

senden Titel führt der Verfasser die bereits von Thénard publicirte und in die Handbücher aufgenommene Thatsache, dass Nickeloxydhydrat das Zerfallen des Wasserstoffhyperoxydes bewirkt, den Fachgenossen vor.

Schertel.

## Organische Chemie.

**Studien über die Verbindungen der Pyrrolreihe. — Umwandlung von Pyrrol in Pyridin** von G. L. Ciamician und M. Dennstedt (*Gazz. chim.* 1882, 211—233; siehe *diese Berichte* XV, 1172).

**Beobachtungen über die Krystallform des tartronsauren Manganoxyduls und der Tartronsäure** von Prof. Pantanelli, mitgetheilt von R. Panebianco (*Gazz. chim.* 1882, 183).

**Ueber einen isomeren Dichlorcamphor. — Ueber einen neuen Monochlorcamphor** von P. Cazeneuve (*Soc. chim.* 38, 8—9).

**Ueber die Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs auf die zweibasischen Säuren der Fettreihe** von L. Balbiano und A. Alessi (*Gazz. chim.* 1882, 190—195). Oxalsäure konnte wiewohl nicht leichter als durch die bisher in saurer und alkalischer Lösung angewendeten Reduktionsmittel durch elektrisch entwickelten Wasserstoff zu Glycolsäure reducirt werden. Die Reduktion gelang auf demselben Wege in geringem Grade bei neutralem Natriumoxalat, sie misslang aber bei neutralem, bernsteinsaurem Natrium.

Mylius.

**Ueber das synthetische Amylnaphtalin** von T. Leone (*Gazz. chim.* 1882, 209—211). Um ein von Paternó aus Lapacinsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhaltenes Amylnaphtalin vom Siedepunkt 304—306° (*Atti della Accad. d. Lincei* XII) womöglich synthetisch darzustellen, wurden 40 g  $\alpha$ -Monobromnaphtalin mit etwas mehr als der theoretischen Menge Bromamyl, etwa 15 g Natrium und 200 g Aether am Rückflusskühler anfangs unter Kühlung, dann unter Erwärmen mit einander umgesetzt. Das dadurch erhaltene Amylnaphtalin siedete nach der Reinigung bei 303°, hatte ein geringeres Volumgewicht als Wasser und lieferte ein bei 85—90° schmelzendes Pikrat. Dieses Amylnaphtalin ist somit verschieden von dem aus Lapacinsäure gewonnenen.

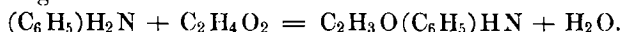
Mylius.

**Ueber das Orcendiazoorthotoluidin** von S. Seichilone (*Gazz. chim.* 1882, 223—224). Bei Mischung von 45 g Kaliumnitrit, in 3 Liter Wasser gelöst, mit 30 g salpetersaurem *o*-Toluidin und 30 g Orcin in 1½ Liter Wasser wurde ein Niederschlag von Orcendiazotoluidin,  $C_9H_9 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)_2CH_3$ , erhalten, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rothbraune, mikroskopische Nadeln bildet,

die bei 203 — 206° schmelzen, sich aber durch weiteres Lösen in Alkohol leicht zersetzen.

Mylius.

**Untersuchungen über Bildung und Zerfall des Acetanilids** von N. Menshutkin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1], 260). Da die Säureamide der Bildungsweise und den Bedingungen des Zerfallens nach vollkommene Analoga der Ester sind, so müsste eine Untersuchung derselben von demselben Gesichtspunkte aus geleitet werden können, wie die für die Ester schon ausgeführte. Die Ausarbeitung einer entsprechenden Methode ist aber bis jetzt nur für Anilide gelungen. Der Anfang ist mit dem Acetanilid gemacht worden. Ganz ebenso wie bei der Erforschung der Esterbildung wurde das erforderliche Gemisch von Anilin und Essigsäure bereitet, im Glycerin- oder Wasserbade erwärmt und dann die Menge einer der vier vorhandenen Verbindungen bestimmt:



Es erwies sich, dass die Essigsäure sehr gut mit Barytwasser in Gegenwart von Phenolphthalein titrirt werden kann. Folgende Tabelle zeigt die Amidirung der Essigsäure und des Anilins bei 155° nach Stunden:

	1. St.	2. St.	4. St.	8. St.	12 St.	24 St.	48 St.	120 St.	168 St.	240 St.
I.	57.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II.	59.35	—	—	—	—	—	—	—	79.97	79.64
III.	57.77	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV.	59.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V.	57.85	—	—	—	—	—	—	79.68	—	—
VI.	—	65.86	73.61	77.30	78.12	79.17	79.77	—	—	79.40

Die absolute Anfangsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit der Amidirung in der 1. Stunde ist im Mittel = 58.28. In der 2. Stunde ist die Geschwindigkeit nur noch = 7.58; in der 3.—4. = 3.87; in der 4.—8. = 0.92; und in der 8.—12. nur = 0.20. Die relative Anfangsgeschwindigkeit (d. h. bezogen, nicht auf 100 Theile Anilin oder Essigsäure, sondern auf die erreichte Grenze 79.68) ist = 73.14. Die grosse Anfangsgeschwindigkeit veranlasste eine genauere Untersuchung der ersten Stunde, wobei sich herausstellte, dass während derselben die Reaktion im allgemeinen ebenso verläuft, wie in der angeführten Tabelle, so z. B. entstehen in den ersten 15 Minuten 34.71 pCt. und in den folgenden 15 Minuten nur 13.99 pCt. Acetanilid. Das Maximum der Acetanilidbildung fällt auf die 2. Minute. Weitere Amidirungsversuche sind bei 125°, 100° und bei gewöhnlicher Temperatur angestellt worden. Für letztere ist der Verlauf der Reaktion folgender:

Tage . . .	2	5	12	31	59	139
Procent. d. Amidir.:	1.13	5.44	8.22	12.22	25.54	43.77

Die Geschwindigkeit der Acetanilidbildung wächst mit der Erhöhung der Temperatur; bei  $100^{\circ}$  ist sie z. B. in der 1. Stunde = 14.25, bei  $125^{\circ}$  = 33.19. Bei allen Temperaturen ist aber die Vertheilung der Geschwindigkeit während der Reaktion dieselbe: anfangs ist sie am grössten und nimmt dann allmählich ab. Die Bildung des Acetanilids geht schneller vor sich als die der Ester, selbst wenn man zum Vergleiche die Ester der normalen, primären Alkohole wählt, deren Aetherificirung ja am schnellsten verläuft. Wie aus den angeführten Versuchen zu ersehen, erreicht nach Ablauf einer bestimmten Zeit die Acetanilidbildung eine Grenze, die Reaktion bleibt stehen. Diese Grenze nun ändert sich mit der Temperatur, was bekanntlich bei der Esterbildung nicht der Fall ist. Wie die Grenze von der Temperatur beeinflusst wird, zeigt folgende Zusammenstellung:

Temperatur:	$100^{\circ}$	$125^{\circ}$	$135^{\circ}$	$145^{\circ}$	$155^{\circ}$
Grenze:	85.05	83.11	82.39	81.22	79.68

Die Untersuchung des Zerfalls des Acetanilids beim Einwirken von Wasser konnte nicht genau ausgeführt werden, da bei so hoher Temperatur das Wasser zu stark auf das Glas einwirkt. Zur Erforschung des Einflusses der Masse wurden folgende Versuche bei  $155^{\circ}$  ausgeführt, wobei auf 1 Molekül Essigsäure genommen wurden:

Anilin	15 Min.	1 St.	24 St.	216 St. (Grenze)
1 Mol.	34.71	58.28	79.17	79.68
2 »	28.71	57.92	91.40	91.28
3 »	23.45	57.59	94.18	94.61
4 »	—	52.43	92.53	96.17
8 »	17.13	43.60	86.23	96.88

Trotz der Verrückung der Grenzen der Systeme wird, wie aus der Tabelle ersichtlich, die absolute Geschwindigkeit der Amidirung immer geringer, wobei die Grenze natürlich viel später erreicht wird. Ein Ueberschuss von Anilin verzögert also den Verlauf der Reaktion, was jedoch nicht der Fall ist, wenn ein Ueberschuss von Essigsäure angewendet wird:

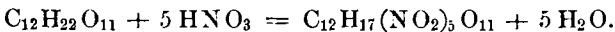
$C_6H_7N + C_2H_4O_2$	15 Min.	1 St.	24 St.	216 St. (Grenze)
1 Mol. + 1 Mol.	34.71	58.28	79.17	79.68
1 » + 2 »	57.30	91.38	94.60	96.88
1 » + 4 »	78.08	96.64	98.12	99.80

Es genügen also schon 4 Moleküle Essigsäure, um die Reaktion zu Ende zu führen.

Jawoin.

**Ueber Salpetersäureester des Milchzuckers** von G. Gé (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1], 253). Ein Theil gut gereinigten, trocknen, zu Pulver zerriebenen Milchzuckers wird in kleinen Mengen in 5 Theile durch Eiswasser abgekühlter Salpetersäure vom speci-

fischen Gewichte 1.5 eingetragen, worauf dann mit 2 Volumen gleichfalls abgekühlter, concentrirter Schwefelsäure gefällt wird. Die allmählich sich bildende, wachsähnliche Masse wird in einem Mörser mit dem Säuregemisch 2 — 3 Mal 4 Stunden lang geknetet und dann mit Wasser ausgewaschen, wobei sie sich in ein weisses Pulver verwandelt, das aus einem Gemisch von zwei Salpetersäureestern des Milchzuckers besteht. Zur Trennung derselben wird das trockne Pulver mit Alkohol ausgezogen und zwar so lange, bis letzterer ungetrübt abzufließen beginnt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des auf dem Filter zurückgebliebenen Pulvers aus concentrirtem Alkohol erhält man den fünf-fach salpetersauren Ester des Milchzuckers in halbdurchsichtigen, farblosen Tafeln, der nach folgender Gleichung entstanden sein muss:



Der Ester schmilzt bei  $139.2^{\circ}$ ; bei  $155.5^{\circ}$  explodirt er, jedoch nicht so stark, wie bei einem Schlage mit dem Hammer. Das specifische Gewicht bei  $0^{\circ}$  ist  $= 1.684$ . 1 Theil des Esters löst sich in 6.938 Theilen siedenden und 63.35 Theilen kalten ( $16^{\circ}$ ) Alkohols. In Wasser ist er unlöslich. Der dreifach salpetersaure Ester des Milchzuckers,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}(\text{NO}_2)_3\text{O}_{11}$ , wird aus den erwähnten alkoholischen Auszügen erhalten, bei deren Eindampfen er als gummiartige, weiche Masse zurückbleibt, die aber schon bei  $0^{\circ}$  spröde wird. Zur Entfernung der anhaftenden Säure wurde die alkoholische Lösung dieser Masse mit viel Wasser geschüttelt und diese Operation mit dem sich dabei ausscheidendem Ester mehrere Mal wiederholt. Nach längerem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum wurde der Ester als spröde, sich leicht zu Pulver zerreibende Masse erhalten, die nun zur Feststellung der Zusammensetzung benutzt werden konnte. Der Schmelzpunkt des Esters ist  $36.8^{\circ}$ , das specifische Gewicht bei  $0^{\circ} = 1.479$ . Beim mehrmaligen Behandeln dieses Esters nach der oben angegebenen Weise mit Salpeter- oder Schwefelsäure scheint sich der vierfach salpetersaure Ester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}(\text{NO}_2)_4\text{O}_{11}$ , vom Schmelzpunkte  $80-81^{\circ}$  zu bilden.

Jawein.

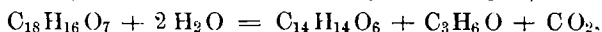
**Ueber ein Polymeres des Toluchinons** von G. Spica (*Gazz. chim.* 1882, 225—227). Durch Einwirkung von 5 Theilen Wasser und 5 Theilen Schwefelsäure auf 2 Theile Toluchinon bei gewöhnlicher Temperatur während 24 Stunden wurde zuerst eine Lösung und endlich ein brauner Absatz erhalten, welcher, in Essigsäure gelöst, mit Wasser wieder gefällt und nach dem Trocknen mit Chloroform ausgezogen, ein weisses, nicht krystallisirbares, nicht schmelzbares, nicht unzersetztes flüchtiges, in Aether und Alkohol lösliches, in Benzol unlösliches Pulver darstellte. Dasselbe besass die procentische Zusammensetzung des Toluchinons und liess sich, wenn auch sehr schwierig, durch

Schwefligsäure zu einem polymeren Hydrochinon reduciren, welches in Aether, Alkohol und Benzol löslich ist, in Nadeln krystallisirt, bei 204° schmilzt und sich an feuchter Luft leicht oxydirt. Mytilus.

**Untersuchungen über Usninsäure und andere aus Flechten ausgezogene Substanzen** von E. Paternó (*Gazz. chim.* 1882, 231—261). Das Decarbousnein, welches sich aus Usneinsäure beim vierstündigen Erhitzen mit Alkohol auf 150° bildet und dessen Zusammensetzung früher  $C_{15}H_{16}O_5$  gefunden wurde, entspricht nach neuen Versuchen der Formel  $C_{17}H_{18}O_6$  und entsteht aus der Usninsäure (Anhydrid) nach der Gleichung:

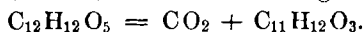


Es lässt sich leicht reinigen, wenn man das Produkt der Erhitzung der freiwilligen Verdunstung überlässt, die ausgeschiedenen Krystalle durch Absaugen und Waschen mit Aether von mit ausgeschiedenem Harz trennt und endlich aus Alkohol krystallisirt. Die Ausbeute beträgt dann 50 pCt. der angewendeten Usninsäure. Das Decarbousnein bildet sich übrigens auch bei Anwendung von reinem Wasser an Stelle des Alkohols, nicht aber, wenn die Anwesenheit von Wasser ganz ausgeschlossen ist, z. B. beim Erhitzen der Usninsäure mit Xylol. Das Decarbousnein löst sich in Alkalien, doch ist es in diesen Lösungen so oxydirbar, dass die Darstellung von Salzen nicht gelang. — Decarbousninsäure, mit welchem Namen der Verfasser früher auch das Decarbousnein bezeichnete, wird jetzt eine Säure genannt, welche entsteht, wenn Decarbousnein mit dem gleichen Gewicht Aetzkali und dem 1½fachen Wasser bei Luftabschluss 10 Minuten lang gekocht wird. Sie hat die Zusammensetzung  $C_{15}H_{16}O_5$ , welche früher dem Decarbousnein zugeschrieben wurde, ist schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen und schmilzt bei 198—199°. Wird die Säure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht ein Monacetylderivat vom Schmelzpunkt 147—148° und ein Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 130—131°. Ersteres, welches mit Decarbousnein gleiche Zusammensetzung hat, ist mit demselben nicht identisch. — Eine sich beim Erwärmen von Usninsäure mit Kalilauge (1:1) im Wasserbade während ½ Stunde bildende, der Pyrousninsäure ähnliche Säure (s. diese Berichte IX, 345) ist näher untersucht und Pyrousninetsäure genannt worden. Sie hat die Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}O_6$ , bildet sich aus der Usninsäure wahrscheinlich nach dem Schema:

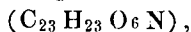


krystallisirt in glatten Nadeln vom Schmelzpunkt 183—186°, löst sich leicht in siedendem Alkohol, ziemlich in Aether und Benzol, wenig

in kaltem Alkohol und Wasser. Mit Acetylchlorid liefert sie einen bei 168° schmelzenden Acetylkörper, welcher allem Anschein nach  $C_{14}H_{13}O_6$  ( $C_2H_3O$ ) zusammengesetzt ist. (Monacetyl- und Biacetylkörper haben nahezu dieselbe procentische Zusammensetzung.) — Usnetol,  $C_{13}H_{14}O_4$ , entsteht durch Sublimiren von Pyrousnetsäure im Wasserstoffstrom unter Abspaltung von Kohlensäure. Es bildet lange, glänzende, gelbliche Nadeln, wenn es aus wässrigem Alkohol krystallisirt, wenig gefärbte, leichte Nadelchen, wenn es aus Benzol krystallisirt und schmilzt bei 179°. — Pyrousninsäure (s. *diese Berichte* IX, 345 a.) giebt beim Erwärmen mit Acetylchlorid ein Acetylprodukt von 205° Schmelzpunkt, dessen Zusammensetzung aus der Analyse nicht gefolgert werden konnte. Die Pyrousninsäure liefert bei der trocknen Destillation im Wasserstoffstrome bei 175° schmelzendes Usneol,  $C_{11}H_{12}O_3$ , nach der Gleichung:



Dasselbe ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht, weniger in Chloroform, Benzin und kaltem Wasser löslich. Seine wässrige Lösung reducirt Silbernitrat. Mit Acetylchlorid liefert es einen Acetylkörper von 141—142° Schmelzpunkt, anscheinend Biacetylusneol, mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt erhitzt lange, glasglänzende, schwarze, zu rothem Pulver zerreibliche, unschmelzbare Nadeln von der Zusammensetzung  $C_8H_8O_3$ , welche noch nicht hinreichend untersucht sind. — Bei gelegentlicher, erneuter Darstellung der Usnolinsäure von Stenhouse und Groves (*diese Berichte* XIV, 1719b) wurde ein um 1 pCt. niederer Kohlenstoffgehalt in dieser Säure gefunden, als die Analysen der Entdecker ergaben. — Usninsäure zu einer alkoholischen Anilinlösung gegeben, verwandelt sich in Usninanilid, gelbe, zarte Blättchen von 170—171° Schmelzpunkt, leicht löslich nur in Benzol und Essigsäure. Dasselbe löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine Substanz von der Zusammensetzung eines Decarboanscinanilids,



und dem Schmelzpunkt 169—171°.

Zum Schluss stellt der Verfasser Speculationen über die Constitution der Usninsäure und ihrer Derivate an, hinsichtlich derer auf das Original verwiesen werden muss.

II. Fiscinsäure (*Acido fiscico*) wurde von Seichilone aus *Fiscia parietina* durch siedenden Alkohol ausgezogen. Das anfänglich schwarze Extract wird zu ihrer Darstellung mit Aether erschöpft und der Rückstand mehrmals durch Benzol bei Anwesenheit von Thierkohle gelöst und umkrystallisirt. Die noch rothbraunen Kryställchen werden in Kalilauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure wieder gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch kanariengelbe

Nadeln von 200<sup>0</sup> Schmelzpunkt erhalten werden. Sie enthält etwa 67.50 pCt. Kohlenstoff und 4.9 pCt. Wasserstoff, ähnelt der Chrysophansäure und liefert mit Zinkstaub destillirt einen Kohlenwasserstoff, welcher weder Anthracen noch Methylanthracen ist.

III. Atranorsäure und ihre Derivate. — Rangiformsäure. Atranorsäure, welche in *Lecanora atra* von Usninsäure begleitet ist, findet sich auch in *Cladonia rangiformis*, hier aber gemeinschaftlich mit einer neuen Säure, der Rangiformsäure. Die Atranorsäure,  $C_{19}H_{18}O_8$ , einige Stunden mit Wasser auf 150<sup>0</sup> erhitzt, giebt Kohlensäure ab, indem zwei Substanzen gebildet werden: Atranorinsäure,  $C_9H_{10}O_4$ , welche aus Wasser in glänzenden, bei 100 — 101<sup>0</sup> schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Nadeln krystallisirt und Atrarsäure, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 140 — 141<sup>0</sup> und der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_8$ . Die Rangiformsäure wird von der Atranorsäure durch Alkohol getrennt, worin die letztere löslich ist und aus Benzol umkrystallisirt. Sie krystallisirt in weissen, bei 104 — 106<sup>0</sup> schmelzenden Blättchen und hat, wie es scheint, die Zusammensetzung  $C_{11}H_{18}O_3$ . Mylius.

Untersuchungen über die Aether der Rechtsweinsäure von Amé Pictet (*Arch. des sciences phys. et nat.* [III] VII, 82—97). Die Rechtsweinsäure als zweibasische Säure und zweiatomiger Alkohol kann dreierlei Arten symmetrischer Aether liefern, je nachdem den Carboxyl- oder Hydroxylwasserstoffen Alkohol- resp. Säurederivate substituirt oder beiderlei Substitutionen gleichzeitig vorgenommen sind. R. Anschütz hat bereits in Gemeinschaft mit dem Verfasser (*diese Berichte* XIII, 1175) über einige derartige Produkte Mittheilung gemacht und muss auf diese verwiesen werden, um Wiederholungen zu vermeiden. Neu sind die Angaben 1) von Aethern mit zwei Alkoholradikalen: über den Rechtsweinsäurediisopropyläther und über den Rechtsweinsäurediisobutyläther; ersterer ist eine Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.1300 g bei 20<sup>0</sup>; sein Siedepunkt liegt bei 275<sup>0</sup>. Der zweite schmilzt bei 68<sup>0</sup> und siedet bei 323—325<sup>0</sup>. 2) Von den Aethern mit zwei Säureradikalen, in denen also die Carboxylgruppen nicht angegriffen sind, wird die Diacetylrechtsweinsäure aus dem (l. c. 1178 beschriebenen) Anhydride durch Stehenlassen an feuchter Luft gewonnen; sie ist eine syrupöse, farblose Flüssigkeit, auch unter 0<sup>0</sup> nicht krystallinisch, wenig löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die Dibenzoylrechtsweinsäure wird aus dem betreffenden Anhydride durch Behandlung mit heissem Wasser dargestellt und krystallisirt in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten; sie ist sehr löslich in Alkohol, weniger in Chloroform, beinahe

unlöslich in kaltem Wasser und in Benzol, schmilzt bei  $90^{\circ}$  und erstarrt nicht wieder beim Erkalten, sondern bleibt als Syrup zurück; stärker erhitzt verliert sie Wasser und verwandelt sich von Neuem in eine krystallinische, weisse, bei  $132^{\circ}$  schmelzende Materie, welche die wasserfreie Säure darstellt. 3) Vollständig substituirte Aether entstehen durch Einwirkung von Acetyl- oder Benzoylchlorid auf die Aether der ersteren Art oder durch Aetherification derjenigen der letzteren Gattung vermittelt Alkohol und Salzsäure. Der Diacetylrechtsweinsäuredimethyläther bildet farblose, klinorhombische Krystalle vom Schmelzpunkt  $103^{\circ}$ , der Diacetylrechtsweinsäurediäthyläther grosse, demselben Systeme angehörige vom Schmelzpunkt  $66.5^{\circ}$ ; Siedepunkt  $291-292^{\circ}$ . Der Diacetylrechtsweinsäuredipropyläther ist eine farblose, ölige und bei  $313^{\circ}$  unzersetzt destillirende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu durchsichtigen Krystallen erstarrt, welche bei  $31^{\circ}$  schmelzen, der Diacetylrechtsweinsäurediisobutyläther ein farbloses Oel, das bei  $0^{\circ}$  nicht erstarrt und bei  $322-324^{\circ}$  siedet. Dibenzoylrechtsweinsäuredimethyläther: kleine, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol sehr wenig lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $132^{\circ}$ ; Dibenzoylrechtsweinsäurediäthyl- und diisobutyläther: Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser, die bei  $-17^{\circ}$  nicht erstarren und nicht unzersetzt flüchtig sind, selbst nicht im Vacuum. — Verfasser hat dann untersucht, in wie weit die optischen Eigenschaften der Rechtsweinsäure durch den Eintritt der erwähnten Radikale in das Molekül Modificationen erleiden, und hierbei gefunden, dass in ähnlicher Weise wie Mannit zum Nitromannit, Camphorsäure zu ihrem Anhydride u. s. w. ein entgegengesetztes optisches Verhalten zeigen, so auch eine grosse Anzahl von Aetherderivaten der Rechtsweinsäuren die Polarisationsebene nicht mehr nach rechts, sondern nach links dreht. — Ferner scheint uns aus den Versuchen hervorzugehen, dass das spezifische Drehungsvermögen der einzelnen Aether der verschiedenen Klassen einer gewissen Gesetzmässigkeit unterliegt, insofern sich durch die Substitution des Carboxylwasserstoffs durch Alkoholradicale die Rotationswirkung nach rechts um so mehr vergrössert, je kohlenstoffreicher diese Radicale sind, während umgekehrt bei denjenigen Derivaten, die durch Ersetzung des Hydroxyl- (Alkohol-) wasserstoffs entstanden sind, die Werthe für das Rotationsvermögen sich verringern und bald negativ werden, und dies um so schneller, je mehr Kohlenstoffatome die nun eingefügten Säureradiale enthalten.

P. Meyer.

**Die Kohlehydrate des *Fucus amylaceus*** von H. G. Greenish (*Arch. Pharm.* 17, 241 — 257, 321 — 335). Die Untersuchung des *Sphaerococcus lichenoïdes*, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muss, ergab, dass die in der Droge enthaltene gallertbildende Substanz mit dem Lichenin nicht identisch ist, da sie in



Kupferoxydammoniak sich nicht löst, durch Alkohol nur schwer gefällt wird und bei der Spaltung mit Salzsäure Arabinose liefert, sich daher vielmehr wie die Gelose Payens verhält. Mannit enthält die Droge nicht, doch wird die Möglichkeit angenommen, dass solcher in der frischen Alge vorkommen mag. Durch Salzsäure konnte aus dem mit Wasser erschöpften Material ein von Pararabin verschiedenes Kohlehydrat ausgezogen werden, welches ein schneeweisses, in Wasser aufquellendes Pulver bildet. Es ist nur wenig in Wasser löslich, wird aus dieser Lösung nur durch Bleiessig gefällt, reducirt nicht Fehling's Lösung und wird durch Kochen mit Säuren in Traubenzucker umgewandelt. Es wird ihm der Name Paramylan gegeben. Ausserdem wurde Metarabin, Holzgummi und Cellulose gefunden. Mylus.

**Zur Kenntniss der Oxydation des Rohrzuckers** von C. Heyer (*Arch. Pharm.* 17, 336—350, 430—450). Die Oxydation von Rohrzucker wurde einerseits durch Chromsäure, andererseits durch Kaliumpermanganat ausgeführt und qualitativ und quantitativ untersucht. Es zeigte sich dabei, dass Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure entstehen und zwar in verschiedenen Verhältnissen, je nach der Menge der wirkenden Oxydationsmittel und der Verdünnung. So entstehen, wenn 12 CrO<sub>3</sub> auf 1 Molekül Zucker kommen, auf 1 Mol. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2 Mol. CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Wenn dagegen das Molekularverhältniss von Zucker zu Chromsäure 1:8 genommen wurde, so war das Verhältniss 1 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 3 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Durch 16 Aeq. Chromsäure bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und andauerndes Erhitzen konnte der Zucker völlig zu Kohlensäure oxydirt werden. Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation des Rohrzuckers durch Permanganat; Oxalsäure jedoch nur dann, wenn das Oxydationsmittel in sehr verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. In saurer Lösung oxydirt das Permanganat den Zucker nur zu Ameisensäure und Kohlensäure, bei hinreichender Concentration und Menge nur zu Kohlensäure. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Aufsuchung der »Diepinsäure, Triepinsäure und Hexepinsäure« Maumené's (siehe *diese Berichte* V, 650; XII, 372) gewidmet, ohne dass es trotz zahlreicher Versuche, je gelungen wäre, etwas anderes als die schon genannten Oxydationsprodukte zu erhalten. Jene Säuren von Maumené dürften daher kaum existiren. Mylus.

**Ueber eine neue Klasse von Cyanverbindungen mit saurer Reaktion.** Cyanmalonsäureäther von A. Haller (*Compt. rend.* 25, 142). Leitet man in eine Lösung von Natriummalonsäureäther unter äusserer Abkühlung Chlorcyan ein, bis die Flüssigkeit nach Chlorcyan zu riechen beginnt, verdünnt mit Wasser und entfernt durch Ausschütteln mit Aether den nicht veränderten Malonsäureäther und den grösseren Theil des Alkohols, so erhält man eine Lösung, welche nach

dem Ansäuern an Aether Cyanmalonsäureäther abgiebt. Um diesen zu reinigen, genügt es, ihn in Soda zu lösen und mit einer Säure wieder zu fällen. Man kann ihn auch, aber nur unter grossem Verluste durch Destillation im Vacuum reinigen, wobei er zum Theil bei 25 mm Druck zwischen 120—130° übergeht. Der Cyanmalonsäureäther  $\text{CH}(\text{CN}) \cdot (\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$  ist eine farblose, stechend riechende und sauer reagirende, an der Luft sich etwas roth färbende Flüssigkeit, wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien löslich. Er zersetzt mit Leichtigkeit Carbonate und liefert Salze. Das Natriumsalz  $\text{CNa} \cdot \text{CN} \cdot (\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$  ist eine in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Krystallmasse, das Kalksalz,  $(\text{C}_8 \text{H}_{10} \text{NO}_4)_2 \text{Ca} + 2\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$ , bildet gute Krystalle und ist leichter in Alkohol wie in Wasser löslich; das Bleisalz,  $(\text{C}_8 \text{H}_{10} \text{NO}_4)_2 \text{Pb} + \text{H}_2 \text{O}$ , scheidet sich in Nadelgruppen aus, die bei 87—88° zu einem Glase schmelzen.

Pinner.

**Ueber Monochloraldehyd** von Konrad Natterer (*Monatsh. f. Chemie* 3, 442—464). Es ist Verfasser gelungen, den einfach gechlorten Acetaldehyd in reinem Zustande aus dem Monochloracetal, welches er durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dichloräther darstellte, durch Destillation mit entwässerter Oxalsäure zu erhalten. Das durch Fractionirung vorläufig gereinigte und bei 87—91° siedende Rohprodukt erstarrt beim längeren Verweilen in einer Kältemischung, wenn man einen Krystall des Hydrats hineinwirft, zu einem Brei und besteht aus dem Hydrat des Chloraldehyds,  $2\text{C}_2 \text{H}_3 \text{ClO} + \text{H}_2 \text{O}$ . Dieses Hydrat ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bildet monosymmetrische Tafeln ( $a : b : c = 1.2972 : 1 : 0.5442$ ,  $ac = 95^\circ 14'$ ), besitzt schwachen obstartigen Geruch, erzeugt in Lösung auf der Haut gelbe Flecken, hat keinen constanten Schmelzpunkt, sondern geht nach und nach zwischen 43—50° in den flüssigen Zustand über und siedet constant bei 85.5°, indem es dabei in Wasser und den Aldehyd zerfällt. Durch Chloracetyl wird das Hydrat in die Acetylchloridverbindung des Chloraldehyds,  $\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CH} \text{Cl}(\text{OC}_2 \text{H}_3 \text{O})$ , welches ein angenehm fruchtartig riechendes, unter einiger Zersetzung bei 165° siedendes Oel ist, übergeführt. Mit Natriumbisulfit vereinigt sich das Hydrat ebenso wie der wasserfreie Chloraldehyd zu der Verbindung  $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{ClO} \cdot \text{NaHSO}_3 + 2\text{H}_2 \text{O}$ , welche über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verliert, aus Alkohol mit  $\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$  krystallisirt und nur durch Kaliumbisulfat in glatter Weise in ihre Componenten wieder zerlegt werden kann. An der Luft erleidet das Hydrat keine Oxydation, durch Salpetersäure wird es leicht in Monochloressigsäure verwandelt. Aus dem Hydrat kann man den wasserfreien Chloraldehyd nur durch wiederholtes Leiten der dampfförmigen Substanz durch 100° heisse, mit Chlorcalcium gefüllte Röhren gewinnen. So dargestellt, ist der Chlor-

aldehyd in frischem Zustande eine leicht bewegliche, äusserst scharf riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit, die beim Aufbewahren in kurzer Zeit in eine porcellanartige, amorphe Masse sich umwandelt, dann unlöslich ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform und oberhalb 100° allmählich, ohne zu schmelzen, unter Uebergang in den flüssigen Chloraldehyd sich verflüchtigt. Setzt man zu dem aus Oxalsäure und Chloracetal erhaltenen und durch eine Kältemischung gut gekühlten, unreinen Chloraldehydhydrat nach und nach  $\frac{1}{2}$  Volumen gut gekühlter, concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich allmählich ein Krystallbrei aus, der mit Eiswasser, dann mit kleinen Mengen Weingeistes gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, aus rhombischen Nadeln besteht ( $a : b : c = 1.5093 : 1 : 0.9407$ ), bei 87 bis 87.5° schmilzt, die Zusammensetzung  $(C_2H_3ClO)_n$  besitzt und oberhalb 210° in gewöhnlichen Chloraldehyd sich umwandelt. Diese Polymerisirung durch Schwefelsäure ist die bequemste Methode zur Reindarstellung des Chloraldehydes aus dem Rohprodukt.

Pinner.

**Ueber die Dibromadditionsprodukte der Crotonsäuren und der Methacrylsäure** von Carl Kolbe (*Journ. f. prakt. Chemie* N. F. 25, 369). Die Methacrylsäure wurde nach Fittig und Prehn (*Ann. Chem. Pharm.* 188, 42) durch Kochen von Citrabrombrenzweinsäure mit kohlen saurem Natron dargestellt. Das zur Darstellung der letzteren verwendete Citraconsäureanhydrid wurde nach der Angabe von Fittig bereitet. Die aus der Methacrylsäure durch Addition von Brom gewonnene Dibromisobuttersäure, Schmp. 48°, zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromwasserstoff, Kohlensäure, Aceton, etwas Propionaldehyd, gewöhnliche Brommethacrylsäure und Bromoxyisobuttersäure. Dieselbe Zersetzung erleidet die Dibromisobuttersäure beim Kochen mit kohlen saurem Natron, nur mit dem Unterschied, dass hier Aceton in grösserer Menge entsteht, während bei der Zersetzung durch Wasser die Bromoxyisobuttersäure vorwiegt. Die letztere, welche aus heissem Benzol in weissen, bei 100—101° schmelzenden Nadeln krystallisirt, liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam die gewöhnliche, bei 78—79° schmelzende Oxyisobuttersäure. Nach diesen Umsetzungen ist in der Methacrylsäure eine Methylen-Gruppe und nicht eine Methenyl-Gruppe mit zwei freien Valenzen anzunehmen. (Vergl. Fittig, *Ann. Chem. Pharm.* 188, 103). Beim Erwärmen der Dibromisobuttersäure mit Natronlauge entsteht nur die bei 63° schmelzende Brommethacrylsäure, deren Kalksalz mit 3 Molekülen Wasser krystallisirt. — Die aus normaler Crotonsäure gewonnene Dibrombuttersäure, Schmp. 87°, zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Natriumcarbonat in Bromwasserstoff, Kohlensäure, Monobromcrotonsäure (Schmp. 90°), Bromoxybuttersäure und das bei 58°—59° siedende  $\beta$ -Brompropylen, welche Produkte mit Ausnahme der Bromoxybuttersäure auch von Körner (*Ann. Chem.* 137, 233) auf demselben Wege

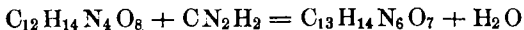
erhalten wurden, während Michaël und Norton (*diese Berichte* XIV, 1202) bei Anwendung von alkoholischem Kali nur Monobromcrotonsäure erhielten. Diese Säure erhielt der Verfasser ebenfalls als einziges Reaktionsprodukt bei Anwendung von wässriger Natronlauge. Sie wurde als eine einheitliche Substanz erkannt und besteht nicht aus zwei Isomeren, welche Erlenmeyer und Müller (*diese Berichte* XV, 49) durch Behandlung von Dibrombuttersäure mit alkoholischem Kali erhalten haben. — Dieselbe Dibrombuttersäure, welche sich beim Bromiren der normalen Crotonsäure bildet, entsteht aus der Isocrotonsäure, welche letztere nach den Angaben von Geuther (*Journ. f. prakt. Chem.* 3, 431) aus Chlorisocrotonsäure dargestellt war, die ihrerseits neben einer isomeren, bei der Einwirkung des Chlorphosphors auf Acetessigäther entsteht.

Schotten.

**Ueber gemischte Alloxantine** von Rudolf Andreasch (*Monatsh. f. Chemie* 3, 428—432). Durch Vermischen von Dimethylaloxantinsäure mit der äquivalenten Menge Alloxan, beide in wenig Wasser gelöst, erhält man das unsymmetrische Dimethylalloxanthin,  $C_{10}H_{10}N_4O_8 + H_2O$ , als krystallinischen Niederschlag, der ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether ist und an der Luft erhitzt, schon unter  $100^{\circ}$  sich stark röthet. Beim Vermischen von Monomethylalloxan und Dialursäure entsteht in gleicher Weise Methylalloxanthin,  $C_9H_8N_4O_8 + 3H_2O$ , als krystallinischer Niederschlag.

Pinner.

**Ueber Cyamidoamalinsäure** von Rud. Andreasch (*Monatsh. f. Chemie* 3, 433—435). Da Mulder aus Cyanamid und Alloxantin Isoharnsäure neben Alloxan erhalten hatte ( $C_8H_6N_4O_8 + CN_2H_2 = C_5H_4N_4O_3 + C_4H_4N_2O_5$ ), suchte Verfasser aus Tetramethylalloxanthin (Amalinsäure) durch dieselbe Reaktion dimethylirte Isoharnsäure zu gewinnen. Es entsteht jedoch beim Kochen von Cyanamid mit Amalinsäure nach der Gleichung



die aus heissem Wasser in kurzen Nadelchen krystallisirende, beim Erhitzen unter Entwicklung rother Dämpfe sich zersetzende Cyamidoamalinsäure. Dieselbe ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich sowohl in Alkalien wie in Säuren und reducirt in alkalischer Lösung sofort Silberlösung.

Pinner.

**Ueber ein Reduktionsprodukt des Cholestrophans, den Dimethylglyoxyllharnstoff** von Rud. Andreasch (*Monatsh. f. Chemie* 3, 436—441). Bei der Reduktion des Cholestrophans (Dimethylparabansäure) mit Zink und ganz verdünnter Schwefelsäure entsteht Dimethylglyoxyllharnstoff,  $C_5H_8N_2O_3$ , der äusserst leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist, bei der Oxydation in Chole-

strophan sich zurückverwandelt und beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Oxalsäure, Glycolsäure und Methyamin zerfällt.

Pinner.

**Ueber das optische Drehungsvermögen des Tyrosins und Cystins** von Jul. Mauthner (*Monatsh. f. Chemie* 3, 343). Das Tyrosin ist, wie Verfasser gefunden hat, linksdrehend und zwar ist sein Drehungsvermögen ( $\alpha_D$ ) in salzsaurer Lösung =  $-7.98^\circ$ , in Kalilauge gelöst =  $-9.01^\circ$ . Auch das Cystin ist stark linksdrehend.

Pinner.

**Krystallwassergehalt und Löslichkeitscurve des buttersauren Calciums** von Otto Hecht (*Annalen* 213, 65—74). Da der Krystallwassergehalt des buttersauren Calciums verschieden angegeben ist, hat Verfasser denselben nochmals bestimmt und gefunden, dass zwischen  $6^\circ$  und  $80^\circ$  das Calciumbutyrat stets  $1\text{H}_2\text{O}$  enthält. Ferner wurde für verschiedene Temperaturen die Löslichkeit des Salzes bestimmt. 100 Theile Wasser lösen wasserfreies Salz:

bei $0^\circ$	19.40 Theile	bei $50^\circ$	15.39 Theile
» $5^\circ$	18.94 »	» $55^\circ$	15.20 »
» $10^\circ$	18.48 »	» $60^\circ$	15.05 »
» $15^\circ$	18.02 »	» $65^\circ$	15.00 »
» $20^\circ$	17.56 »	» $70^\circ$	15.00 »
» $25^\circ$	17.11 »	» $75^\circ$	15.00 »
» $30^\circ$	16.67 »	» $80^\circ$	15.00 »
» $35^\circ$	16.27 »	» $85^\circ$	15.04 »
» $40^\circ$	15.92 »	» $90^\circ$	15.10 »
» $45^\circ$	15.64 »	» $95^\circ$	15.30 »
		» $100^\circ$	15.81 »

Die Löslichkeit nimmt also, wie schon Lieben gefunden hat, oberhalb  $80^\circ$  wieder zu.

Pinner.

**Ueber die Einwirkung von Unterchlorsäure auf Hexylen** von Julius Domac (*Annalen* 213, 124). Beim Leiten von  $\text{ClO}_2$  auf Hexylen wird dieses orangefarben, am Sonnenlicht aber wieder farblos. Wiederholt man das Zuleiten des Chlordioxyds, bis das Hexylen nach 24stündiger Belichtung noch nicht entfärbt ist und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so nimmt dieses kleine Mengen von Säuren (Chlorsäure, Buttersäure und vornehmlich Essigsäure) auf, während das unlösliche Oel im Vacuum destillirt, annähernd die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$  ergab. Dieses Chlorprodukt geht bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure in den von Erlenmeyer und Wanklyn aus dem  $\beta$ -Hexyljodür dargestellten, bei  $136$ — $138^\circ$  siedenden Hexylalkohol über.

Pinner.

**Untersuchungen über die Curven der Löslichkeit der verschiedenen Weinsäuremodifikationen in Wasser** von E. Leidie (*Compt. rend.* 95, 87). Der Löslichkeitscoefficient der Rechtsweinsäure zwischen

0° und 40° wird durch die Formel ausgedrückt  $y = 115.04 + 0.9176t + 0.01511t^2$ . Oberhalb 40° steigt die Löslichkeit der Säure weniger schnell und zwischen 45° und 100° kann sie ausgedrückt werden durch die Formel  $y = 135.5 + 0.30259t + 0.017749t^2$ . Genau dieselbe Löslichkeit für alle Temperaturen besitzt die Linksweinsäure. Die Löslichkeit der Traubensäure von 0°—35° wird durch die Formel  $y = 8.1728 + 0.3391t + 0.07613t^2$  ausgedrückt. Oberhalb 35° steigt jedoch die Löslichkeit dieser Säure rascher und zwischen 40° und 111° wird sie wiedergegeben durch die Formel  $y = 0.2069 + 0.615762t + 0.007602t^2$ . In 100 g Wasser lösen sich:

Temperatur	Weinsäure	Traubensäure, wasserfrei
0°	115.04 g	8.16 g
5°	120.00 »	10.05 »
10°	125.72 »	12.32 »
15°	132.20 »	14.97 »
20°	139.44 »	18.00 »
25°	147.44 »	21.41 »
30°	156.20 »	25.20 »
35°	165.72 »	29.37 »
40°	176.00 »	37.00 »
45°	185.06 »	43.31 »
50°	195.00 »	50.00 »
55°	205.83 »	57.07 »
60°	217.55 »	64.52 »
65°	230.16 »	72.35 »
70°	243.66 »	80.56 »
75°	258.05 »	89.15 »
80°	273.33 »	98.12 »
85°	289.50 »	107.47 »
90°	306.56 »	117.20 »
95°	324.51 »	127.31 »
100°	343.35 »	137.80 »

Pinner.

**Ueber eine Verbindung des Schwefelsäureanhydrids mit Phenol** von A. Hölzer (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 25, 462). Leitet man schweflige Säure in trocknes Phenol und destillirt dann, so geht bei 140° ein gelbes Oel über, das zu sehr grossen, gut ausgebildeten, rhombischen, nahezu rechteckigen Tafeln erstarrt. Die Krystalle schmelzen zwischen 25° und 30° und entstehen wieder, wenn die schweflige Säure nicht entweichen kann. An der Luft, im Vacuum und beim Erhitzen im Kohlensäurestrom verlieren sie alle schweflige Säure. Nach mehreren, unter sich differirenden Schwefelsäure-

bestimmungen (mittelst Bromwasser) sind die Krystalle eine Verbindung von 1 Molekül Schwefelsäure mit 4 oder 5 Molekülen Phenol.

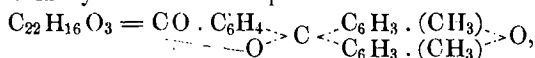
Schotten.

**Ueber eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure** von A. Klepl (*Journ. f. prakt. Chem.* N. F. 25, 464). Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure zerfallen, im geschlossenen Rohr auf 260° erhitzt, glatt in Phenol und Kohlensäure. Während des Abkühlens erstarrt der Röhreninhalt zu Krystallen, welche den Kochsalzpyramiden mit treppenförmigen Wänden gleichen. Die Krystalle schmelzen bei 37°. An der Luft, ebenso wie beim Uebergiessen mit Wasser, Alkohol oder Aether, zerfallen sie. — Es ist bemerkenswerth, dass die Metoxybenzoësäure bei der oben angegebenen Temperatur unverändert bleibt. Erst bei 300° bräunt sie sich.

Schotten.

**Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen** von Adolf Baeyer (*Annalen* 212, 340—353). Vierte Abhandlung.

1) Das Parakresolphtaleinhydrat von V. Drewsen. Durch 6—8stündiges Erhitzen von 20 Theilen *p*-Kresol, 14 Theilen Phtalsäureanhydrid und 8 Theilen Schwefelsäure auf 160—165°, erhält man das Anhydrid des Kresolphtaleins



welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Chloroform gereinigt, gelbe, rhombische Tafeln bildet ( $a:b:c = 0.4638:1:0.7753$ ; beobachtete Flächen 010, 110, 001, 011), sehr wenig in Alkohol, Aether und Benzol, besser in Eisessig, sehr leicht in Chloroform sich löst, unlöslich ist in Ligroin, Alkalien und verdünnten Säuren, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, grün fluorescirender Farbe sich auflöst, bei 246° schmilzt und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt. Mit Eisessig und Zinkstaub gekocht, geht es in Kresolphthalinhydrat,  $\text{CH} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \nearrow \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \searrow \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right. \text{O}$ , über, welches sehr leicht in

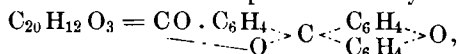
Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform sich löst, ebenso in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten, bei 210° schmilzt, dann bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt und in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe sich auflöst. Aus dieser Lösung wird durch Wasser ein brauner, flockiger Niederschlag gefällt, wahrscheinlich das Phtalidin, aber zu sehr zersetzlich, um in reinem Zustande dargestellt werden zu können. — Mit Kaliumhydrat auf über 200° erhitzt, spaltet sich das Phtalein in Benzoësäure und in Dimethyldioxybenzophenon,

$\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH} \nearrow \\ \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH} \searrow \end{array} \right.$  welches unlöslich in Wasser und verdünnten

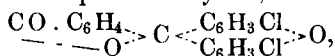
Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien ist, bei 104 bis 105° schmilzt und in höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigt.

Mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit auf 200° erhitzt, geht das Phtalein in das entsprechende Anthrachinonderivat (Methylerythroxyanthrachinon) über, welches in röthlich gelben Nadeln sublimirt, in Alkalien mit violettrother Farbe sich löst, mit Barytwasser einen röthlich-violetten Lack giebt, aber wegen zu geringer Ausbeute nicht analysirt werden konnte.

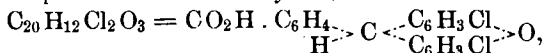
2) Ueber das Phenolphtaleinanhydrid und die Constitution des Fluoresceins von A. Baeyer. Bei der Darstellung des Phenolphtaleins mittelst Schwefelsäure entsteht in geringer Menge ein in Alkalien unlösliches Phenolphtaleinanhydrid,



welches aus Alkohol in stark gestreiften, flachen Nadeln krystallisirt, bei 173—175° schmilzt, durch Salpetersäure nitriert wird und durch Brom in ein schwer lösliches, bei 255—258° schmelzendes Dibromphtaleinanhydrid übergeht. Mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub behandelt, geht das Phtaleinanhydrid in das Phtalinanhydrid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , über, welches in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich ist und bei 214—217° schmilzt. Das bereits früher dargestellte und beschriebene, aus dem Fluorescein erhaltliche Fluoresceinchlorid oder Dichlorphtaleinanhydrid,



liefert ebenfalls beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub das entsprechende Phtalinanhydrid,



welches farblose, bei 226° schmelzende Nadeln bildet. — Da im gewöhnlichen Phenolphtalein die Hydroxyle zu dem das Molekül zusammenhaltenden Kohlenstoffatom in der Parastellung sich befinden, so hält Hr. Baeyer es für wahrscheinlich, dass in solchem Falle die Hydroxyle der beiden Phenolradicale zur Anhydridbildung nicht geneigt sind, dagegen, wenn sie in der Meta- oder Orthostellung sich befinden, wie es beim Fluorescein, dem Orcinphtalein, dem *p*-Kresolphtalein u. s. w. der Fall ist.

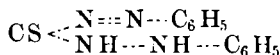
Pinner.

**Einwirkung des Chloroforms auf  $\beta$ -Naphтол** von G. Rousseau (*Compt. rend.* 95, 39). Diese Reaction, durch welche Verfasser früher ein Pinakon,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , (*diese Berichte* XV, 732) gewonnen hat, ist von ihm weiter studirt worden, ohne dass es gelungen wäre, den Verlauf der zahlreichen neben- und nacheinander verlaufenden Umsetzungen völlig aufzuklären. Wie Kauffmann kennen gelehrt hat (*diese Berichte* XV, 804), entsteht hierbei in untergeordneter Menge der Naphtotaldehyd,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} \cdot \text{CHO}$ ; ferner entwickelt sich während der ganzen Dauer der Einwirkung des Chloroforms Kohlenoxyd und es

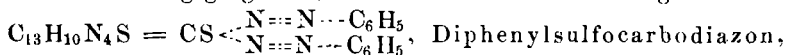


bildet sich eine Reihe anderer Produkte, von denen ein Theil in Alkalien löslich, ein anderer darin unlöslich ist. Unlöslich in Alkalien sind: 1) Das Pinakon,  $C_{22}H_{14}O_2$ , dem die Constitution  $\begin{array}{c} C_{10}H_6 \cdot C(OH) \\ | \\ C_{10}H_6 \cdot C(OH) \end{array}$  zugeschrieben wird; 2) das dem Pinakon entsprechende Pinakolin,  $C_{22}H_{12}O$ ; 3) ein einatomiger Alkohol,  $C_{22}H_{14}O$  und 4) ein Harz, welches 96 pCt. C enthält und ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen zu sein scheint. In Alkalien löslich ist ausser dem Naphtolaldehyd ein sauerstoffreiches (47 pCt. Sauerstoff) Harz. Pinner.

**Ueber die Hydrazinverbindungen** von Emil Fischer (*Ann.* 212, 316—330.) I. Sulfoharnstoffe des Phenylhydrazins von E. Fischer und E. Besthorn. Wie in den *Berichten* IX, 884 mitgetheilt ist, geht der Sulfoharnstoff des Phenylhydrazins  $C_{13}H_{14}N_4S$  beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht über in einen Farbstoff  $C_{13}H_{12}N_4S$ , der jetzt als Diphenylsulfocarbazon bezeichnet wird. Der Farbstoff besitzt den Charakter einer Säure, seine Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden sind dunkelroth gefärbt und leicht löslich in Wasser. Dagegen ist das in Wasser unlösliche, in heissem Chloroform ziemlich leicht lösliche und daraus in feinen Prismen krystallisirende Zinksalz  $(C_{13}H_{12}N_4S)_2ZnO$  oder  $(C_{13}H_{11}N_4S)_2Zn + H_2O$  rothviolett gefärbt. Das Bleisalz ist ein rothbrauner, in heisser Alkalilauge mit rother Farbe löslicher, das Silbersalz ein braunvioletter, in Alkalien und Chloroform unlöslicher, das Quecksilberoxydsalz ein braunrother, in Chloroform mit rother Farbe löslicher Niederschlag. Bei der Bildung des Diphenylsulfocarbazon aus dem Sulfoharnstoff (Diphenylsulfocarbazid) findet zugleich eine Reduction statt und es entstehen ausserdem Anilin und eine Verbindung  $C_7H_9N_3S$ , Phenylsulfosemicarbazid:  $2C_{13}H_{14}N_4S = C_{13}H_{12}N_4S + C_6H_7N + C_7H_9N_3S$ . Dem Diphenylsulfocarbazon wird die Constitutionsformel



gegeben. Erwärmt man eine Lösung des Diphenylsulfocarbazon in alkoholischer Kalilauge mit Braunstein, bis die Farbe aus hellroth in dunkelroth übergegangen ist, so erhält man die Verbindung



welche theils aus der warm filtrirten Lösung beim Erkalten herauskrystallisirt, theils dem Braunstein durch Auskochen entzogen werden kann. Dieses Oxydationsprodukt ist unlöslich in Alkalien, schwer löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol und verpufft beim Erhitzen. Die dunkelrothe Lösung des Farbstoffs in verdünnter Natronlauge wird durch Zinkstaub schnell

entfärbt, indem sich zunächst der Sulfoharnstoff des Phenylhydrazins zurückbildet, beim Erwärmen jedoch geht die Reduktion weiter und es entsteht neben Anilin das

Phenylsulfosemicarbazid,  $C_7H_9N_3S = CS \begin{matrix} \diagup NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ .

Letzteres krystallisiert aus Alkohol in kleinen weissen monosymmetrischen Nadeln ( $a : b : c = 2.6028 : 1 : 1.4714$ ,  $\beta = 83^\circ 49'$ ; beobachtete Flächen  $0P, P, \infty \bar{P} \infty, 2\bar{P} \infty, 2P$ ), schmilzt unter beginnender Zersetzung bei  $200-201^\circ$  und ist schwer in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, leichter in Alkohol löslich. Das Phenylsulfosemicarbazid wird jedoch weit leichter durch 12stündiges Kochen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Rhodanammonium in alkalischer Lösung gewonnen. Erhitzt man dies Semicarbazid mit concentrirter Salzsäure auf  $120-130^\circ$ , so spaltet es Ammoniak ab, und es entsteht das beim Erkalten in Nadelbüscheln sich abscheidende Chlorhydrat des Phenylsulfocarbuzins  $C_7H_6N_2O$ . Die freie Base krystallisiert aus Wasser in silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei  $129^\circ$ , destillirt in kleinen Mengen unzersetzt und ist sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Das Chlorhydrat  $C_7H_6N_2S \cdot HCl$  ist leicht in Wasser, schwer in starker Salzsäure löslich und schmilzt unter Zersetzung bei  $240^\circ$ ; das schwer lösliche Platinsalz  $(C_7H_6N_2S)_2H_2PtCl_6$  krystallisiert in gelben schiefen Prismen, das leicht lösliche Sulfat in Nadelbüscheln. Das Prikat ist schwer löslich, das Chromat fast unlöslich. Mit ammoniakalischer Silberlösung liefert die Base die Silberverbindung  $C_7H_5N_2S Ag$  als weissen flockigen Niederschlag. Die Acetylverbindung  $C_7H_5N_2S \cdot C_2H_3O$ , durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisiert in farblosen Tafeln, die bei  $186-187^\circ$  schmelzen. Die Benzoylverbindung schmilzt ebenfalls bei  $186^\circ$ . Beim Erhitzen mit Jodmethyl auf  $100^\circ$  liefert das Carbuzin die Jodmethylverbindung, aus welcher durch Alkali das Methylphenylsulfocarbuzin  $C_7H_5N_2S \cdot CH_3$  gewonnen werden kann. Letzteres bildet farblose schiefe Tafeln, schmilzt bei  $123^\circ$  und ist sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. In Chloroformlösung mit Brom versetzt liefert das Carbuzin Bromphenylsulfocarbuzin  $C_7H_5BrN_2S$  als krystallinischen, bei  $210^\circ$  schmelzenden Niederschlag. — Das Carbuzin wird durch Reduktions- und schwächere Oxydationsmittel nicht angegriffen, dagegen durch Kaliumpermanganat und Chlorkalk leicht oxydirt. Letzterer giebt mit der Base einen dunkelvioletten flockigen Niederschlag, der in concentrirter Schwefelsäure mit tieferer Farbe löslich ist. Als wahrscheinlichste Formel für das Phenylsulfo-

carbuzin wird  $CS \begin{matrix} \diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \end{matrix}$  angenommen.

II. Hydrazinbenzoësäuren. Dem in den *Berichten* XIII, 681 bereits Mitgetheilten ist Folgendes hinzuzufügen. Das *o*-Hydrazinbenzoësäureanhydrid  $C_7H_6N_3O$ , krystallisirt in monosymmetrischen meist sechsseitigen Tafeln ( $a:b:c = 1.072:1:0.664$ ,  $\beta = 75^\circ 18'$ ), beginnt bei  $220^\circ$  zusammenzubacken und sich zu färben, um unter fortschreitender Zersetzung bei  $242^\circ$  zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zu schmelzen, besitzt nicht nur saure, sondern auch basische Eigenschaften (analysirt ist ein wasserhaltiges Natriumsalz  $C_7H_5N_2O \cdot Na$  und das Chlorhydrat  $C_7H_6N_2O \cdot HCl$ ) und verbindet sich auch mit Metallsalzen, so mit Quecksilberchlorid  $C_7H_6N_2O \cdot HgCl_2$  und mit Silbernitrat, beides krystallinische Niederschläge. Mit Essigsäureanhydrid gekocht liefert die Substanz die Diacetylverbindung  $C_7H_4N_2O(C_2H_3O)_2$ , die aus Alkohol in feinen weissen Nadeln krystallisirt und bei  $112^\circ$  schmilzt. — Die *p*-Hydrazinbenzoësäure  $C_7H_8N_2O_2$ , genau wie die Orthoverbindung dargestellt, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, die bei  $220$ — $225^\circ$  unter Zerfall in Kohlensäure und Phenylhydrazin schmelzen. Das zunächst bei der Darstellung gewonnene Chlorhydrat (vergl. a. a. O.) bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

III. Orthotolyhydrazin  $C_7H_7 \cdot N_2H_3$  bildet farblose schiefe Tafeln, schmilzt bei  $56^\circ$ , färbt sich an der Luft durch Oxydation allmählich braun und ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in Ligroïn löslich. Das Chlorhydrat  $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$  ist in starker Salzsäure schwer löslich und bildet seidenglänzende Nadeln; das sehr leicht lösliche Nitrat  $C_7H_{10}N_2 \cdot HNO_3$  bildet feine Blättchen.

Pinner.

**Einwirkung von Brom auf Chinolin und Pyridin** von E. Grimaux (*Compt. rend.* 95, 85). Setzt man nach und nach 2 Theile Brom zu 1 Theil Chinolin, welches man in 1—3 Theilen Wasser vertheilt hat, so erhält man, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden worden ist, einen rothen krystallinischen, stark nach Brom riechenden Niederschlag, der in 4 Theilen schwach erwärmten Chloroforms sich löst und beim Erkalten in feinen rothen Nadeln sich ausscheidet. Der Körper verliert schnell Brom und Bromwasserstoffsäure, so dass er nicht ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Er enthält 4 Br auf 9 C und liefert bei der Behandlung mit Kalilauge oder Schwefelwasserstoff wieder Chinolin. Kocht man diesen Körper, der wahrscheinlich  $C_9H_7N \cdot Br_4$  zusammengesetzt ist, mit Chloroform oder befeuchtet man ihn mit Alkohol, so geht er in die stabile Verbindung  $C_9H_7NBr_2 \cdot HBr$  über, welche grosse rothe Prismen bildet, sehr leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Bromwasserstoffsäure, gar nicht in Wasser und in Chloroform löslich ist, bei  $86^\circ$  schmilzt, beim Kochen mit Wasser in Chinolinbromhydrat übergeht und in Kalilauge und Sodalösung in

der Kälte anscheinend ohne Zersetzung sich löst. Das Pyridin liefert bei gleicher Behandlung mit Brom einen noch weniger beständigen Körper, der schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Chloroform zersetzt wird und durch Auflösen in Chloroform und starkes Abkühlen der Lösung in rothen Nadeln erhalten werden kann. Bei seiner Zersetzung durch Chloroform oder Alkohol liefert dieses Produkt eine in langen rothen Blättern krystallisirende, bei  $126^{\circ}$  schmelzende Verbindung, die in Wasser, Alkohol, Aether, ebenso ohne tiefere Zersetzung in kalter Kalilauge löslich ist und die Zusammensetzung  $(C_5 H_5 N Br_2)_2 \cdot HBr$  besitzt. — Auch das von Oechsner beschriebene *p*-Lutidin liefert ein wenig beständiges, bei  $64^{\circ}$  schmelzendes Bromadditionsprodukt.

Pinner.

**Synthetische Versuche in der Chinolinreihe** von Zd. H. Skraup (*Monatsh. für Chem.* 3, 381—385). Wie früher das *o*- und *p*-Toluchinolin hat jetzt Verfasser nach seiner Methode das *m*-Toluchinolin aus *m*-Amido- und Nitrotoluol dargestellt. Das neue Methylchinolin ist eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei  $-20^{\circ}$  noch nicht erstarrt, in verdünnter schwefelsaurer Lösung blaue Fluorescenz zeigt, bei  $259.7^{\circ}$  (corr., 747 mm Bar.) siedet und das spezifische Gewicht bei  $0^{\circ} = 1.0839$ , bei  $20^{\circ} = 1.0722$ , bei  $50^{\circ} = 1.0576$  besitzt. Sein Platindoppelsalz  $(C_{10} H_9 N \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$  krystallisirt in langen orangegelben, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Prismen; das sehr leicht lösliche Chlorhydrat krystallisirt nicht schwierig, ist hygroskopisch und wird an der Luft bald matt, am Licht carminroth. Das Pikrat schmilzt bei  $206-207^{\circ}$ . Das Jodmethylat  $C_{10} H_9 N \cdot CH_3 J + \frac{1}{2} H_2 O$  bildet lichtgelbe Nadeln.

Pinner.

**Ueber einige Nitroprodukte aus der Reihe des Brenzcatechins** von P. Weselsky und R. Benedikt (*Monatsh. für Chem.* 3, 386—393.) Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Brenzcatechin mit rauchender Salpetersäure haben die Verfasser zwei Nitrobrenzcatechine erhalten, von denen das eine mit Wasserdampf flüchtig ist, in langen, weichen, gelben Nadeln krystallisirt, bei  $86^{\circ}$  schmilzt, ziemlich leicht in Wasser löslich ist und durch Atzalkalien intensiv purpurroth gefärbt wird. Beim Stehen an der Luft geht diese Farbe allmählich in Braun über. Durch starke Salpetersäure wird das flüchtige Nitrobrenzcatechin zu Kohlensäure und Oxalsäure verbrannt. Das zweite Nitrobrenzcatechin ist nicht flüchtig, krystallisirt in langen, gelblichen, nicht biegsamen Nadeln, schmilzt bei  $168^{\circ}$  und ist identisch mit einem von Benedikt (*Wien. Acad. Ber.* 1877) früher beschriebenen Nitrobrenzcatechin, dessen Schmelzpunkt zu  $157^{\circ}$  angegeben wurde. — Das Eugenol liefert bei gleicher Behandlung nur ein einziges flüchtiges Nitroeugenol  $C_{10} H_{11} N O_4$ , das die Constitution  $C_6 H_2 \cdot \overset{1}{C_3} H_5 \cdot \overset{3}{O} C H_3 \cdot \overset{4}{O} H \cdot \overset{5}{N} O_2$  besitzen muss. Dasselbe bildet grosse

Glänzende, dem Kaliumbichromat sehr ähnliche asymmetrische Krystalle ( $a : b : c = 1 : 0.5471 : 0.6572$ , beobachtete Flächen 100, 010, 001, 110, 110, 101), schmilzt bei  $43-44^{\circ}$ , ist unzersetzt destillirbar, löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, giebt mit Aetzkali ein gut krystallisirendes Salz und wird durch Zinn und Salzsäure zu salzsaurem Amidochlorhydroeugenol ( $C_6H_2 \cdot C_3H_6Cl \cdot OCH_3 \cdot OH \cdot NH_2$ )HCl +  $H_2O$  reducirt. Letzteres krystallisirt in Nadeln oder Blättchen und liefert auf Zusatz von nicht überschüssigem Ammoniak das Amidochlorhydroeugenol  $C_{10}H_{14}NO_2Cl$ , das aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Mit Essigsäureanhydrid gekocht liefert das Nitroeugenol die Acetylverbindung, die aus Alkohol in grossen, glänzenden, asymmetrischen Tafeln krystallisirt und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und nachheriger Verseifung eine Nitrovanillinsäure  $C_8H_7NO_6$  liefert, welche gelbe, bei  $202^{\circ}$  ohne Zersetzung schmelzende Nadeln bildet, aus heisser wässriger Lösung sofort auskrystallisirt und in Ammoniak mit orange-gelber Farbe sich löst.

Pinner.

**Ueber Derivate und Constitution der Opiansäure und Hemipiansäure** von Rudolf Wegscheider (*Monatsh. für Chem.* 3, 348 bis 380). Nach den bisherigen Untersuchungen ist die Constitution

der Opiansäure  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CHO} \cdot \overset{3}{OCH_3} \cdot \overset{4}{OCH_3} \cdot \overset{6}{CO_2H}$  oder  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CHO} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OCH_3} \cdot \overset{4}{OCH_3}$ , und demgemäss die der Hemipiansäure  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OCH_3} \cdot \overset{4}{OCH_3} \cdot \overset{6}{CO_2H}$  oder  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2H} \cdot \overset{2}{CO_2H} \cdot \overset{3}{OCH_3} \cdot \overset{4}{OCH_3}$ . Um über die Stellung der Carboxylgruppen in der Opiansäure und der Hemipiansäure Aufschluss zu erhalten, hat Verfasser durch Methylierung der Opiansäure und Oxydation des Methyläthers den sauren Methyläther der Hemipiansäure dargestellt. Wenn nämlich die erste der beiden bezeichneten Formeln die richtige ist, so könnte nur ein saurer Aether der Hemipiansäure existiren, im anderen Falle sind zwei verschiedene saure Aether möglich. Es wurde deshalb andererseits durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Hemipiansäure mit Salzsäuregas direkt der saure Methyläther der Hemipiansäure dargestellt. Verfasser hält die nach beiden Methoden gewonnenen Methyläther für verschieden von einander und schreibt daher der Opiansäure u. s. w. die zweite der obigen Formeln zu. — Der Schmelzpunkt der Opiansäure wurde bei  $150^{\circ}$  gefunden. Das Kaliumsalz  $C_{10}H_9KO_5$  ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt daraus nur schwierig entweder mit  $3\frac{1}{2}$  oder mit  $2\frac{1}{2} H_2O$ . Aus Alkohol krystallisirt es entweder mit  $2\frac{1}{2} H_2O$  in derben Prismen, oder mit  $1 H_2O$  in dünnen Tafeln. Das Silbersalz krystallisirt mit  $\frac{1}{2} H_2O$ , ist ziemlich schwer in Wasser löslich, färbt sich am Licht

gelb und zersetzt sich ein wenig beim Kochen seiner Lösung. Der Methyläther kann in glatter Weise nur aus dem Silbersalz mittelst Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen werden und krystallisirt in sechseckigen Tafeln oder rosettenförmig gruppirten Nadeln, ist leicht in Alkoholen, in Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther, ziemlich schwer in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich, beginnt bei  $63^{\circ}$  zu erweichen, schmilzt bei  $83-84^{\circ}$  und bleibt nach dem Schmelzen auch bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit flüssig. In kaltem Wasser ist er kaum, in heissem schwer löslich und wird durch längeres Kochen mit Wasser verseift. Die Oxydation dieses Methyläthers zu saurem Hemipinsäureäther gelingt nur schwierig, am besten mit Kaliumpermanganat bei circa  $90^{\circ}$ . Der so gewonnene Hemipinsäuremonomethyläther  $C_6H_2 \cdot CO_2H \cdot CO_2CH_3 \cdot (OCH_3)_2$  krystallisirt aus Wasser mit  $1 H_2O$  in langen spröden, flachen, glänzenden Nadeln, schmilzt wasserhaltig bei  $96-98^{\circ}$ , wasserfrei bei  $121-122^{\circ}$ , ist sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, kaum in Petroleumäther löslich, giebt mit Eisenchlorid einen hellgelbbraunen Niederschlag und wird durch Laugen leicht verseift. Dagegen krystallisirt der aus Hemipinsäure mittelst Methylalkohol und Salzsäure dargestellte Monomethyläther in warzenförmig gruppirten Nadeln, schmilzt bei  $137-138^{\circ}$ , ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w., schwer in Schwefelkohlenstoff, kaum in Petroleumäther und giebt mit Eisenchlorid keinen Niederschlag. — Versuche, aus dem ersten ( $\alpha$ -) Monomethyläther der Hemipinsäure zu der noch unbekanntten sechsten Dioxybenzoësäure (1. 2. 3) zu gelangen, hatten ein negatives Resultat. Bei der trockenen Destillation entsteht aus dem Aether Hemipinsäureanhydrid, welches auch ausschliesslich bei der Destillation des  $\beta$ -Methyläthers sich bildet; bei der Destillation mit Kalk liefert er verschiedene Produkte (Dimethylprotocatechusäuremethyläther, Guajacol, Methylnorhemipinsäure u. s. w.) und beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $100-110^{\circ}$  Methylnorhemipinsäure, Hemipinsäure und Isovanillinsäure.

Pinner.

**Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums** von Ad. Renard (*Compt. rend.* 94, 1652). Verfasser hat jetzt unter den Destillationsprodukten des Colophoniums eine bei  $173-175^{\circ}$  siedende Valeriansäure isolirt, welche völlig der gewöhnlichen Valeriansäure gleich ist und nur im Zinksalz sich von derselben unterscheidet. Ihr Methyläther siedet bei  $114-116^{\circ}$ ,  $d = 0.8908$  bei  $16^{\circ}$ , ihr Aethyläther siedet bei  $131-133^{\circ}$ ,  $d = 0.8743$  bei  $18^{\circ}$ , ihr Amyläther siedet bei  $182-184^{\circ}$ ,  $d = 0.8633$  bei  $16^{\circ}$ . Das Silbersalz ist ein wasserfreies, lichtempfindliches Krystallpulver, ihr Calciumsalz  $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$  bildet sehr leicht lösliche lange Nadeln, die an trockener

Luft alles Krystallwasser verlieren, ihr Bariumsalz  $(C_8H_9O_2)_2Ba + H_2O$  bildet sehr lösliche verwitternde Krystalle, ihr Bleisalz  $(C_8H_9O_2)_2Pb$  unterhalb  $100^{\circ}$  schmelzende Platten. Das Zinksalz enthält  $3 H_2O$ , wird an trockener Luft wasserfrei und ist in der Kälte leichter löslich wie in der Hitze.

Pinner.

**Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums** von A. Renard (*Compt. rend.* 95, 141). Von den Produkten der trockenen Destillation des Colophoniums siedet nur ein geringer Theil nach dem Hepten ( $103^{\circ}$ ) und vor dem Terebenten ( $156^{\circ}$ ). Gleichwohl ist es Verfasser gelungen, aus grossen Mengen Rohöl einen zwischen  $129^{\circ}$  und  $132^{\circ}$  siedenden Körper zu isoliren, der  $C_8H_{14}$  zusammengesetzt ist, bei  $20^{\circ}$  das specifische Gewicht 0.8158 besitzt, ziemlich schnell Sauerstoff absorbirt und mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür oder Silbernitrat nicht reagirt. Durch überschüssiges Brom wird er in heftiger Reaktion in einen bei  $246^{\circ}$  schmelzenden, in Aether wenig löslichen Körper  $C_8H_{11}Br_3$  übergeführt, dagegen liefert er in ätherischer Lösung, vorsichtig mit Brom zusammengebracht, zunächst die Verbindung  $C_8H_{14}Br_2$ , die sich jedoch schon beim Verdampfen des Aethers zersetzt. Durch Salpetersäure wird er zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt, durch Schwefelsäure unter starker Erhitzung polymerisirt, durch Salzsäuregas in eine braune Masse verwandelt. Verfasser nennt den Kohlenwasserstoff Octen.

Pinner.

**Ueber die Nitrirungsgrenzen der Cellulose** von Vieille (*Compt. rend.* 95, 132). Durch Behandeln von Watte mit dem 150fachen Gewicht Salpetersäure verschiedener Concentration bei  $11^{\circ}$  hat Verfasser die Grenze der Nitrirung der Baumwolle für diese Säuren festzustellen gesucht, da bei dem grossen Ueberschuss an Säure sowohl die Concentration als die Temperatur als constant bleibend angenommen werden konnten. Nach der Methode von Schlösing wurde dann der  $NO_2$ -Gehalt der Nitrocellulose bestimmt. Die Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt:

Dichte der Salpetersäure	1g der Nitrocellulose entwickelte bei 0° und 760 mm Druck ccm NO <sub>2</sub>	Eigenschaften des Produkts
1.502	202.1 ccm	{ völlig löslich in Essigäther, sehr wenig löslich in einem Gemisch von Alkohol und Aether;
1.497	197.9 »	
1.496	194.4 »	{ völlig löslich in Essigäther und in einem Gemisch von Alkohol und Aether;
1.492	187.3 »	
1.490	183.7 »	
1.488	165.7 »	{ das wie Baumwolle noch aussehende Produkt wird durch Essigäther und Alkoholäther nur gelatinös und fadenziehend;
1.483	164.6 »	
1.476	141.1 »	{ die Watte löst sich in der Säure und giebt eine dicke, durch Wasser fällbare Flüssigkeit. Das Produkt bläht sich durch Essigäther nur auf; Alkoholäther verändert es nicht;
1.472	140.0 »	
1.469	139.7 »	
1.463	128.6 »	{ das als Paste gesammelte Produkt ist sehr leicht zerreiblich und wird weder durch Essigäther, noch durch Alkoholäther verändert;
1.460	122.7 »	
1.455	115.9 »	
1.450	108.9 »	
1.442	—	unbedeutende Nitrirung.

Die höchste Nitrirung (214 ccm NO<sub>2</sub>) mittelst Salpeterschwefelsäure, wie sie bei der Bereitung von Schiessbaumwolle angewendet wird, würde der Formel C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>11</sub>O<sub>20</sub> entsprechen. Pinner.

**Ueber den wirksamen Bestandtheil der *Adonis vernalis*** von V. Cervello (*Archiv f. exp. Path. u. Pharmacol.* XV, 235). Der wirksame Bestandtheil ist ein in Weingeist lösliches, in Wasser und Aether fast unlösliches, amorphes, stickstoffreies, bitterschmeckendes Glycosid, das Adonidin. Es wird nicht durch basisches Bleiacetat, wohl aber durch Gerbsäure aus seinen Lösungen gefällt. Die physiologische Wirkung des Adonidins gleicht der des Digitalins, ist aber eine energischere. Beide Substanzen wirken lähmend auf das Herz und demnächst auch auf die übrigen quergestreiften Muskeln und erhöhen den Blutdruck sowohl im normalen Organismus, als in der Narkose. Das Adonidin besitzt keine cumulative Wirkung bei fortgesetztem Gebrauch und verdient daher in der Therapie vor dem Digitalin den Vorzug. Schotten.

**Ueber die Umwandlung des Morphins in Codein** von D. B. Dott (*Pharm. Journ. trans.* 1882, No. 624, S. 1009). Der Verfasser hat Grimaux's synthetisches Codein und Hesse's  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-



morphin dargestellt (s. d. folg. Referat) und hinsichtlich der optischen Eigenschaften und der Löslichkeitsverhältnisse mit einander und mit natürlichem Codiin verglichen. Er fand alle 4 Substanzen einander so ähnlich, dass er glaubt, sie für identisch halten zu müssen. *Mylios.*

**Die Methylläther des Morphins** von O. Hesse (*Pharm. Journ. trans.* 1882, No. 625). Im vergangenen Jahre (vergl. *diese Berichte* XIV, 2240) hat Hr. Hesse in dem Journ. die Behauptung aufgestellt, dass durch Einwirkung von Jodmethyl auf Morphin und Natriumhydrat ein  $\alpha$ -Methylmorphin, dagegen auf Morphin und Kaliumhydrat ein  $\beta$ -Methylmorphin entstehe und dass beide verschieden seien vom natürlichen Codein. Er hat jetzt gefunden, dass das  $\alpha$ -Methylmorphin identisch ist mit Codein, wie Grimaux früher gefunden hatte, und dass die damals aufgefundene Verschiedenheit im optischen Verhalten der nicht völligen Reinheit des  $\alpha$ -Methylmorphins zuzuschreiben war. Das  $\beta$ -Methylmorphin dagegen ist Dimethylmorphin, aus dem Jodhydrat durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und unterscheidet sich dadurch vom Codein, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure mit kaffeebrauner, schnell tief violetter Farbe auflöst. Durch die Existenz dieses Dimethylmorphins hält sich Hr. Hesse für berechtigt annehmen zu dürfen, dass das Morphin zwei Hydroxyle enthalten müsse.

Pinner.

## Physiologische Chemie.

**Der zeitliche Ablauf der Zersetzung im Thierkörper** von Ludwig Feder (*Zeitschr. f. Biologie* 17, 531 — 576). Feder verfolgte bei einer Hündin von 25 kg, welche alle zwei Stunden catheterisirt wurde, den zeitlichen Ablauf der Ausscheidung von Wasser, Stickstoff, Schwefel und Phosphorsäure im Harn. Aehnliche Versuche wurden in weniger umfassender Weise von Becher (*Studien über Respiration*. Zürich, 1855, 2. Abschn., p. 32, 39), Voit (*Physiologische Untersuchungen*. 1857, p. 42), Panum (*Nordiskt medicinskt arkiv*, Bd. 6, No. 12), Carl Ph. Falek (*Beitr. z. Physiologie etc.* Bd. 1) und Forster (*Zeitschr. f. Biologie* 9, 383) angestellt. Im Hungerzustand (bei gleichzeitiger Entziehung des Trinkwassers) zeigten am dritten Tage die Ausscheidungen nicht analoge Schwankungen wie bei Aufnahme von Nahrung, was Bert (*Gaz. méd.* 1880, p. 21) für den Menschen angab. Das Verhältniss von  $P_2O_5$  : N (im ganzen Tag 1 : 5.9 resp. 4.3) wechselte in den einzelnen zweistündigen Perioden; es war höher in den Anfangs- und Endperioden des Versuchstages (Max. 11.0) als in den mittleren (Min. 2.8), in welcher die  $P_2O_5$ -Aus-