

kupfer zu Kupfersulfat oxydirt. — Schwefelsilber und Kupferchlorür setzen sich um zu Chlorsilber und Halbschwefelkupfer. Behandelt man dieses Gemenge mit Ammoniak, so greifen nach dem Verfasser folgende zwei Reaktionen Platz: $2 \text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{NH}_3 = \text{Ag}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3$ und $2 \text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_3 = \text{Ag}_2 + 2 \text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_3$; ein in der Hauptsache mit dem Rammelsberg's übereinstimmendes Ergebniss.

Schertel.

Ueber die Reduktion der Nitrate in der Ackerkrume von Dehérain und Maquenne (*Compt. rend.* 95, 691 und 732). Verfasser haben gefunden, dass die Reduktion der Nitrate in der Ackerkrume nur bei solchem Boden stattfindet, welcher sehr reich an organischen Substanzen ist und erst dann, wenn die im Boden vorhandenen Gase ihres Sauerstoffs völlig beraubt sind. Bei der Reduktion entstehen neben Stickstoff auch beträchtliche Mengen von Stickoxydul. Die Reduktion selbst ist ein Gährungsprocess, der durch Erhitzen der Erde auf 100—120° völlig gehemmt, dann aber durch Hinzufügen einer sehr geringen Menge frischer Erde wieder eingeleitet werden kann und ebenso durch Hinzufügen einer kleinen Menge Chloroform verhindert wird. Die Versuche selbst wurden mit Gartenerde in geschlossenen Röhren ausgeführt.

Pinner.

Ueber die Trennung des Galliums hat Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 95, 703) seine Mittheilungen fortgesetzt. Er bespricht in vorliegender Abhandlung die Trennung des Galliums vom Zinn und Antimon, die am bequemsten durch Schwefelwasserstoff in salzsaurem Lösung bewirkt wird.

Pinner.

Ueber Thoriummetall und über das Aequivalent des Thoriums von L. F. Nilson (*Compt. rend.* 95, 727 und 729) hat Verfasser in *diesen Berichten* XV, 2537 Ausführliches mitgetheilt.

Pinner.

Untersuchungen über den Thorit von Arendal von L. F. Nilson (*Compt. rend.* 95, 784) sind gleichfalls vom Verfasser ausführlich in *diesen Berichten* XV, 2519 mitgetheilt.

Pinner.

Organische Chemie.

Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine von Carl Langer (*Ann.* 215, 103—124) hat Verfasser bereits ausführlich berichtet (*diese Berichte* XV, 1061 und 1328).

Pinner.

Beiträge zur Kenntniss der Fluoresceinreaktion von Edmund Knecht (*Ann.* 215, 83—103) sind im Wesentlichen vom Verfasser (*diese Berichte* XV, 289, 1068, 1375) bereits mitgetheilt worden.

Pinner.

Berichtigende Erklärung von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 144). Mit Rücksicht auf die Mittheilung von A. Klepl: Ueber eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure (*diese Berichte* XV, 2250), ist Kolbe, in dessen Laboratorium die genannte Arbeit ausgeführt wurde, »nicht eben artig, weil anonym« darauf aufmerksam gemacht worden, dass schon L. Barth (*Wiener Acad. Ber.* 58, II, 16) die krystallisirte Verbindung des Phenols mit Kohlensäure durch Zusammenbringen beider in einem Natherer'schen, flüssige Kohlensäure enthaltenden Apparate dargestellt hat. Schotten.

Beziehungen zwischen Dibromacryl- und Tribrompropionsäuren von Henry B. Hill und Clement W. Andrews (*Americ. chem. Journ.* 4, 176—183). Der erste Theil der Arbeit, welcher die Reindarstellung von Dibromacrylsäure (85—86°) aus Tribrompropionsäure (92°) behandelt, ist bereits (*diese Berichte* XIV, 1676) abgedruckt. Weiterhin wird gezeigt, dass reine Dibromacrylsäure (85.5—86°) Bromwasserstoffsäure aufnehmend, in eine Tribrompropionsäure übergeht, welche aus Schwefelkohlenstoff und Ligroin umkrystallisirt, bei 118° schmilzt und sich sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol löst. Sie bildet rechteckige Platten; ihre Salze (Silber, Baryum, Calcium) zersetzen sich beim Erwärmen der wässrigen Lösungen unter Abgabe von Bromwasserstoff; das Kalksalz enthält 2 Moleküle Wasser. Das Baryumsalz zerfällt schon in der Kälte, indem neben Bromwasserstoff die bei 85.5—86° schmelzende Dibromacrylsäure entsteht. Gabriel.

Krystallform der α -Dichloracrylsäure von W. H. Melville (*Americ. chem. Journ.* 4, 174—176; vgl. *diese Berichte* XII, 655). Die Substanz wurde aus warmem Chloroform in wohlausgebildeten Krystallen erhalten, die sich indess sehr bald trübten. Die Messung ergab: monoklinisches System; 100, 001, 110, $\bar{1}11$. Klinodiagonale: Orthodiagonale: Verticalaxe = 1.1865 : 1 : 0.3637; Winkel der Axen XZ = 87° 32'. Gabriel.

Dibromacrylsäure von Henry B. Hill (*Americ. chem. Journ.* 4, 169—174). Die Arbeit handelt von der Reinigung der aus Mucobromsäure erhältlichen Dibromacrylsäure und von deren Salzen (*diese Berichte* XIV, 1677—1679). Durch langandauernde (15 Tage) Einwirkung von Barytwasser auf Dibromacrylsäure konnte keine reine Brompropionsäure, sondern nur das bereits früher (*diese Berichte* XI, 1676) beschriebene, bei 103° schmelzende Gemisch von Brompropion- und Dibromacrylsäure (C₆H₃Br₃O₄) erhalten werden. Gabriel.

Ueber die Condensationsprodukte aus Phenolen und Essigsäure und über eine einfache Darstellungsmethode der Säureäther der Phenole von F. Rasinski (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 53). Zur Darstellung von Phenacetein, C₁₆H₁₂O₂, werden 10 g Phenol, 20 g Essigsäureanhydrid und 20 g Chlorzink 20—30 Minuten am Rück-

flusssäure zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgewaschen und mit 5 procentiger Salzsäure digerirt. Beim Neutralisiren der nach längerem Stehen filtrirten salzsauren Lösung mit Ammoniak fällt das Phenacetin in rothen Flocken aus. Es ist unlöslich in Wasser und Benzol; löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in Alkalien. Die saure Lösung ist gelb, die alkalische himbeerroth; doch ist die Farbe sehr unbeständig. Aus Orcin, Eisessig und Chlorzink wird ein Produkt erhalten, welches zwei neue Körper enthält. Der eine krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol aus und scheint ein Homologes des Acetfluoresceins (*diese Berichte XIV, 1566*) zu sein. Das in den alkoholischen Mutterlaugen bleibende Orcacetin, $C_{18}H_{16}O_4$, wird gereinigt, indem der Abdampfrückstand mit einem Gemisch von Aether und Essigäther extrahirt, die filtrirte Lösung verdampft und der Rückstand mit Ammoniak gewaschen wird. In Kalilauge gelöst und mit Salzsäure ausgefällt erscheint das Orcacetin als gelbes, amorphes Pulver. Ein Acetylderivat desselben konnte nicht erhalten werden; dagegen liefert das Resacetin ein gut krystallisirtes, bei 229° schmelzendes Triacetylderivat. Das Homologe des Resacetophenons (*diese Berichte XIV, 1566*), welches letzteres zunächst bei der Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Resorcin entsteht, bildet sich aus dem Orcin, wenn als wasserentziehendes Mittel statt des Chlorzinks Phosphoroxchlorid angewendet wird. 9 g trockenes Orcin werden in 13.5 g heissem Eisessig gelöst und der Lösung in kleinen Portionen 18 g Phosphoroxchlorid zugesetzt. Nach beendigter Reaction wird die Schmelze in Wasser gegossen und das sich abscheidende Oel mit Alkali ausgekocht, wobei es unter Zersetzung in Lösung geht. Aus der filtrirten Lösung scheidet Salzsäure das Orcacetophenon, $C_9H_{10}O_3$, in seidenglänzenden Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Benzol constant bei 146° schmelzen. Wie schon Neucki (*diese Berichte XV, 1579*) mitgetheilt hat, lassen sich mittelst Phosphoroxchlorid leicht Säureäther von Phenolen darstellen. Das zuerst von Nalin und später von Döbner (*diese Berichte II, 519*) untersuchte Phenylbenzoat bildet sich mit einer Ausbeute von über 50 pCt., wenn 11 g Benzoesäure mit 10 g Phenol zusammengeschmolzen und unter allmählichem Zusatz von Phosphoroxchlorid einige Minuten erwärmt werden, bis die Salzsäureentwicklung nachlässt. Nach dem Auswaschen der Schmelze mit verdünntem Alkali wird der Phenyläther aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. In derselben Weise wurden der Diphenyläther der Bernsteinsäure, der Resorcindibenzoäther und der Orcindibenzoäther dargestellt.

Schotten.

Ueber Resocyanin und die Einwirkung von Acetessigäther auf die Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel von M. Wittenberg (*Journ. pr. Chem.* 26, 66). Wird eine Lösung von

3 Theilen Pyrogallol in 2 Theilen Acetessigäther gelinde erwärmt und mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, so färbt sich das Gemisch gelbroth und geräth in lebhaftes Schäumen. Die nach wenigen Minuten erstarrte Masse wird mittels Wasser von nicht angegriffenem Pyrogallol befreit und aus verdünntem Alkohol und heisser Wasser umkrystallisirt. So resultiren farblose rhombische Säulen und Blättchen von der Formel $C_{15}H_{12}O_6 + 1\frac{1}{2} aq.$ Der neue Körper erhält den Namen Allylendigallein, da angenommen wird, dass ein als Spaltungsprodukt des Acetessigäthers, resp. des daraus entstehen den Acetons auftretendes Allylen sich mit 2 Molekülen Pyrogallo unter Austritt von 4 Hydroxylwasserstoffen verbindet. Zwei Hydroxylwasserstoffe enthält das Allylendigallein noch, da es ein gut krystallisirtes, bei 176° schmelzendes Diacetylderivat liefert. Das Allylendigallein ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, in Benzol und Aether. Die gelbrothen Lösungen in Alkali werden an der Luft dunkel. Der Schmelzpunkt liegt bei 235° . Analog dem Digallein entsteht offenbar auch das früher (*diese Berichte* XV, 364) beschriebene Resocyanin, welches man als Allylentriresorcin bezeichnen könnte. Von diesem Körper ist nachzutragen, dass er beim Schmelzen mit Kalihydrat ausser Kohlensäure nur Resorcin liefert. — Aus Orcin, Acetessigäther und Schwefelsäure lassen sich nadelförmige Krystalle (Schmelzpunkt 249°) gewinnen, deren Analysenwerthe sowohl der Formel $C_{17}H_{16}O_5$ als $C_{31}H_{30}O_9$ genügen. Acetyl- und Bromderivat lassen die Frage gleichfalls unbeantwortet. Auch die Constitution eines aus α -Naphthol erhaltenen Körpers ist noch unaufgeklärt. Pyrogallol, Aceton und Phosphoroxchlorid wirken aufeinander unter Bildung eines krystallisirten Körpers, für welchen die Formel $C_9H_{10}O_3$ in Anspruch genommen wird, obwohl die Wasserstoffbestimmungen durchgängig zu hoch ausgefallen sind. Das Gallacetonein (Schmelzpunkt 250°) bildet ein Monoacetylderivat; es enthält mithin noch einen Hydroxylwasserstoff.

Schotten.

Einwirkung des Kaliumcarbonats auf Benzyl- und Benzalchlorid von J. Meunier (*Bull. soc. chim.* 38, 159—160). Eine Mischung von Kaliumcarbonat und Benzylchlorid in molecularen Verhältnissen wurde mit 8—10 Theilen Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt; die obenauf schwimmende Schicht gab fractionirt Benzylalkohol (Siedepunkt 200 — 205°). Aus Benzalchlorid entsteht unter denselben Bedingungen Benzaldehyd, und zwar erhält man $\frac{2}{3}$ der theoretischen Ausbeute neben sehr geringen Mengen von Benzoësäure.

Gabriel.

Zur Enthalogenerung des Benzotrichlorids von G. Auerbach (*Chemik.-Ztg.* 1882, 709). Wird Benzotrichlorid mit dem doppelten Gewicht trocknen Natriumacetates mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann destillirt, so geht Essigsäureanhydrid über;

die hinterbliebene Salzmasse giebt an kaltes Wasser Natriumbenzoat ab und löst sich darnach fast ganz in Aether. Der nach Verdunsten des filtrirten Aetherextractes verbleibende, blättrig krystallinische Rückstand schmilzt, aus siedendem Alkohol krystallisirt, constant bei 59—60°, ist wenig in Wasser, leicht in Aether löslich. lässt sich zwischen den Fingern kneten und riecht wachähnlich; er war nicht völlig chlorfrei (0.5 pCt. Cl) zu erhalten und scheint Tolan zu sein (vgl. Hanhart *diese Berichte* XV. 898). Daneben bildet sich eine bei 102—122° schmelzende Substanz.

Gabriel.

Ueber Indophenol und Violet solide des Hrn. H. Köchlin, von A. Pabst (*Bull. soc. chim.* 38, 160—162). Indophenol, aus einem Gemisch von Natrium- α -naphtol und Amidodimethylanilin durch Oxydation mit Kaliumbichromat oder Natriumhypochlorit bereitet, ist unlöslich in Wasser und kann wie Indigo reducirt in der Küpe sehr gut zum Wollfärben dienen. Auch auf Baumwolle lässt es sich im reducirten Zustande fixiren: als Beize dient Zinnchlorür. Die Mengenverhältnisse sind: Indophenol 100 g, Essigsäure $\frac{1}{2}$ L, Zinnacetat von 20° B. $\frac{1}{2}$ L. Gummi 400 g. Man löst durch Erwärmen und fügt nach dem Abkühlen 100 g Aluminiumacetat, um lebhaftere Farbe zu erzielen, hinzu. Nach dem Drucken wird 1—2 Stunden gedämpft, 2 Minuten durch ein Bad von 10 g Kaliumbichromat im Liter gezogen, gewaschen und geseift. Die Farbe ist beständiger als Indigo gegen Licht und Seife, wird aber von concentrirten Mineralsäuren zerstört. — Aus Resorcin und Orcin (statt Naphtol) erhält man pflaumenblaue Nüancen. — Köchlin's Galloeyanin oder Violet solide wird aus Nitrosodimethylanilin und Tannin (Gallussäure, Katechin) gewonnen. Es existirt in verschiedenen blauen Nüancen je nach dem Ausgangsmaterial, bildet schöne Salze (das Anilinsalz stellt kleine, grüne Krystalle dar), ist beständig gegen Reagentien und Licht. Als Beize auf Baumwolle dient Chromoxyd. Recept: Violett (Teig) $\frac{1}{4}$ L, Gummilösung $\frac{3}{4}$ L, Essigsäure $\frac{1}{10}$ L, Chromacetat $\frac{1}{10}$ L; dämpfen, seifen. — Die Beizung der Strähnen geschieht durch abwechselndes Eintauchen in Chromnitrat und Soda. Der Farbstoff aus Gallussäure (oder Tannin) löst sich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure, färbt Thonerde- und Eisenbeizen, ist aber nicht seifenbeständig. Dagegen verträgt der Katechufarbstoff die Seife und giebt mit Schwefelsäure eine grünlichblaue Lösung.

Gabriel.

Ueber die Oxydation von Substitutionsprodukten aromatischer Kohlenwasserstoffe. XII. Schutz einer Gruppe, welche 2 Kohlenstoffatome enthält, von Ira Remsen und W. A. Noyes (*Americ. chem. Journ.* 4, 197—205). Ira Remsen hat früher gezeigt, dass durch ein in der Orthostellung befindliches, negatives Atom (oder Atomgruppe) die Methylgruppe vor der Oxydation mit Chromsäure

geschützt wird. Verfasser suchen zu ermitteln, ob unter nämlichen Bedingungen eine Aethylgruppe intakt bleibt. Sie bereiteten zu dem Ende zunächst *p*-Diäthylbenzol nach Aschenbrandt (*diese Berichte* XII, 1303) aus Dibrombenzol und Jod — besser Bromäthyl u. s. w. Es wurden 30 statt 170 g des bei 183° siedenden Kohlenwasserstoffs gewonnen. Die daraus erhaltliche Sulfonsäure bildet ein mit 4 Molekülen Wasser krystallisirendes Baryumsalz (goldglänzende Blättchen), welches bei 140° entwässert, zu 5.1 pCt. von 23° warmem Wasser aufgenommen wird. Das *p*-Diäthylsulfamid, in der üblichen Weise bereitet, schmilzt bei 97.5°, und krystallisirt in farblosen, kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen. Es wurden 5 g der Substanz mit 24 g Kaliumbichromat und 36 g concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem dreifachen Volumen Wasser versetzt war, 1 Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich Nadeln einer Säure ab, welche durch Lösen mit Soda, später mit Baryumcarbonat von unverändertem Amid befreit, schliesslich völlig farblos und vom Schmelzpunkt 261—262° erhalten werden konnte: sie stellt Sulfaminäthylbenzoësäure, $C_6H_3 \cdot (CO_2H) \cdot (SO_2NH_2) \cdot C_2H_5$, dar; das in feinen Nadeln krystallisirende Baryumsalz enthält 8 Moleküle Wasser. — Die Versuche zeigen also, dass eine der beiden Aethylgruppen des Sulfamins in der That bei der Oxydation intakt bleibt; dass diese Gruppe sich in Orthostellung zur Gruppe SO_2NH_4 befindet, ist zwar nicht ganz sicher, aber doch wahrscheinlich. Denn befände sich $SO_2NH_2 : CO_2H = 1 : 2$, so würde nicht Sulfaminäthylbenzoësäure, sondern ein Sulfimid $C_2H_5 \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ S O_2 \end{array} \right\} NH$ entstanden sein. Oxydirt man Sulfaminäthylbenzoësäure (1 g in Kali gelöst) mit Permanganat (6 g in 100 g Wasser) 12 Stunden bei 100°, so erhält man durch Ansäuern der filtrirten Lösung feine Nadeln, welche aus sulfoteinphtalsaurem Kalium $SO_3K \cdot C_6H_3 \cdot (CO_2H)_2 + H_2O$ neben etwas $CO_2K \cdot C_6H_3 \cdot \left\{ \begin{array}{l} CO \\ S O_2 \end{array} \right\} NH + H_2O$ bestehen. Oxydationsversuche des bromirten *p*-Diäthylbenzols waren bislang erfolglos.

Gabriel.

Ueber Sulfozimmtsäuren von Chase Palmer (*Americ. chem. Journ.* 4, 161—169). *p*-Sulfozimmtsaures Kalium, nach Rudnew (*Jahresber. f.* 1874, 715) bereitet, wurde durch Phosphorpentachlorid in das halbfliessige, beim Erkalten erstarrende Chlorid und dieses durch concentrirte Ammoniaklösung in das *p*-Sulfocinnamid, $NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot CONH_2$, verwandelt, welches bei 218° schmelzende Nadelbüschel bildet und in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich ist. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhitzt, oxydirt es sich unter heftiger Reaktion zu der bei 280° schmelzenden *p*-Sulfaminbenzoësäure. Erwärmt man das Sulfocinnamid mit

Natronlauge auf 100°, so lange Ammoniak entweicht, neutralisirt und filtrirt von unveränderter Substanz ab, so fällt aus dem Filtrat auf Säurezusatz *p*-Sulfaminzimmtsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche lange Nadeln bildet, selbst in heissem Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich ist und bei 250° sich ohne zu schmelzen zersetzt. Wasser von 21° löst 0.058 pCt. der Säure; ihr Baryumsalz $(\text{C}_9\text{H}_8\text{SO}_4\text{N})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ ist bei 120° wasserfrei, bildet dicke Nadeln und löst sich leicht in kaltem, noch mehr in heissem Wasser. Das Calciumsalz mit 1 Molekül Krystallwasser tritt in feinen, ziemlich wasserlöslichen, zu Büscheln vereinten Nadeln auf. Wird *p*-Sulfaminzimmtsäure (9 g) mit Kaliumbichromat (20 g) und Schwefelsäure (30 g mit dem dreifachen Volumen Wasser) 4—5 Stunden gekocht, so bildet sich die bei 280° schmelzende *p*-Sulfaminbenzoesäure. — Um zu ermitteln, ob die neben der *p*-Sulfozimmtsäure entstehende isomere Säure der Orthoreihe und nicht, wie Rudnew (l. c.) annimmt, der Metareihe angehört, wurde die Säure nach dem bei der Paraverbindung angegebenen Verfahren in das Sulfamid verwandelt und dieses (5 g) mit Kaliumpermanganat (20 g) in Wasser (200 g) 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt: allein es war im Reaktionsprodukt keine Anhydro-*o*-sulfaminbenzoesäure (Benzoësulfimid), vgl. Remsen und Fahlberg (*diese Berichte* XII, 469) nachzuweisen, noch gab das Sulfamid bei der Kalischmelze Salicylsäure. Der Zerfall des Sulfamids bei der Oxydation, welcher für eine Orthoverbindung spricht, lässt indess die Frage noch unentschieden.

Gabriel

Ueber einige Derivate der *p*-Oxy-*m*-toluylsäure von R. W. Mahon (*Americ. chem. Journ.* 4, 186—188). Die nach Iles und Remsen (*diese Berichte* XI, 1326) bereitete Säure wurde gramweise durch Kochen mit Salpetersäure gelöst, dann sofort mit viel Wasser verdünnt und schnell gekühlt; man erhielt ein Nitroprodukt in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 86—87°, welche sehr leicht in Alkohol, mässig in Wasser löslich sind. Das nitrooxytoluylsaure Calcium $[\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2]_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, aus der siedenden Lösung der Säure und Calciumcarbonat bereitet, löst sich leicht in Wasser mit rother Farbe, bildet goldgelbe, feine Nadeln und ist, wenn wasserfrei, orangefarben und wenig hygroskopisch. Das Baryumsalz hat denselben Wassergehalt und bildet sternförmige, orange gelbe Nadeln, ist entwässert carmoisinroth und etwas hygroskopisch; es explodirt beim Erhitzen. Auch das Kalium- und Ammoniumsalz explodiren in der Wärme und zeigen ähnliche Färbung.

Gabriel.

Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak von Arthur Hantzsch (*Ann.* 215, 1—82). Aus der vorliegenden umfangreichen Untersuchung hat Verfasser in *diesen Berichten* XIV, 1637 nur eine kurze vorläufige

Notiz mitgetheilt. Durch Erwärmen von Aldehydammoniak mit Acetessigäther (4 Theile) bildet sich das Condensationsprodukt $C_{14}H_{21}NO_4$, Hydrocollidindicarbonsäureäther, welches durch Zusatz verdünnter Salzsäure zu der noch heissen Reaktionsmasse zum Erstarren gebracht und aus Alkohol umkrystallisirt, harte, bei 131° schmelzende Tafeln bildet, oberhalb 315° unter starker Zersetzung siedet, kaum in Wasser, schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Chloroform sich löst und durch alkoholische Kalilauge beim Erwärmen langsam unter Abscheidung von Kaliumcarbonat, durch rauchende Salzsäure schon bei gelindem Erwärmen unter Aufschäumen in Kohlensäure, Chloräthyl und Salmiak völlig zersetzt wird. Durch Brom wird der Aether in $C_{14}H_{19}Br_4NO_4$, in Dibromhydrocollidindicarbonsäureätherdibromid, das bei 88° schmilzt und durch rauchende Salpetersäure zu Dibromcollidindicarbonsäureätherdibromid $C_{14}H_{17}Br_4NO_4$ oxydirt. Letzteres krystallisirt in bei 102° schmelzenden Nadeln. Chlor führt den Aether in Pentachlorcollidindicarbonsäureätherdichlorid, $C_{14}H_{14}Cl_7NO_4$ (feine, bei 150° schmelzende Nadelchen) über. Die charakteristischste Reaction, welche der Aether $C_{14}H_{21}NO_4$ zeigt, ist seine Fähigkeit, durch schwache Oxydationsmittel (am besten eignet sich salpetrige Säure in alkoholischer Lösung) zwei Wasserstoffatome zu verlieren und in den Collidindicarbonsäureäther, $C_{14}H_{19}NO_4 = C_5(CH_3)_3(CO_2C_2H_5)_2N$, überzugehen. Derselbe ist ein hellgelbes, bei $308-310^\circ$ siedendes Oel vom specifischen Gewicht 1.087 bei 15° mit schwach basischen Eigenschaften. Sein Chlorhydrat, $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HCl$, bildet eine zerfliessliche Krystallmasse; sein Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{19}NO_4HCl)_2PtCl_4$, morgenrothe, bei 184° schmelzende Tafeln; das Nitrat, $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HNO_3$, glänzende, bei 92° schmelzende, bei 122° sich zersetzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln; das Jodhydrat, $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HJ$, leicht lösliche, bei 170° schmelzende Blättchen, die mit Jod zu dem Trijodid, $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot HJ \cdot J_3$, sich vereinigen. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base, wenn man sie damit bei 100° ohne Zusatz von Methylalkohol digerirt (anderenfalls entstehen lediglich das Jodhydrat der Base und Methyläther) und liefert ein in feinen, bei 138° schmelzenden, stark sauer reagirenden Nadeln krystallisirendes Jodmethylat, $C_{14}H_{19}NO_4 \cdot CH_3J$.

Der Collidindicarbonsäureäther wird (im Gegensatz zur Hydroverbindung) durch alkoholische Kalilauge leicht und glatt verseift. Die freie Collidindicarbonsäure, $C_{10}H_{11}NO_4$, bildet feine, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, wenig in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die bei sehr hoher Temperatur schmelzen. Das Kaliumsalz, $C_{10}H_9NO_4K_2$, ist sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, das Ammoniumsalz ist zerfliesslich, das Calciumsalz, $C_{10}H_9NO_4Ca + H_2O$, bildet spitze Nadeln, das Baryumsalz,

$C_{10}H_9NO_4Ba + 3H_2O$ harte Krusten, das Magnesiumsalz ist eine amorphe Masse, das Silbersalz, $C_{10}H_9NO_4Ag_2$, ein gallertartiger Niederschlag, das Kupfersalz, $2(C_{10}H_9NO_4Cu) \cdot Cu(OH)_2 + 10H_2O$, ein blassgrüner, krystallinischer Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in hellblaues noch basischeres Salz, $C_{10}H_9NO_4Cu \cdot 2CuO$ (bei 120° getrocknet) übergeht. Wie mit Basen verbindet sich die Collidindicarbonsäure auch mit Säuren. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$, bildet grosse, glänzende Krystalle, das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, undeutliche, gelbe Krystalle. Erhitzt man das Kaliumsalz der Säure mit Aetzkalk, so erhält man ein bei $171-172^\circ$ siedendes Collidin, welches mit dem aus Aldehydammoniak dargestellten Collidin nicht identisch ist. Es besitzt das specifische Gewicht 0.917 bei 15° , bräunt sich an der Luft und ist ziemlich in kaltem Wasser, kaum in heissem Wasser löslich. Sein Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, sein Golddoppelsalz, $C_8H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ein gelber, bei $112-113^\circ$, aber schon unter kochendem Wasser schmelzender Niederschlag, das Jodhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HJ$, bildet leicht lösliche, oberhalb 230° sich bräunende Prismen, das Bichromat, $(C_8H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$, einen in der Kälte sehr schwer löslichen und selbst bei Gegenwart freier Mineralsäure entstehenden Niederschlag.

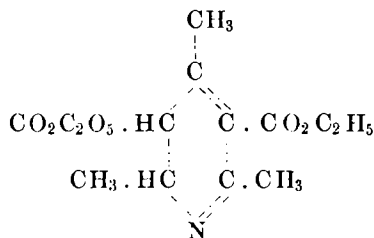
Eigenthümlich und je nach den Versuchsbedingungen verschieden wirkt Salzsäure auf den ursprünglichen Hydroäther, $C_{14}H_{21}NO_4$. Leitet man in eine verdünnte ätherische Lösung des Hydrocollidindicarbonsäureäthers trockenes Salzsäuregas, so wird ein Theil des Aethers zu Collidindicarbonsäureäther oxydirt, während ein anderer Theil durch den entstehenden Wasserstoff in eine Anzahl von Produkten, deren Trennung ohne Erfolg versucht wurde, zerlegt wird. Erwärmt man dagegen den Hydrocollidindicarbonsäureäther mit 25procentiger Salzsäure, bis das anfangs heftige Aufschäumen nachlässt, so entsteht neben einem stickstofffreien, bei 260° siedenden Zersetzungsprodukte $C_{14}H_{22}O_4$ und neben basischen, mit Wasserdampf flüchtigen Verbindungen, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte, Hydrocollidinmonocarbonsäureäther, $C_{11}H_{17}NO_2 = C_3H_3(C_8H_5)_3$ $CO_2C_2H_5 \cdot N$, ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel von schwach basischen Eigenschaften, dessen Platindoppelsalz (hellbraune Nadeln) sich als die einzige analysirbare Substanz erwies. Bei der Oxydation mit salpetriger Säure geht diese Hydroverbindung über in Collidincarbonsäureäther, $C_{11}H_{15}NO_2$, dessen Platinsalz rothgelbe, leicht lösliche, bei 194° schmelzende Prismen bildet. Wird endlich der Hydrocollidindicarbonsäureäther mit 10-12procentiger Salzsäure auf $120-130^\circ$ erhitzt, so entstehen Kohlensäure, Chloräthyl, Dihydrocollidin, $C_8H_{13}N$, und dessen Polymeres Tetrahydrocollidin, $C_{16}H_{26}N_2$, endlich ein zwischen $207-212^\circ$ siedendes Gemenge von $C_8H_{14}O_2$ und

$C_8H_{12}O$, welches beim nochmaligen Erhitzen mit Salzsäure vollständig in $C_8H_{12}O$ übergeht, ein Keton, welches angenehmen Geruch besitzt, bei $208-209^\circ$ siedet, durch Natriumamalgam unter starker Erwärmung reducirt wird, mit Brom in heftiger Reaktion zunächst ein Additionsprodukt, dann ein in bei 138° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Substitutionsprodukt $C_8H_8Br_4O$ (oder $C_8H_6Br_4O$) liefert. Das Dihydrocollidin, $C_8H_{13}N$, ist eine farblose, durchdringend riechende, bei $175-180^\circ$ siedende Flüssigkeit, ziemlich leicht in kaltem, weit weniger in heissem Wasser löslich. Sein Platindoppelsalz $(C_8H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in feinen, bei 200° sich zersetzenden Nadelchen, das Golddoppelsalz ist anfangs krystallinisch, geht aber schnell in eine schmierige Masse über, das Jodhydrat, $C_8H_{13}N \cdot HJ$, bildet glänzende, kleine Prismen, das Chromat ist ein schwer lösliches Oel. Es besitzt sehr stark basische Eigenschaften, zersetzt sogar Magnesiumsalze, vereinigt sich unter heftiger Wärmeentwicklung mit Jodmethyl zu einem sehr leicht löslichen Jodmethylat, wird aber durch salpetrige Säure nicht zu Collidin oxydirt. Das Tetrahydrodicollidin, $C_{16}H_{26}N_2$, entsteht in weit überwiegender Menge, destillirt bei $255-260^\circ$ und besitzt in der Wärme stechenden Geruch. Seine Salze krystallisiren schwierig. Das Jodhydrat, aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt, ist $C_{16}H_{26}N_2 \cdot HJ$, das Platindoppelsalz $C_{16}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ zusammengesetzt.

Mittelst Kaliumpermanganat hat Verfasser die Collidindicarbonsäure oxydirt und daraus der Reihe nach Lutidintricarbonsäure, Picolintetracarbonensäure und Pyridinpentacarbonensäure gewinnen können. Lutidintricarbonsäure, $C_{10}H_9NO_6$, durch Kochen der Collidindicarbonsäure mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat, Fällen der Lösung mit Bleinitrat und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zu erhalten, krystallisirt mit $2H_2O$, ist schwer in Wasser löslich, bräunt sich bei ca. 200° und schmilzt bei 212° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Blei-, Silber-, und Quecksilberoxydulsalzes leicht löslich, das Kaliumsalz ist zerfließlich, das Ammoniumsalz luftbeständig, das Baryumsalz, $(C_{10}H_9NO_6)_2Ba_3 + 8(?)H_2O$, bildet sehr hygroskopische Nadeln, das Calciumsalz, $(C_{10}H_9NO_6)_2Ca_3 + 8H_2O$, verliert $6H_2O$ bei 120° , den Rest erst bei 200° , das Magnesiumsalz, $(C_{10}H_9NO_6)_2Mg_3 + 10H_2O$, ist amorph, das Silbersalz, $C_{10}H_9NO_6Ag_3$, ein schleimiger Niederschlag. Ausserdem ist bei der Darstellung der Picolintetracarbonensäure ein hierher gehöriges Monokaliumsalz, $C_{10}H_9NO_6K + 2H_2O$, in glänzenden Nadelgruppen erhalten worden. Das Chlorhydrat der Tricarbonsäure scheint schon an der Luft Salzsäure zu verlieren. Durch Destillation des Kaliumsalzes der Säure mit Kalk erhält man bei $154-155^\circ$ siedendes Lutidin. — Zur Gewinnung der Picolintetracarbonensäure, $C_{10}H_7NO_8$, wird das aus der Collidin-

dicarbonsäure und der nöthigen Menge Kaliumpermanganat erhaltene Oxydationsprodukt stark eingedampft und mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure versetzt, wodurch saure Kaliumsalze sich abscheiden, aus denen durch Umkrystallisiren das Salz $C_{10}H_5NO_8K_2 + 4H_2O$ leicht isolirt werden kann. Durch Zersetzen dieses Salzes mit concentrirter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man die freie Picolintetracarbonsäure, $C_{10}H_5NO_8 + 2H_2O$, die aus Wasser in glänzenden Prismen krystallisirt, sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, schwer in Aether löslich ist und bei 199° unter lebhafter Zersetzung schmilzt. Ihre Neutralsalze krystallisiren schlecht oder gar nicht, die der Alkalien sind sehr leicht, die der alkalischen Erden sehr schwer löslich. Die freie Säure giebt mit Chlorbaryum keine, mit essigsauerm Baryt und Kalk eine gelatinöse Fällung. Ihr Ammoniaksalz erzeugt mit Blei-, Silber-, Quecksilberoxydul-, Eisen-Chrom- und Thonerdesalzen Niederschläge. Das Dikaliumsalz, $C_{10}H_5NO_8K_2 + 4H_2O$, krystallisirt in grossen Tafeln, die über Schwefelsäure $2H_2O$ verlieren, das Monokaliumsalz, $C_{10}H_6NO_8K + 2H_2O$, in spiessigen Nadeln, das neutrale Kaliumsalz enthält $4H_2O$, das Magnesiumsalz $6H_2O$. Beide werden erst bei 200° völlig wasserfrei. Durch Destillation der Säure mit Kalk wurde ein bei 135° siedendes, nicht näher untersuchtes Picolin, C_6H_7N , erhalten. — Die Pyridinpentacarbonsäure, $C_{10}H_5NO_{10} + 2H_2O$, durch Oxydation der Collidindicarbonsäure mit etwas weniger als der berechneten Menge Kaliumpermanganat dargestellt und genau wie die Picolintetracarbonsäure in freiem Zustande gewonnen, ist eine undeutlich krystallinische Masse, äusserst leicht in Wasser, in Aether äusserst schwer löslich, schwärzt sich bei 200° , ist bei 220° , ohne zu schmelzen, vollkommen zersetzt, bildet mit den Alkalien leicht lösliche Neutralsalze, die durch Mineralsäuren in schwer lösliche saure Salze übergehen, während die letzteren durch Alkaliacetat wieder in die Neutralsalze sich zurückverwandeln, erzeugt mit Chlorbaryum einen Niederschlag des neutralen Barytsalzes und liefert leicht Doppelsalze. Mit Eisenoxydulsalzen erzeugt sie eine dunkelrothe Färbung, allmählich einen violetten Niederschlag. Von den Salzen sind untersucht worden: Das sehr schwer lösliche Monokaliumsalz, $C_{10}H_4NO_{10}K$, das gewöhnlich mit $3H_2O$ in glänzenden, harten Nadeln, zuweilen mit $2H_2O$ in weichen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt; das Dikaliumsalz, $C_{10}H_2NO_{10}K_2$, welches mit $4H_2O$ in harten, glänzenden, würfelförmlichen Krystallen anschiesst; das neutrale Kaliumsalz, $C_{10}NO_{10}K_5$, ein schwach hygroskopisches, fein krystallinisches Pulver, das neutrale Baryumsalz, $(C_{10}NO_{10})_2Ba_5 + 11H_2O$, ein unlöslicher, schwerer Niederschlag, das neutrale Calciumsalz, $(C_{10}NO_{10})_2Ca_5 + 12H_2O$, ein äusserst schwer lösliches, amorphes Pulver, das saure Salz, $C_{10}H_3NO_{10}Ca + \frac{1}{2}H_2O$, ein schwer lösliches Krystallpulver, das neutrale Magne-

siumsalsz, $(C_{10}NO_{10})_2Mg_5 + 12H_2O$; das Calciumammoniumsalsz, $C_{10}NO_{10}Ca_2NH_4 + 5H_2O$, ein schleimiger Niederschlag. — Mit Säuren verbindet sich die Pyridinpentacarbonsäure nicht mehr. Durch lange andauernde Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Pentacarbonsäure wird diese, wenn auch schwierig, zu Oxalsäure oxydirt. So wurde auch bei der Darstellung der Pentacarbonsäure nach dem Ansäuern mit Salpetersäure ein Doppelsalz $C_{10}H_4NO_{10}K + C_2HKO_4 + 5H_2O$ in dicken, glänzenden Prismen erhalten. — Mit Kalk erhitzt liefert die Pentacarbonsäure Pyridin in geringer Menge. Verfasser schreibt dem Dihydrocollidindicarbonsäureäther die Constitution



zu. Auf die theoretischen Deduktionen muss verwiesen werden.

Pinner.

Ueber Benzylenorthotoluidin und Methylphenantridin von A. Etard (*Compt. rend.* 95, 730). Durch Vermischen von Benzaldehyd mit Orthotoluidin in äquivalenten Mengen hat Verfasser das Benzylenorthotoluidin, $C_6H_5 \cdot CHNC_6H_4 \cdot CH_3$ dargestellt und seine Dampfdichte (es siedet bei 314°) bestimmt. Wie die entsprechenden bekannten Condensationsprodukte der Aldehyde mit Basen zersetzt es sich leicht durch Säuren in seine Componenten. Leitet man den Dampf der Verbindung durch eine kirschroth glühende Röhre, so findet Zersetzung statt, indem einerseits Benzonitril und Toluol ($C_6H_5 \cdot CHN \cdot C_6H_4CH_3 = C_6H_5CN + C_6H_5CH_3$), andererseits Wasserstoff und eine neue Base, vom Verfasser Methylphenantridin genannt, entsteht

$$\left(C_6H_5 \cdot CH \cdot NC_6H_4CH_3 = H_2 + C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CH \\ \vdots \\ CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N \end{array} \right),$$

weil sie als Methylphenanthren aufgefasst werden kann, in welchem CH durch N ersetzt ist. Die Base wird isolirt, indem man durch Wasserdampf das Toluol und Benzonitril abtreibt und den Rückstand für sich destillirt, wobei die Base im Halse der Retorte erstarrt. Dieselbe schmilzt bei 170° , destillirt oberhalb 360° , ist wenig in Alkohol, leicht in Aether löslich, löst sich nicht in wässriger, wohl aber in alkoholischer Salzsäure und liefert ein Chlorhydrat und ein krystallisirtes Chloroplatinat.

Pinner.

Eine neue Darstellungsweise des Anthragallols von G. Auerbach (*Chemik.-Zeitg.* 1882, 710). Phtalsäureanhydrid und Gallussäure werden im Oelbad unter Zusatz von Chlorzink erhitzt; die Masse schäumt und wird schliesslich dickflüssig. Man entzieht ihr durch kochendes, verdünntes Alkali das Gallein, während die Zinkverbindung des Anthragallols — die Ausbeute steigt mit der Menge des Chlorzinks — zurückbleibt; sie wird mit Säure zersetzt u. s. w. Nimmt man Schwefelsäure statt des Chlorzinks, so entsteht nur Rufigallussäure; wird Salicylsäure statt Gallussäure angewandt, so bildet sich Phenolphtalein.

Gabriel.

Ueber das Verhalten der gebromten Anthrachinone gegen Schwefelsäure von G. Auerbach (*Chemik.-Ztg.* 1882, 710). Mono- und Dibromanthrachinon [letzteres bei 270—272° schmelzend], welche durch Oxydation von bromirtem Anthracen erhalten waren, geben mit rauchender Schwefelsäure, mehrere Stunden auf 180—190° erhitzt, Monobrom- resp. Dibromanthrachinonmonosulfosäure. Ertere wurde aus dem Reaktionsprodukt durch das Bleisalz gereinigt und in das Natriumsalz, $C_{14}H_6Br(SO_3Na)O_2$, übergeführt, letztere wurde durch das Kupfersalz (röthlich) in das Kalisalz (wasserfrei; gelblich weisse, viereckige Tafeln) und in das Baryumsalz (schwach röthliches, amorphes Pulver) verwandelt.

Gabriel.

Ueber das Taurobetaïn von L. Brieger (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 35—39). Ein Aequivalent Taurin und 3 Aequivalente Kalihydrat werden in Methylalkohol gelöst, dazu 5 Aequivalente Jodmethyl gefügt und das Ganze lose verkorkt stehen gelassen. Entweder sofort oder aber im Verlauf von 24 Stunden erfolgt eine vollkommene Umsetzung. Das eingedampfte Reaktionsprodukt wird dann in wenig Wasser aufgenommen, filtrirt und wiederholt aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt, durch welche Operation das Jodkalium fast vollständig entfernt wird. Das Jodid wird durch Silberoxyd in der Kälte zersetzt und die filtrirte Lösung nach Zusatz von Salzsäure eingedampft. Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Alkohol das freie Taurobetaïn in Gestalt feiner Nadeln. Die analytischen

Daten stimmen mit der Formel
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ | \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{S} \text{O}_2 \text{---} \text{O} \end{array}$$
 überein. Beim Kochen

des Betaïns mit Natronlauge oder Barytwasser wird Trimethylamin abgespalten. Die daneben wahrscheinlich entstehende Isättionsäure konnte noch nicht nachgewiesen werden. Das Taurobetaïn ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr leicht zersetzbar; mit Platinchlorid bildet das Betaïn kein Doppelsalz; es schmilzt bei ca. 240° unter Zersetzung. Giftig ist das Taurobetaïn nicht.

Schotten.

Benzoylderivate der Xylolsulfamide von R. W. Mahon (*Americ. chem. Journ.* 4, 192—197). Das Gemisch der aus *m*-Xylol erhaltlichen α - und β -Xylolsulfamide ($\text{SO}_2\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$ und $1 : 2 : 6$; vgl. Remsen und Iles, diese Berichte XI, 462, 1326) wurde zur Scheidung in seine Componenten mit der molekularen Menge Benzoylchlorid bei 150—160° digerirt. Aus dem alkoholischen Auszug des Reaktionsgemisches liess sich die α -Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 149—151° krystallisirt erhalten. Dieselbe giebt mit Ammoniak eine Lösung, welche mit Säuren die ursprüngliche Benzoylverbindung, mit Baryumchlorid das Baryum- α -xylolsulf-benzoylamid $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}]_2\text{Ba}$ in feinen, farblosen, schwer wasserlöslichen Nadeln bildet. Dasselbe Salz entsteht beim Kochen der Benzoylverbindung mit Baryumcarbonat. Das Kalksalz enthält 1 Molekül Wasser, ist dem vorigen ähnlich und löst sich in Alkohol und Aether. Aus den von der α -Benzoylverbindung abfiltrirten Mutterlaugen hinterbleibt nach dem Verdunsten eine hellbraungelbe, gummiartige Masse, welche, insofern sie in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, das β -Benzoylsulfamid zu sein scheint; doch liess sich daraus kein β -Sulfamid abscheiden, während das entsprechende α -Sulfamid mit Leichtigkeit durch alkoholisches Kali aus dem α -Benzoylamid entsteht.

Gabriel.

Ueber das Vorkommen einer neuen Fettsäure in der Nuss des California Bay-tree von J. M. Stillman und E. C. O'Neill (*Americ. chem. Journ.* 4, 206—211). Die Frucht des Baumes (vgl. diese Berichte XIII, 629) ist wie eine Olive geformt aber etwas grösser und schliesst eine platte Nuss, etwas kleiner als eine Olive, ein. Die Nuss ist von einer dünnen, aber harten Schale umgeben und enthält einen grossen, harten Kern. Mit Aether extrahirt, gaben die zerriebenen Kerne 59 pCt. Fett ab, welches eine fast weisse, bei 31—33° schmelzende Masse darstellt, einen unangenehmen, im Halse kratzenden Geruch besitzt, sich in Aether und Benzol leicht, in Alkohol nur wenig löst und bei 31° geschmolzen die Dichte 0.925 besitzt. Durch Verseifen des Fettes mit starker Kalilauge und Ausfällung mit Salzsäure entstand eine bald erstarrende, bei 31—34° schmelzende Masse, welche beim Erhitzen einen hässlichen, stechenden Geruch hat. Die Säure erscheint nach der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ [Silbersalz $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{AgO}_2$] zusammengesetzt. Nach wiederholter Fraktionirung siedete sie bei 275—280° (corr.) unter Atmosphärendruck, anscheinend nicht ohne Zersetzung, bei 208—211° (corr.) unter vermindertem Druck (100 mm) und schmolz bei 21—23°. Die höheren Fraktionen scheinen kohlenstoffreichere Säuren zu enthalten. Der Methyl-, Aethyl- und Amylather der Säure riechen angenehm, siedeten bei 244—246°, resp. 253—255°, resp. 295° und wurden in der üblichen Weise mit Salzsäuregas bereitet. [Krafft's Undecylsäure (diese Berichte XII, 1667)

siedet bei 212.6⁰ unter 100 mm Druck und schmilzt bei 28.5⁰.] Die Säure wird nach einer der vielen Bezeichnungen für den betreffenden Baum, *Umbellularia Californica*, *Umbellulsäure* (*Umbellulic acid*) genannt.

Gabriel.

Desoxyanthrachinon (?) von G. Auerbach (*Chemik.-Ztg.* 1882, 710). Anthrachinonmonosulfosaures Natrium wird mit dünner Natronlösung unter Druck erhitzt; die Lösung giebt mit Kalkhydrat gefällt und gekocht eine gelbbraune Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure einen dunkelgrünen Körper fällt; derselbe löst sich in Alkohol, Aether oder Eisessig mit der Farbe des Chromalaun, in Alkalien und deren Carbonate mit gelbrother Farbe, bildet sublimirt gelbe Nadeln, mit Alkalien eine rothviolette Schmelze und färbt Seide grün (die Farbe verschwindet durch Seife).

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Das Gift der Klapperschlange von Henry H. Krofts (*Chem. News* 46, 165). In Texas ist eine sehr beliebte Arznei gegen den Biss der Klapperschlange eine starke Lösung von Jod in Jodkalium, welche in die erweiterte Wunde gebracht wird. Dieselbe verursacht mit dem Inhalte der Giftdrüse sofort einen dichten, lichtbraunen Niederschlag. Die Wirksamkeit dieses Mittels hat Verfasser in zwei Fällen, an einem Ziegenbocke und einem Hunde, erprobt.

Schertel.

Ueber das Verhalten des Tyrosins und der aromatischen Oxysäuren im Organismus von C. Schotten (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 23—34). Das Tyrosin, die bei der Zersetzung des Eiweisses unter der Einwirkung von Säuren oder von Fäulnisfermenten entstehende Amidohydroparacumarsäure, findet sich weder im normalen Harn, noch tritt es, dem Organismus zugeführt, unverändert im Harn aus, wie zuletzt Blendermann (*diese Berichte* XV, 1205) gezeigt hat. Nur die im normalen Harn auftretenden Phenole aus Oxysäuren, die offenbar vom Tyrosin herkommen, erfahren nach Tyrosingenuss eine geringe Vermehrung beim Menschen und Hunde; beim Kaninchen treten ausserdem noch andere Zersetzungsprodukte des Tyrosins auf (Blendermann loc. cit.). Dass die Phenole und Oxysäuren, welche sich im normalen Harn finden, nicht als Zwischenprodukte bei der vollkommenen Zersetzung des Tyrosins resp. des Eiweisses im Organismus entstehen, sondern ihre Existenz einem neben der normalen Verdauung herlaufenden Fäulnisprozess verdanken müssen, ist schon durch frühere Versuche festgestellt worden (vergl. Baumann, *diese*