zu streichen. Es ist eine Wiederholung von S. 510 Z. 1 v. o.
- „ 513 „ 6 v. u. statt: A. 3, . . . lies: A. 8, . . .
- „ 516 „ 15—16 v. o. statt der dort gegebenen Formelbilder, Konstitution: . . . lies:
- $$\begin{array}{c} CH_2 \cdot CH - CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \\ | \quad \diagdown \\ CH = C \quad \quad CH \\ | \\ \dot{C}H_3 \end{array} \quad (\text{WAGNER, B. 27, 1651; BAEYER, B. 29, 13}).$$
- „ 525 „ 8 v. o. statt: B. 245, . . lies: A. 245, . . .
- „ 527 „ 12 v. u. statt: Dichlorpentindihydrochlorid lies: Dichlordipentindihydrochlorid.
- „ 533 „ 18 v. u. statt: B. 14, 452 lies: B. 11, 452.
- „ 537 „ 13 v. u. statt: A. 238, 25 lies: A. 238, 85.
- „ 541 „ 9 v. u. das Zeichen [2] ist zu streichen.
- „ 546 „ 19 v. o. statt: 25⁰ lies: 52⁰.
- „ 553 „ 2 v. o. statt: 828 lies: 328.
- „ 561 „ 14 v. u. statt: B. 28 . . lies: B. 29 . .
- „ 563 „ 6 v. u. statt: M. 15, 15 lies: M. 15, 514).
- „ 571 „ 8 v. u. statt: $C_{17}H_{14}(NO_2)_2O_7$ lies: $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7$.
- „ 575 „ 10 v. u. statt: B. 2, 170 lies: B. 2, 170.
- „ 578 „ 17 v. o. statt: B. 5, 815 lies: B. 8, 515.
- „ 581 „ 21 v. u. statt: 170⁰ lies: 175⁰.
- „ 582 „ 16—26 v. u. Der Abschnitt: Nr. 29. Glykosid . . . gehört auf S. 593 Z. 3 v. o. und ist hier einzutragen.
- „ 582 „ 18 u. 19 v. u. statt: $C_{26}H_{22}O_6$ lies: $C_{26}H_{44}O_6$.

- Seite 583 Zeile 1 v. o. statt: *J.* 1850, . . . lies: *J.* 1860, . . .
- „ 585 „ 20 v. u. statt: *Z.* 1886, . . . lies: *Z.* 1866, . . .
- „ 587 „ 18 v. o. statt: $C_{34}H_{30}O_{47}$ lies: $C_{34}H_{36}O_{17}$.
- „ 593 „ 16 v. o. statt: *A.* 133, . . . lies: *A.* 135, . . .
- „ 600 „ 4 v. o. statt: $C_{28}H_{34}O_{11}$ lies: $C_{27}H_{34}O_{11}$.
- „ 611 „ 6 u. 7 v. o. statt: Saporetin lies: Sapotiretin.
- „ 613 „ 19 v. u. statt: $C_{29}H_{24}O_{11}$ lies: $C_{21}H_{24}O_{11}$.
- „ 615 „ 23 v. o. statt: Violaqueretirin lies: Violaquercitrin.
- „ 615 „ 27 v. o. statt: $C_{33}H_{50}O_{25}$ lies: $C_{37}H_{50}O_{25}$.
- „ 617 „ 4 v. u. statt: Aloëtin lies: Aloëinsäure.
- „ 621 „ 23 v. u. statt: $C_{44}H_{38}O_{16} = C_{65}H_{48}O_{16}(C_2H_6)_{14}$ lies: $C_{44}H_{68}O_{16} = C_{26}H_{48}O_{16}(C_2H_6)_{14}$.
- „ 623 „ 9 v. o. statt: Dibromcantharidinphenylhydrazon lies: Cantharidinphenylhydrazondibromid.
- „ 633 „ 9 v. u. statt: $C_{22}H_{22}O_{16}$ lies: $C_{32}H_{22}O_{16}$.
- „ 635 „ 17 v. u. statt: Lapersitin lies: Laserpitin.
- „ 641 „ 12 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 230°.
- „ 645 „ 24 v. u. statt: $C_{28}H_{26}O_5$ lies: $C_{32}H_{26}O_5$.
- „ 653 „ 15 v. u. statt: *A.* 17, . . . lies: *B.* 17, . . .
- „ 653 „ 12 v. u. statt: *B.* 23, . . . lies: *B.* 22, . . .
- „ 654 „ 2 v. o. statt: 7, 528 lies: 27, 528.
- „ 655 „ 23 v. o. statt: 1550 lies: 1556.
- „ 656 „ 12 v. o. statt: *B.* 25, 23 lies: *B.* 25, 22.
- „ 656 „ 18 v. u. statt: *B.* 58, . . . lies: *A.* 58, . . .
- „ 682 „ 3 v. o. statt: $C_{26}H_{28}(C_3H_3O)_4O_{14}$ lies: $C_{26}H_{28}(C_2H_3O)_4O_{14}$.
- „ 682 „ 8 v. u. statt: $C_{40}H_{28}O_{16}$ lies: $C_{40}H_{38}O_{16}$.
- „ 683 „ 5 v. u. statt: Tetrabrommorinmethyläther lies: Tetrabrommorinäthyläther.
- „ 686 „ 17 v. u. statt: Katechusetin lies: Katechuretine.
- „ 691 „ 6 v. u. statt: 3,5-Dibromdinitrofurane lies: 3,4-Dibromdinitrofurane.
- „ 692 „ 1 v. o. statt: 3,5-Dibromfuransulfonsäure lies: 2,5-Dibromfuransulfonsäure.
- „ 692 „ 6 v. o. lies: 2,5-Chlorbromfuran-3-Sulfonsäure.
- „ 693 „ 3 v. o. statt: $C_{12}H_4Br_2O$ lies: $C_{12}H_4Br_2O_2$.
- „ 695 „ 24 v. o. Die Formel ist so zu schreiben:
- $$\begin{array}{c} C_6H_5.C - C.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C \quad C.C_6H_5 \\ | \\ O \end{array}$$
- „ 699 „ 11—12 v. o. gehört auf S. 700 Z. 16—17 v. o.
- „ 701 „ 6—7 v. o. gehört auf S. 701 Z. 23—24 v. o.
- „ 708 „ 25 u. 28 v. u. statt: $C_7H_6Cl_2O_3$ lies: $C_7H_6Cl_2O_2$.
- „ 711 „ 2 v. u. statt: *B.* 38, . . . lies: *B.* 28, . . .
- „ 711 „ 25 u. 26 v. u. ist einzuschalten: *B.* 28, 2254 und statt: Acetylderivat lies: Essigfurfurylanakrylsäureanhydrid.
- „ 712 „ 10 v. o. statt: Methylfurfuramylsäure lies: Methylfurfurakrylsäure.
- „ 713 „ 3 v. u. Der Satz: „Bei raschem Erhitzen . . . $C_5H_4O_5$ “ ist zu streichen.
- „ 714 „ 12 v. o. statt: $C_4H_3O.CH_2.CH(CO.OCH_3).CH_2.CO_2H$ lies: $C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.
- „ 714 „ 13 v. o. hinter 347, ist einzuschalten: 351.
- „ 714 „ 24 v. o. statt: $C_4H_3O.CH:CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und Natronlauge . . . lies: $C_4H_3O.CH:CH.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure, Furfurol und Natronlauge
- „ 718 „ 28 v. o. statt: $C_8H_4N_3O$ lies: $C_8H_4N_2O$.
- „ 719 „ 16 v. u. statt: $Pb.A_2 +$ lies: $Pb.A_2$.
- „ 720 „ 5 v. o. ist am Schlusse der rationellen Formel statt: $CH(CO_2)_2$ zu schreiben: $CH(CO_2H)_2$.
- „ 720 „ 9 v. o. statt: $C_{10}H_{20}O_6$ lies: $C_{10}H_{10}O_6$.
- „ 721 „ 23 v. o. statt: 168—189° lies: 168—169°.
- „ 725 „ 24 v. u. statt: $C_{12}H_{11}NO$ lies: $C_{12}H_{11}NO_2$.
- „ 725 „ 31 v. u. statt: 75). lies: 2575).
- „ 726 „ *0 u. : Maltol. Bereits in Bd. II, S. 1018 teilweise beschrieben, daher mit dem dort angeführten zu vereinigen. Außerdem ist einzuschalten: Monokline (OSANN, *B.* 28, 34) Prismen und Tafeln.
- „ 728 „ 7 v. o. statt: $C_{10}H_9NO_2$ lies: $C_{10}H_9NO_3$.
- „ 728 „ 23 v. o. statt: $C_{10}H_7(C_2H_5O)_4$ lies: $C_{10}H_7(C_2H_3O)_4$.
- „ 728 „ 12 v. u. hinter: Schmelzp.: 67° ist einzuschalten: Siedep.: 330°.

- Seite 729 Zeile 15 v. o. statt: $C_{10}H_6O_2.Br_3$ lies: $C_{10}H_6O_4.Br_3$.
- „ 729 „ 14 v. u. statt: 289 lies: 229.
- „ 731 „ 15 v. u. ist in der rationellen Formel das Ende rechts so zu schreiben:
 $C.CH_3$
 $C.CO_2H$
- „ 733 „ 10 v. o. statt: $C_9H_6O_4$ lies: C_9H_6O .
- „ 735 „ 23 v. o. ist in der rationellen Formel das O vom mittleren Sechseck an das
 linke Fünfeck zu setzen:
- 
- „ 736 „ 6 v. u. ist einzuschalten: Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 150^0 .
- „ 737 „ 1 v. o. statt: Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 150^0 , ... lies: Schmilzt bei 180^0 , ...
- „ 737 „ 10 v. o. ist in der rationellen Formel dreimal statt: $C.CO_2H$ zu schreiben: CH .
- „ 741 „ 27 v. o. statt: *G.* 18. 3029 lies: *B.* 18, 3029.
- „ 742 „ 15 v. o. statt: *B.* 7, 799 lies: *B.* 17, 799.
- „ 743 „ 20 v. o. statt: $C_4H_3Br_2OSO_2$ lies: $C_4H_3Br_2NS_2O_2$.
- „ 744 „ 4 v. o. statt: Thiophen lies: Nitrothiophen und statt: 584 lies: 534.
- „ 746 „ 15 v. o. statt: $C_6H_6Br_2$ lies: $C_6H_6Br_2S$.
- „ 747 „ 10 v. u. statt: $C_{12}H_{22}S$ lies: $C_{13}H_{22}S$.
- „ 748 „ 13 v. u. statt: *B.* 22, ... lies: *B.* 20, ...
- „ 750 „ 27 v. u. statt: *A.* 135, ... lies: *A.* 153, ...
- „ 751 „ 17 v. o. statt: 2,5-Dithiänyl lies: 2,2'-Dithiänyl.
- „ 751 „ 12—15 v. o. gehört auf S. 751 zwischen Z. 3—4 v. o.
- „ 752 „ 12 v. o. statt: 3,4-Dithiänyl lies: 3,3'-Dithiänyl.
- „ 759 „ 11 v. o. statt: Phenylthiänylglyoxylsäure lies: Propylthiänylglyoxylsäure.
- „ 761 „ 1 v. o. statt: $C_8H_7NSO_2$ lies: $C_8H_5NSO_3$.
- „ 764 „ 23 v. u. statt: C_7H_9NS lies: C_7H_9NSO .
- „ 765 „ 25 v. o. statt: $C_8H_{11}NO$ lies: $C_8H_{11}NSO$.
- „ 766 „ 12 v. o. statt: $C_{10}H_{14}SO_3$ lies: $C_{10}H_{14}SO$.
- „ 769 „ 15 v. o. statt: Phenylthiänyl lies: Phenylthiänyl.
- „ 778 „ 2 und 3 v. o. statt: $C_{21}H_{11}NO_8$ lies: $C_{21}H_{21}NO_8$.
- „ 778 „ 24 v. o. statt: Galipedin lies: Galipidin.
- „ 779 „ 2 v. o. statt: 320 lies: 220.
- „ 780 „ 10 v. u. statt: $C_{22}H_{30}N_2O$ lies: $C_{22}H_{30}N_2O_2$.
- „ 789 „ 23 v. u. statt: Krystallpulver lies: . — $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orange gelbe, glasglänzende Krystalle.
- „ 791 „ 4 v. o. statt: 121^0 lies: 127^0 .
- „ 815 „ 4 v. o. statt: Tolychinin lies: Tolychin.
- „ 815 „ 28 v. o. statt: *A. ch.* [7] 127 lies: *A. ch.* [7] 7, 127.
- „ 820 „ 24—26 v. o. ist zu streichen.
- „ 825 „ 14 v. o. statt: *A.* 96, . . lies: *A.* 99, . . .
- „ 825 „ 30 v. o. statt: C_2H_5J lies: C_2H_6J .
- „ 842 „ 3 v. u. statt: Methylpyridincarbonsäure lies: Methylpiperidincarbonsäure.
- „ 900 „ 29 v. o. ist einzuschalten: Oxalat ($C_{20}H_{28}NO_{12}.C_2H_2O_4 + 2H_2O$).
- „ 905 „ 20 v. o. statt: morphimetin lies: morphimetin.
- „ 905 „ 18 v. u. statt: 1147 lies: 1146.
- „ 910 ist zwischen Z. 17—18 v. o. einzuschalten: Nuel FREUND (*B.* 27, 2961) ist Thebenin $C_{18}H_{19}NO_3$ und liefert, mit CH_3J , die bei 210^0 schmelzende Verbindung $C_{20}H_{24}NO_3J$, welche, in der Kalischmelze, in Trimethylamin und Thebenol $C_{17}H_{14}O$ (Schmelzp.: 186^0) zerfällt.
- „ 911 „ 27 v. o. statt: $C_{84}H_{84}N_2O_6(CH_3.OH)_2$. . . lies: $C_{84}H_{86}N_2O_6((H_3.OH)_2$. . .
- „ 919 „ 19 v. o. statt: $C_{11}H_8BrNO_8.Cl.AuCl_3$ lies: $C_{11}H_8BrNO_8.CH_3Cl.AuCl_3$.
- „ 921 „ 22 v. o. statt: *A.* 218, . . . lies: *A.* 212, . . .
- „ 922 „ 16 v. u. statt: 250^0 lies: 205^0 .
- „ 924 „ 31 v. u. statt: *B.* . . . lies: *B.* . . .
- „ 939 „ 10 v. o. ist einzuschalten: *R.* 14, 232.
- „ 939 „ 15, 20, 22, 23, 24 u. 26 v. o. ist in den Formeln überall O_2 zu setzen statt O .
- „ 944 „ 14 v. o. statt: $C_{10}H_9N_2O_4$ lies: $C_{10}H_9N_3O_4$.
- „ 944 „ 15 v. o. statt: $(CH_2.C_9$. . . lies: $(OH)_2.C_9$. . .
- „ 949 „ 2 v. o. statt: *J.* 1851, . . . lies: *J.* 1861, . . .
- „ 950 „ 19 v. u. hinter: (kor. ist einzuschalten: *W., L.*; 240—246⁰ (SALZBERGER).

Seite 950 Zeile 28 v. u. hinter: 231—237° ist einzuschalten: (W., L.); 238—242° (SALZBERGER, B. 23 [2] 699).

„ 952 „ 25 v. o. die hier gegebene rationelle Formel ist durch folgende zu ersetzen:



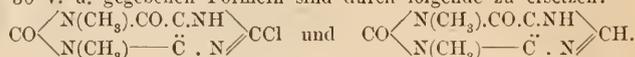
„ 953 „ 1 v. u. Die Formel ist folgendermaßen umzuändern: $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH.CO.C.N.CH}_3 \\ \text{NH} \text{---} \ddot{\text{C}} . \text{N} \end{array} \right\rangle \text{CH.}$

„ 954 „ 31 v. o. Die Formel ist so zu schreiben: $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH.CO.C.N.CH}_3 \\ \text{N(CH}_3\text{).C.N} \end{array} \right\rangle \text{CH.}$

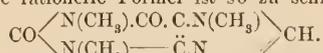
„ 955 „ 21 v. u. statt: Jodmethalat lies: Jodmethylat.

„ 956 „ 20 v. o. statt: Hypoäthyltheobromid lies: Hypoäthyltheobromin.

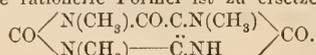
„ 956 Die auf Z. 8 u. 30 v. u. gegebenen Formeln sind durch folgende zu ersetzen:



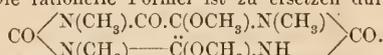
„ 957 Zeile 9 v. o. Die rationelle Formel ist so zu schreiben:



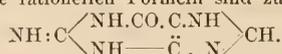
„ 961 „ 1 v. o. Die rationelle Formel ist zu ersetzen durch:



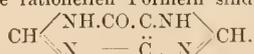
„ 961 „ 21 v. o. Die rationelle Formel ist zu ersetzen durch:



„ 965 „ 3 v. o. Die rationellen Formeln sind zu ersetzen durch:



„ 967 „ 13 v. o. Die rationellen Formeln sind zu ersetzen durch:



BOSTON PUBLIC LIBRARY



3 9999 04857 728 0

JUL 31 1983

