

Schmelzpunkt 121° C. und erstarrten wieder bei $98-100^{\circ}$. Bei längerem Erhitzen auf $120-130^{\circ}$ tritt allmählig Zersetzung ein unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas. Durch alkoholisches Kali wird der Körper zersetzt, doch war die Menge der angewandten Substanz zu gering, um das entstandene Produkt einer näheren Untersuchung unterziehen zu können. Möglicherweise ist der Körper identisch mit dem von Faust und Saame (Ann. Chem. u. Pharm. 160, 66) beschriebenen Monochlornaphtalintetrachlorid, das sie erhielten, indem sie Monochlornaphtalin mit Chlorgas behandelten. Die Entstehung des Körpers würde alsdann seine Erklärung dadurch finden, dass ein Theil des anfangs gebildeten Naphtalindichlorids durch örtlich entstandene Reactionswärme sich in Monochlornaphtalin und Salzsäure zersetzte, und dieses nun bei weiterer Chloreinwirkung Monochlornaphtalintetrachlorid lieferte. Allerdings liegt der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Körpers um $7-9^{\circ}$ niedriger als der des Chlornaphtalintetrachlorids von Faust und Saame, welche den Schmelzpunkt bei 128 bis 130° fanden.

Stuttgart, chem. technolog. Laboratorium.

182. R. Röhrle: Ueber das Verhalten der beim Behandeln des Brucins mit Salpetersäure erhaltenen Produkte gegen reducirende Mittel.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. April.)

In Heft 5, S. 517 des laufenden Jahrgangs dieser Berichte findet sich eine Notiz, dass Lindo durch Behandeln einer Brucinlösung in Salpetersäure mit einer kräftigen Lösung von Schwefligsäure ein in violetten Nadeln krystallisirendes Salz erhalten hat. — Ich sehe mich daher veranlasst, die vorläufigen Resultate einer von mir begonnenen Untersuchung über das Verhalten des Brucins in salpetersaurer Lösung gegen Reductionsmittel, wengleich nur in fragmentarischer Form schon, jetzt mitzutheilen, um mir die Fortsetzung meiner Versuche zu sichern.

Hr. Prof. R. Fresenius hatte mir mitgetheilt, dass er bei der bekannten Brucinreaction, wobei das Brucin in conc. Salpetersäure gelöst, die Lösung erwärmt und dann, nachdem ihre rothe Farbe in Gelb übergegangen, mit Zinnchlorür versetzt wird, (Fresenius, Anleit. zur qual. An. 14te Aufl. § 239, 6) nicht bloss eine höchst intensiv violett gefärbte Flüssigkeit, sondern bei längerem Stehen auch violette Krystalle erhalten habe. Auf seine Veranlassung unternahm ich es, diesen Gegenstand weiter zu untersuchen.

Ogleich die Arbeit noch nicht weit fortgeschritten ist, vermag ich doch schon folgende Mittheilungen zu machen:

1) Die Darstellung der violetten Krystalle gelingt in folgender Weise am besten:

Man behandelt 1 Thl. Brucin mit 25 Thl. Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. und lässt die roth gewordene Lösung so lange stehen, bis dieselbe gelb geworden, setzt dann Zinnchlorür im Ueberschuss zu, worauf die bekannte dunkel violette Färbung eintritt, die bald in ein tief dunkles Roth übergeht. Nach längerem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit langsam, und es setzen sich wohl ausgebildete, violette Krystalle an den Gefässwänden ab.

2) Diese Krystalle lösen sich in Wasser und Mineralsäuren, — mit Ausnahme der Salpetersäure — mit schöner, violetter Farbe, in Kalilauge mit grügelber Farbe, die auf Zusatz von Säuren in Violett übergeht. Salpetersäure löst die Krystalle mit gelber Farbe. In Alkohol lösen sich dieselben wenig, in Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol lösen sie sich nicht. Alle Versuche, die Krystalle aus ihren Lösungsmitteln umzukrystallisiren, scheiterten bis jetzt. Nur die wässrige Lösung, mit wenig Salpetersäure versetzt, entfärbt sich nach einiger Zeit, und es scheiden sich abermals violette Krystallnadeln aus. — Die qualitative Analyse ergab, dass die Krystalle kein Zinn enthalten.

3) Brucin, in gleicher Weise mit Salpetersäure behandelt, wie oben beschrieben, mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt und in verschlossenen Gefässen längere Zeit aufbewahrt, liefert, indem sich die zuerst violett gewordene Flüssigkeit später schön roth färbt, prachtvoll, ziegelrothe, glänzende Nadeln in Büscheln.

Um die Krystalle von dem etwa abgeschiedenen Schwefel zu trennen, schüttelt man sie längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff, nimmt den letzteren mit Aether auf und versetzt mit Wasser, worin dann die Krystalle zurückbleiben. Dieselben lösen sich wenig in kaltem, besser in heissem Wasser und in Mineralsäuren mit rother, in Kalilauge mit intensiv blauer Farbe. Letztere geht auf Zusatz von Säuren in ein schönes Roth über, und kann daraus durch Alkali wieder in Blau übergeführt werden. Die weiteren Versuche werden ergeben, ob die Substanz sich als Indicator verwerthen lässt. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle konnte mit Genauigkeit nicht bestimmt werden, da sich dieselben vor dem Schmelzen schwarz färben, was auf eine Zersetzung derselben schliessen lässt. Die qualitative Analyse ergab eine schwache Schwefelreaction.

5) Wendet man anstatt des Schwefelammoniums oder des Zinnchlorürs Schwefligsäure an, so entstehen nach einiger Zeit schöne, violette Krystallnadeln, während die vorher rothviolette Färbung der

Flüssigkeit verschwindet. Die Löslichkeit dieser Substanz stimmt mit der durch Zinnchlorür erhaltenen ziemlich überein.

6) Behandelt man Brucin in der angegebenen Weise mit Salpetersäure und leitet dann längere Zeit Schwefelwasserstoff durch, so entsteht ein hellvioletter Niederschlag, mit dessen Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Genauere und ausführlichere Angaben über Versuche mit weiteren Reductionsmitteln, sowie die Ermittlung der Zusammensetzung und Natur der verschiedenen Verbindungen behalte ich mir vor.

Wiesbaden, im März 1878.

Chem. Laborat. des Hrn. Prof. R. Fresenius.

183. Otto Klein: Ueber die Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberchlorid.

[Mitgetheilt von W. Städel aus d. neuen chem. Laborat. d. Univ. Tübingen.]
(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das organische Basen mit Metallchloriden, sowie mit anderen Metallsalzen additionelle Verbindungen geben können, ist bekannt. Die Alkaloide bieten eine Fülle von solchen Verbindungen. Ferner zeigen Untersuchungen von Gerhardt, Zinin, A. W. Hofmann und vornehmlich von H. Schiff, dass auch Anilin sich in verschiedenen Verhältnissen mit Metallsalzen verbinden kann. Auch über Aethylamin liegen Angaben von Sonnenschein und E. Meyer vor, doch sind namentlich die aus letzterem und Quecksilberchlorid erhaltenen Substanzen sehr complicirt zusammengesetzt. Gräffinghoff hat aus Toluidin und mehreren Alkaloïden mit Chlorzink eine Reihe additioneller Verbindungen dargestellt. Interessant war ferner die Beobachtung von Forster, dass sich unter gewissen Bedingungen aus Anilin und Quecksilberchlorid ein phenylirter, weisser Präcipitat herstellen lasse. Die vorliegenden Beobachtungen, so zahlreich sie auch sind, gestatten durchaus keine Uebersicht, geschweige denn einen Schluss auf die Natur der meisten dieser Verbindungen. Herr Otto Klein hat es daher unternommen, diese Körpergruppen einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen und zunächst die Verbindungen zu untersuchen aus Quecksilberchlorid und organischen Basen der aromatischen Reihe um namentlich auch festzustellen, wie weit der basische Charakter einer Verbindung abgeschwächt werden kann, ohne dass sie die Fähigkeit einbüsst mit Quecksilberchlorid sich zu verbinden. Zwei Toluidine (o und p), Diphenylamin, Dimethylanilin und Naphtylamin geben leicht krystallinische oder krystallisirte Verbindungen, während Acetanilid wenigstens in der Kälte keine Reaction zeigt. A. W. Hofmann erhielt aus Chloranilin und Quecksilberchlorid eine krystallinische Verbindung.