

lung der Schmelze mit Salzsäure kleine Schuppen erhalten, die in feuchtem Zustande völlig löslich in verdünnter Salpetersäure waren, genau so, wie die erwähnten schwarzen, amorphen Massen. Die Schüppchen besaßen die Zusammensetzung  $\text{Rh}_2\text{S}_3\text{O}_4\text{H}_4$ , entwickelten beim Erhitzen bis nahe zur Rothglut Wasser und schweflige Säure und hinterliessen einen Rückstand  $\text{RhS}$ , der auch in Königswasser unlöslich war. Wahrscheinlich besitzen die erwähnten schwarzen, amorphen Massen ähnliche Zusammensetzung.

Pinner.

**Ueber die künstliche Darstellung des Spessartits oder Manganganrats** von Alex. Gorgeu (*Compt. rend.* 97, 1303). Durch Erhitzen eines Gemenges von Manganchlorür und weissem Thon in einem mit Wasserdampf gesättigten Wasserstoffstrom zur Kirschrothgluth und Behandeln der Masse mit Wasser und mit sehr verdünnter Salzsäure erhält man kleine Krystalle von der Zusammensetzung  $3(2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2) + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ , identisch mit dem Manganganrat oder Spessartit. Die Krystalle sind Ikositetraëder, ohne Wirkung auf polarisirtes Licht, hellgelb, von der Dichte 4.05 und der Härte 6—7. Der natürliche Spessartit hat die Dichte 3.8—4.3 und eine Härte, die grösser ist als 7.

Pinner.

## Organische Chemie.

**Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung der zusammengesetzten Aether** von N. Menshutkin, (III), (*Ann. chim. phys.* [5] 30, 81—144), (vergl. *diese Berichte* XIII, 2414). VII. Theil: Aetherificirung der mehrbasischen Säuren (vergl. *diese Berichte* XIV, 2630). VIII. Theil: Aetherificirung der Oxysäuren (vergl. *diese Berichte* XV, 163). IX. Theil: Anhang zu den Experimentaluntersuchungen (vergl. *diese Berichte* XV, 1572). Bezüglich der Schlüsse, welche Verfasser aus seinen Versuchen zieht, sei auf *diese Berichte* XIV, 2818 und XV, 1445 verwiesen.

Gabriel.

**Ueber Methylendibromür** von Louis Henry (*Ann. chim. phys.* [5] 30, 266—274). Verfasser bereitet Methylendibromür, indem er auf mit Wasser überschichtetes Methylendijodür Brom einwirken lässt ( $\text{CH}_2\text{J}_2 + \text{Br}_4 = \text{CH}_2\text{Br}_2 + 2\text{BrJ}$ ) und das entstandene Bromjod mit Alkalilauge entfernt. Das Präparat bildet eine bewegliche, farblose, durchsichtige, chloroformähnlich riechende, süß und zugleich stechend schmeckende Flüssigkeit, welche im reinem Zustande sich

am Licht nicht färbt, bei  $98.5^{\circ}$  unter 0.756 m Druck siedet, bei  $0^{\circ}$  die Dichte 2.493 (vgl. dagegen Steiner, *diese Berichte* VII, 507), den Ausdehnungscoefficienten 0.001000 bei  $10^{\circ}$  und 0.0009736 bei  $0^{\circ}$  zeigt, bei  $-12^{\circ}$  noch nicht erstarrt und sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether u. s. w. löst. Mit Natriumphenolat in alkoholischer Lösung gekocht liefert es Dioxyphenylmethan,  $\text{CH}_2 \cdot (\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , eine farblose Flüssigkeit, deren Dichte 1.1136 bei  $18^{\circ}$  und deren Siedepunkt  $293-295^{\circ}$  bei 0.758 m Druck beträgt. Durch Antimonpentachlorid wird Dibrommethan in Dichlormethan (nicht Chlorbrommethan) verwandelt. Verfasser stellt schliesslich in einer Tabelle die verschiedenen Halogenderivate des Methans zusammen, aus welcher die Beziehungen zwischen Dichte, Flüchtigkeit und chemischer Zusammensetzung zu ersehen sind.

Gabriel.

**Ueber die Bildung von Acetylen aus Jodoform** von P. Caze-neuve (*Compt. rend.* 97, 1371). Behandelt man Jodoform mit feuchtem Silberpulver, besser mit einem Gemisch von feuchtem Silberpulver und molekularem Kupfer, so entwickelt sich Acetylen. In gleicher Weise wirken bei Gegenwart von Wasser Quecksilber, Eisen, Zink. Bei Anwendung von Zinkstaub, wobei man meist zur Einleitung der Reaktion schwach erwärmen muss, erhält man neben Acetylen gasförmige und flüssige Jodüre. Am besten reagirt Zinkstaub mit einer kalt gesättigten Lösung von Kupfersulfat, da das gefällte Kupfer mit dem Zink ein Kupfer-Zinkelement bildet.

Pinner.

**Untersuchung des Reaktionsprodukts von Allyljodid und Zink auf Epichlorhydrin** von M. Lopatkin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 514). Vorläufige Mittheilung. Bei dieser Reaktion wurde nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen endlich ein zwischen  $182-185^{\circ}$  siedendes Produkt erhalten, von welchem aber dennoch nicht das Jod vollkommen entfernt werden konnte. L. hält dasselbe für einen Alkohol von der Zusammensetzung  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{C}_3\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .

Jawein.

**Die Zusammensetzung des zugleich mit dem Diallylcarbinol entstehenden Nebenprodukts** von W. Schestakow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 516). Beim Fraktioniren dieses zwischen  $190^{\circ}$  und  $220^{\circ}$  siedenden Nebenproduktes wurde, nach den Analysen des zwischen  $207$  und  $215^{\circ}$  übergelassenen Theils zu urtheilen, ein Diallylcarbinol, in welchem ein Wasserstoffatom durch Propyl ersetzt ist, erhalten.

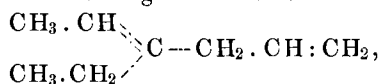
Jawein.

**Die Reaktion eines Gemisches von Allyljodid mit dem primären Isobutyljodid auf Aceton in Gegenwart von Zink** von Schatzky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 517). Ein Gemisch von Aceton (75 g) mit Jodallyl (205 g) und Butyljodid (230 g)

wurde allmählich zu granulirtem Zinke zugegossen und nach dem Aufhören der Reaction noch auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Fraktioniren zwischen 192—196<sup>o</sup> erhaltene Oel gab bei der Analyse Zahlen, die dem Allyldimethylcarbinol, in welchem ein Wasserstoffatom durch Butyl ersetzt ist, zukommen müssen. Auch der Geruch des Oels erinnerte an das von Diëw (*diese Berichte* XVI, 960) erhaltene analoge Nebenprodukt.

Jawein.

**Untersuchung des aus dem Allyldiäthylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffes C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>** von S. Reformatsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 518). Dieser Kohlenwasserstoff entsteht beim Erwärmen von Allyldiäthylcarbinol mit dem 1<sup>1/2</sup> fachen Volum Schwefelsäure (1 Theil H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1 Theil H<sub>2</sub>O) bis auf 100<sup>o</sup> während 8—10 Stunden im zugeschmolzenen Rohre. Nach wiederholtem Fraktioniren und Destilliren im Kohlensäurestrom über Natrium siedet der farblose Kohlenwasserstoff, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>, bei 122—123<sup>o</sup>; sein spezifisches Gewicht ist 0.7741 bei 0<sup>o</sup>. In Alkohol, Aether und Benzol ist er leicht löslich; an der Luft verändert er sich allmählich, indem er sich mit dem Sauerstoff zu der Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O vereinigt. Durch Verbinden mit Brom entsteht das sehr unbeständige Bromür C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub>. Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes wurden hauptsächlich Propion- und Essigsäure und theilweise auch Ameisensäure erhalten, deren Entstehung nach der angenommenen Formel:



auch erwartet werden musste. Endlich wurden auch mehrere Bestimmungen des Lichtbrechungsvermögens des Kohlenwasserstoffes ausgeführt.

Jawein.

**Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf secundäre Aminbasen** von Robert Behrend (*Ann.* 222, 116—136). Auf secundäre aromatische Aminbasen wirkt Sulfurylchlorid nur chlorirend ein, auf die secundären Aminbasen der Fettreihe dagegen in der Art, dass entweder Sulfamide SO<sub>2</sub>(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> entstehen, oder Amidosulfurylchloride SO<sub>2</sub>ClNR<sub>2</sub>, je nachdem man die freien Aminbasen oder deren Chlorhydrate anwendet. Die Amidosulfurylchloride gehen dann bei Behandlung mit den freien Aminbasen in die Sulfamide über. — Dimethylamin, durch Zersetzen des dinitrirten Dimethylanilins mit Kalilauge dargestellt, wurde in Chloroform gelöst und mit Sulfurylchlorid bis zur Neutralität versetzt, das Chloroform abdestillirt und aus dem Rückstand das salzsaure Dimethylamin mit kaltem Wasser ausgezogen. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet das so erhaltene Tetramethylsulfamid SO<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> farblose, bei 73<sup>o</sup> schmelzende Tafeln, die leicht in langen Nadeln sublimiren und sehr wenig in

Wasser, Alkalien und Salzsäure, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich sind. Wird salzsaures Dimethylamin mit etwas überschüssigem Sulfurylchlorid am Rückflusskühler erwärmt, so entsteht Dimethylamidosulfurylchlorid  $\text{SO}_2\text{ClN}(\text{CH}_3)_2$ . Man giesst das Produkt in Wasser, nimmt das untersinkende Oel mit Aether auf, wäscht die ätherische Lösung mit Sodalösung und Wasser, trocknet und verdunstet sie im Vacuum. Das Chlorid ist ein Oel, welches unter Zersetzung bei  $182-184^\circ$  siedet, im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirt (bei 150 mm bei  $130^\circ$ , bei 90 mm bei  $118^\circ$ ) und mit Dimethylamin das Tetramethylsulfamid liefert. Andererseits wird das Sulfamid beim Erhitzen im Salzsäurestrom auf  $120^\circ$  in Dimethylamidosulfurylchlorid und salzsaures Dimethylamin zerlegt. Das Amidochlorid giebt mit Diäthylamin Dimethyldiäthylsulfamid  $\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ein nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, Chloroform lösliches und unter theilweiser Zersetzung bei  $229^\circ$  siedendes Oel. Durch gasförmiges Ammoniak wird das Amidchlorid in unsymmetrisches Dimethylsulfamid  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ , welches aus Aether in bei  $96^\circ$  schmelzenden Säulen krystallisirt, durch Anilin in Dimethylphenylsulfamid  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  übergeführt. Letzteres, durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser gereinigt, schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei  $84-85^\circ$  und löst sich leicht in Natronlauge, indem sich die in concentrirter Lauge schwer lösliche Natriumverbindung  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_5\text{Na}$ , welche schon durch Kohlensäure leicht zersetzt wird, bildet. Das Dimethylparatolylsulfamid  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{NHC}_7\text{H}_7$ , wie die Phenylverbindung dargestellt, schmilzt bei  $90-91^\circ$  und liefert ebenfalls eine Natriumverbindung. Beim Erwärmen mit Wasser geht das Amidchlorid über in Dimethylsulfaminsäure  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , welche aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, bei  $165^\circ$  unter Zersetzung schmilzt und beim Kochen mit Wasser langsam zu schwefelsaurem Dimethylamin zersetzt wird. Das leicht lösliche Baryumsalz enthält  $1\text{H}_2\text{O}$  und krystallisirt in glänzenden Blättchen, das etwas lichtempfindliche Silbersalz  $\text{SO}_3\text{AgN}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  ist äusserst leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich, ebenso ist das Bleisalz (Blättchen mit  $1\text{H}_2\text{O}$ ) leicht löslich in Wasser. Das Kupfersalz und das Ammoniumsalz sind zerfliesslich. Der Aethyläther  $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , aus dem Chlorid mittelst Natriumäthylat dargestellt, ist ein nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel. Durch Reduktionsmittel wurden aus dem Amidchlorid nur Dimethylaminsalz und Schwefelwasserstoff erhalten.

Diäthylamidosulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{ClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , aus salzsaurem Diäthylamin und Sulfurylchlorid dargestellt, ist ein bei  $208^\circ$  siedendes Oel. Mit Diäthylamin im geschlossenen Rohre auf  $60^\circ$  erwärmt geht es in Teträthylsulfamid,  $\text{SO}_2\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , über,

ein bei 249 — 251° siedendes Oel. Das aus dem Chlorid mittelst Dimethylamin dargestellte Dimethyldiäthylsulfamid ist identisch mit der oben beschriebenen Verbindung.

Pinner.

**Hydratation des Crotonaldehyds** von Ad. Wurtz (*Compt. rend.* **97**, 1169). Lässt man Crotonaldehyd mit 2 Theilen Wasser und 2 Theilen Salzsäure drei Stunden lang bei 25° oder über Nacht bei 10° zusammenstehen, so bildet sich neben vielem Harz Aldol und Daldan. Man neutralisirt mit Soda, wobei das Harz sich niederschlägt, zieht die wässrige Lösung mit Aether aus und destillirt sowohl den Rückstand der ätherischen Lösung wie auch das Harz im Vacuum. Die Ausbeute ist nicht sehr befriedigend. Aus 65 g reinem Crotonaldehyd wurden ca. 9 g rohes Aldol und 14 g rohes Daldan erhalten.

Pinner.

**Ueber die Bedingungen, welche die Oxydation der trocknenen Oele beschleunigen** von Ach. Livache (*Compt. rend.* **97**, 1311). Da in der Industrie zur Beschleunigung der Oxydation der trocknenen Oele die letzteren mit Glätte oder Mennige und borsauerm Mangan vermischt werden, hat Verfasser die hierbei stattfindende Reaktion studirt und gefunden, dass das gelöste Blei vollständig durch Mangan ersetzt wird und dass das so entstehende manganhaltige Oel in ungleich kürzerer Zeit sich oxydirt. Durch mässiges Erwärmen wird die Oxydationsfähigkeit noch erhöht.

Pinner.

**Ueber biprimäres zweifach gechlortes Aethylacetat** von Louis Henry (*Compt. rend.* **97**, 1308). Um zu erweisen, dass der Einfluss eines Sauerstoffatoms auf die Reaktionsfähigkeit eines gleichzeitig vorhandenen Chloratoms sich nicht nur auf dasselbe Kohlenstoffatom beschränkt, wie bei der Verschiedenheit in der Activität der Gruppen  $\text{COCl}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}$  bekannt ist, sondern sich auch auf das benachbarte Kohlenstoffatom erstreckt, hat Verfasser Chloräthylchloracetat  $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Glycolchlorhydrin als eine etwas dicke, bei 197 — 198° siedende, schwach stechend riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit von der Dichte 1.3217 bei 10.6° erhalten) näher untersucht. Mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung wenige Augenblicke erhitzt, liefert der zweifach gechlorte Essigäther Chlorjodäthylacetat,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClJ}\text{O}_2$ , welches durch überschüssiges Jodnatrium nicht weiter verändert wird. Dasselbe ist eine dicke, am Licht sich bräunende, unter starker Zersetzung bei ca. 240° siedende Flüssigkeit von der Dichte 1.954 bei 18°, welche die Constitution  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  besitzt. Beim Kochen mit Wasser wird sie unter Bildung von Glycolchlorhydrin zersetzt, aber die Jodessigsäure wird zugleich zerstört. Um daher die Constitution des Chlorjodäthylacetats zu erweisen, wurde dasselbe durch Brom in Chlorbromäthylacetat,

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , eine unter geringer Zersetzung bei  $212-215^\circ$  siedende Flüssigkeit von der Dichte 1.6499 bei  $11.4^\circ$  umgewandelt und letzteres durch Kochen mit Wasser in Glycolchlorhydrin und Bromessigsäure zersetzt.

Pinner.

Die Condensationsprodukte des Acetessigäthers von A. Hantzsch (*Ann.* 222, 1—46). Die Produkte, welche Verfasser durch Zusammenstellenlassen von Acetessigäther mit  $2\frac{1}{2}$  Theilen concentrirter Schwefelsäure erhalten hat, besitzen ganz andere Zusammensetzung und müssen demgemäss auch anders gedeutet werden, als es vom Verfasser in seiner in *diesen Berichten* XVI, 740 gegebenen Notiz geschehen ist. Das erste und ausschliessliche Condensationsprodukt, durch dessen Zersetzung die übrigen in sekundären Reaktionen sich bilden, und das man fast rein erhält, wenn man nach 10—14 tägigem Stehen die Mischung in das dreifache Volum Wasser giesst, hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9$  und ist nach der Gleichung  $4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9 + 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  entstanden. Es scheidet sich in langen weissen Nadelchen ab, schmilzt bei  $61-62^\circ$ , ist schwer in kaltem, etwas reichlicher in heissem Wasser und in Aether, sehr leicht in Alkohol löslich, in Chloroformdampf zerfliesslich und zersetzt sich beim Erhitzen. Es bildet mit Alkalien keine Salze, wird vielmehr durch dieselben in Kohlensäure, Essigsäure, Aceton und Mesityloxyd zersetzt. Durch alkoholische Kalilauge (1 Molekül) wird es in eine Säure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  und in deren Aether  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_9 + \text{KHO} = \text{C}_8\text{H}_7\text{KO}_4 + \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) zerlegt. Die Säure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ , Mesitenlactoncarbonsäure oder Isodehydracetsäure, vom

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) = \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}$

Verfasser als  $\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \end{array} \text{-----} \begin{array}{c} \vdots \\ \text{CO} \end{array}$  aufgefasst, scheidet

sich als Kaliumsalz aus der alkoholischen Lösung aus und bildet aus dem Salz durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, farblose, bei  $155^\circ$  schmelzende, bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt sublimirende Prismen und ist schwer in kaltem, äusserst leicht in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Das sehr leicht lösliche Kaliumsalz  $\text{C}_8\text{H}_7\text{KO}_4$  enthält  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{3}$   $\text{H}_2\text{O}$ , das Natriumsalz,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_4$ , ist wasserfrei, das Ammoniumsalz  $\text{C}_8\text{H}_7(\text{NH}_4)\text{O}_4$  beginnt bei  $150^\circ$  zu sublimiren und schmilzt bei ca.  $190^\circ$ , das Baryumsalz  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ba}$  ist leicht in Wasser löslich, das Magnesiumsalz enthält 5 oder 6  $\text{H}_2\text{O}$ , das Kupfersalz  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$  ist ein hellgrüner Niederschlag. Eigenthümlich ist das als krystallinischer Niederschlag ausfallende und aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirende Silbersalz zusammengesetzt, nämlich  $4\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Ag} + 3\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ .

Starken Basen gegenüber verhält sich die Säure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  wie ein Lacton, jedoch sind die Salze  $\text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{M}_2\text{O}_5$  nicht charakteristisch und



Säure  $C_6H_8O_4$ , Homomesaconsäure, zersetzt. Letztere, nach dem Ansäuern der eingeeengten Salzlösung durch Ausschütteln mit Aether gewonnen, bildet kleine, leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether lösliche Prismen und schmilzt bei  $147^\circ$ , sublimirt aber schon bei  $120^\circ$ . Ihre Alkalisalze krystallisiren nicht, ihr Baryumsalz  $C_6H_6O_4Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$ , ist leicht löslich, ihr Calciumsalz,  $C_6H_6O_4Ca + H_2O$ , bildet kleine Warzen, ihr Kupfersalz,  $C_6H_6O_4Cu + 2H_2O$ , ist ein blaugrüner, kaum krystallinischer, ihr Silbersalz,  $C_6H_6O_4Ag_2$ , ein weisser amorpher Niederschlag. Das saure Kaliumsalz,  $C_6H_7KO_4$ , fällt auf vorsichtigen Zusatz alkoholischer Kalilauge zur alkoholischen Säurelösung als mikrokrystallinischer Niederschlag nieder. Das Ammoniumsalz geht beim Trocknen in das saure Salz über. Der Aethyläther,  $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ , ist eine angenehm riechende, bei  $240-242^\circ$  siedende Flüssigkeit. Dieser Aether ist in der vorläufigen Notiz (a. a. O.) als Mesityloxyddicarbonsäureäther,  $C_{12}H_{18}O_5$ , die Isodehydracetsäure als Metadehydracetsäure,  $C_{14}H_{14}O_7$ , die Verbindung,  $C_{10}H_{12}O_4$ , als Mesityloxyddicarbonsäureäther,  $C_{12}H_{18}O_5$ , bezeichnet worden.

Pinner

**Ueber die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther und dessen Chlorsubstitutionsprodukte** von M. Pröpper (*Ann.* 222, 46—64). Durch Eintropfenlassen rauchender Salpetersäure in Acetessigäther, wobei sehr heftige Reaktion stattfindet, entsteht neben Oxalsäure Oximidoessigäther,  $CH(NO_2)$ .  $CO_2C_2H_5$ , welches beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser als gelbliches Oel sich abscheidet, welches leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol ist, beim Erhitzen sich zersetzt, sauer reagirt, mit Alkalien gelbliche Niederschläge liefert und mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung überdestillirt.

Auf Monochloracetessigäther wirkt rauchende Salpetersäure weniger heftig ein und es scheidet sich beim Eingiessen in Wasser ein Oel ab, welches aus Aether in weissen, bei  $80^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirt und Chloroximidoessigäther,  $CCl(NO_2) \cdot CO_2C_2H_5$ , ist. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich. — Dichloracetessigäther wird von rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen.

Das Natriumsalz des Oximidoessigäthers,  $C_4H_6NO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$  scheidet sich auf Zusatz von Natriumalkoholat zur alkoholischen Lösung des Oximidoäthers als voluminöser Niederschlag aus und ist wenig in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich. Beim Erhitzen verpufft es. Das Kaliumsalz ist sehr zerfliesslich und leicht zersetzlich. Das Ammoniumsalz,  $C_4H_6NO_3NH_4 + H_2O$ , ist ein krystallinischer Niederschlag, das Silbersalz eine grüne Fällung. — Reduktionsversuche mit dem Oximidoessigäther führten zu keinem fassbaren



Resultat. Beim Stehen mit Kalilauge zersetzt sich der Aether in Kohlensäure, Alkohol, Wasser und Blausäure, durch Kochen mit Salzsäure in Chloräthyl, Oxalsäure und Hydroxylamin. Die letztere Zersetzung erleidet der Chloroximidoessigäther schon beim Kochen mit Wasser.

Auf die an diese Abhandlung sich anschliessenden »Bemerkungen« von A. Hantzsch (S. 65—67) muss verwiesen werden.

Pinner.

**Ueber Isobutylbiguanid und seine Verbindungen** von Alois Smolka (*Monatsh. für Chem.* 4, 815—832). Nach der Methode von Herth wurde durch Einwirkung von Dicyandiamid auf eine Lösung von Kupfervitriol in Isobutylamin das schwefelsaure Isobutylbiguanidkupfer,  $(C_6H_{14}N_5)_2Cu \cdot H_2SO_4$ , dargestellt und bei Temperaturen oberhalb  $60^\circ$  wasserfrei in dunkelrothen Körnern, bei gewöhnlicher Temperatur in helleren Körnern mit 1  $H_2O$ , aus verdünnten Lösungen mit 3  $H_2O$  erhalten. 100 Theile Wasser lösen bei  $18^\circ$  0.26 Theile des Salzes. Mittelst Chlorbaryum wurde es in das Chlorhydrat,  $(C_6H_{14}N_5)_2Cu \cdot 2HCl + \frac{1}{2} H_2O$ , übergeführt, welches blass rosenrothe mikroskopische Nadeln bildet und bei  $20^\circ$  in 37.76 Theilen Wasser löslich ist. Das in analoger Weise dargestellte Nitrat bildet wasserfreie, rosenrothe Krusten, die bei  $26.5^\circ$  in 73.15 Theilen Wasser sich lösen. Das freie Isobutylbiguanidkupfer,  $(C_6H_{14}N_5)_2Cu$ , mittelst Natronlauge aus dem Sulfat dargestellt, scheidet sich aus heisser Lösung in rosenrothen, seidenglänzenden, verfilzten Nadelchen aus. Es besitzt stark basische Eigenschaften und zersetzt Ammoniumsalze.

Das schwefelsaure Isobutylguanid,  $(C_6H_{15}N_5)_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ , aus der Kupferverbindung mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt, bildet wasserhelle, asymmetrische Säulen, die bei  $16^\circ$  in 3.8 Theilen Wasser sich lösen. Das saure Sulfat,  $C_6H_{15}N_5 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ , bildet durchsichtige, weit leichter lösliche Tafeln. Das Chlorhydrat,  $C_6H_{15}N_5 \cdot HCl$ , krystallisirt in dünnen, wasserfreien Prismen, die bei  $16.5^\circ$  in 2.5 Theilen Wasser löslich sind und bei  $216^\circ$  schmelzen. Das saure Chlorhydrat,  $C_6H_{15}N_5 \cdot 2HCl$ , bildet sauer reagirende, zerfliessliche, bei  $194^\circ$  schmelzende Nadeln. Das Platindoppelsalz,  $C_6H_{15}N_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ , krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen, gelben Tafeln und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Chromat,  $(C_6H_{15}N_5)_2 \cdot H_2CrO_4 + H_2O$ , bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle, das Oxalat,  $(C_6H_{15}N_5)_2 \cdot H_2C_2O_4$ , vierseitige Täfelchen. Das freie Isobutylguanid,  $C_6H_{15}N_5$ , aus dem Sulfat mittelst Barytwasser dargestellt, ist ein stark alkalischer, dicker Syrup, der selbst mit den Salzen des Ca, Sr und Ba Niederschläge giebt.

Pinner.

**Dissociation des carbaminsauren Ammoniums bei Gegenwart eines Ueberschusses eines seiner Bestandtheile** von Isambert (*Compt. rend.* 97, 1212). Verfasser hat durch eine Reihe von Versuchen über die Dissociation von carbaminsaurem Ammonium, wenn zugleich entweder Ammoniak oder Kohlensäure im Ueberschuss vorhanden sind, bei Temperaturen zwischen  $34^{\circ}$  und  $52.6^{\circ}$  das von Horstmann aufgestellte Gesetz:  $x^2 y = C$ , wobei  $x$  den Gesamtdruck des Ammoniaks,  $y$  den Gesamtdruck der Kohlensäure bedeutet, bestätigt gefunden.

Pinner.

**Untersuchung der aus der  $\beta$ -Dipropyläthylenmilchsäure entstehenden  $\beta$ -Dipropylakrylsäure** von A. Albitzky (*J. d. russ. phys. chem. Ges.* 1883 (1), 511). Zur Darstellung der der  $\beta$ -Dimethylakrylsäure (*Ann. Chem.* 197, 72) homologen  $\beta$ -Dipropylakrylsäure wurden folgende zwei auf der Entziehung der Elemente des Wassers aus der Dipropyläthylenmilchsäure beruhende Methoden eingeschlagen. Nach der ersten wurde zu Phosphortrichlorid in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben ein Ueberschuss einer ätherischen Lösung der  $\beta$ -Dipropyläthylenmilchsäure, d. h. mehr als 3 Theile auf 2 Theile  $\text{PCl}_3$ , zugesetzt, das Gemisch darauf stehen gelassen und dann am folgenden Tage bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ueberschuss des Phosphorchlorids wurde mit Wasser zersetzt und die Säure mittelst Aether ausgezogen.

Nach der zweiten Methode wurde die Säure durch Destillation der  $\beta$ -Dipropyläthylenmilchsäure mit Schwefelsäure erhalten. Die  $\beta$ -Dipropylakrylsäure selbst stellt, nach dem Reinigen mittelst ihres Zinnsalzes, eine weisse, krystallinische Masse dar, die sich schwer in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether und Benzol löst; aus letzterem krystallisirt sie in langen Prismen vom Schmelzpunkte  $80-81^{\circ}$ , der Erstarrungspunkt ist  $73^{\circ}$ . Von Salzen wurden, ausser dem Zinksalze, noch die des K, Na, Li, Ca, Ba, Cu und Pb dargestellt; die Zusammensetzung des Lithiumsalzes z. B. ist  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Der Struktur der Säure entspricht wohl die Formel  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}:\text{CH}.\text{COOH}$ .

Jawein.

**Ueber die Antimonylverbindungen der Schleimsäure und Zuckersäure** von D. Klein (*Compt. rend.* 97, 1437). Beim Kochen einer Lösung von saurem schleimsauren Natron mit Antimonoxyd und Abdampfen der Lösung erhält man ein amorphes, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösliches Salz, welches bei  $100^{\circ}$  getrocknet,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Na}(\text{SbO})\text{O}_8$  zusammengesetzt ist und bei  $150^{\circ}$  1 Molekül, bei  $185^{\circ}$   $1\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser verliert. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich. In genau gleicher Weise erhält man das ebenfalls amorphe, schleimsaure Antimonylkalium. Mit Antimonsäure gekocht geben die sauren schleimsauren Alkalien eine gallertige Masse. Aus der Zucker-

säure kann man sowohl mit Antimonoxyd wie mit Antimonsäure dieselben Verbindungen darstellen, wie aus der Schleimsäure. In heisser Borsäurelösung löst sich die Schleimsäure viel leichter auf, als in reinem Wasser, es zeigen demnach die Schleimsäure und die Zuckersäure ein analoges Verhalten, wie die Weinsäure.

Pinner.

**Ueber die Rohrzuckerbildung in der Zuckerrübe** von Aimé Girard (*Compt. rend.* 97, 1305). Durch vergleichende Untersuchungen über den Gehalt an Rohrzucker und Traubenzucker in den verschiedenen Theilen der Zuckerrübe am Nachmittag und vor Sonnenaufgang hat Verfasser gefunden, dass lediglich im Blattfleisch dieser Gehalt stark wechselt und dass die Menge des Rohrzuckers während der Nacht auf die Hälfte und darunter sinkt, während die Menge des reducirenden Zuckers nahezu dieselbe bleibt; ferner dass die Menge des Rohrzuckers im Blattfleisch mit der Belichtung steigt, an sehr hellen Tagen nahezu 1 pCt. erreicht und beträchtlich kleiner an frühen Tagen ist, um in beiden Fällen während der Nacht auf etwa die Hälfte zu sinken. Daraus schliesst Verfasser, dass lediglich im Blattfleisch die Erzeugung von Saccharose aus Glycose mit Hilfe des Sonnenlichtes statt hat und dass dieselbe alsdann durch die Blattstiele u. s. w. zur Rübe hinabsteigt, um dort sich anzusammeln.

Pinner.

**Beobachtungen bezüglich der Wirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Mais- und Weizenstärke** von Arthur Michael (*Amer. chem. Journ.* 5, 359—360). 2 g Kartoffelstärke wurden mit 5 g Acetanhydrid zwei Stunden im geschlossenen Rohr auf 148 bis 152° erhitzt; es war das Acetylprodukt entstanden, welches erst nach dem Kochen mit Alkali die Stärkereaktion mit Jod gab und erst nach und nach durch Kochen mit Essigsäure in Lösung ging. Die Körner des Acetylproduktes sind von denjenigen der Kartoffelstärke nicht zu unterscheiden; es ist in seinen Eigenschaften dem in analoger Weise erhältlichen Acetylderivat der Roggenstärke gleich, nur dass letzteres ebenfalls die Form der Roggenstärkekörner zeigt. Nimmt man statt des reinen ein 10 pCt. Essigsäure enthaltendes Acetanhydrid, so entstehen aus Roggenstärke flache, unscharf begrenzte, und aus Kartoffelstärke scharf conturirte, vielleicht etwas vergrösserte Körner der entsprechenden Acetylverbindungen. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Roggenstärke bei 55—58° erhält man neben Chlorwasserstoff eine mit Chloroform extrahirbare, bei 148° erweichende, bei 150—151° schmelzende Substanz und einen bei 126° erweichenden, bei 129° schmelzenden Körper; aus Kartoffelstärke entsteht anscheinend derselbe Körper (bei 145° sinternd, bei 146—148° schmelzend).

Gabriel.

**Ueber die Oxycellulose** von Georges Witz; von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 2, 241—245). Witz' Oxycellulose, welche durch Einwirkung von Chlorkalklösung und Kohlensäure der Luft auf völlig gebleichte Baumwolle, und durch nachherige Behandlung mit dünner Natronlauge dargestellt war, gab beim Acetyliren mittelst Acetanhydrid und Zinkchlorid bei 100° ähnliche Resultate wie die Cellulose; giesst man die entstandene Lösung in Wasser, so bildet sich eine Fällung, die sich zum grössten Theil in heisser Essigsäure, wenig in Aethyl- und Amylalkohol löst; wird die Eisessiglösung mit Wasser versetzt, so fällt eine Substanz aus, welche beim Erkalten ihrer Nitrobenzollösung zu einer Gallerte geseht, gleich der Acetylcellulose, mit welcher sie vielleicht identisch ist. Hieraus zu schliessen, dass die Oxycellulose ganz oder theilweise aus gewöhnlicher oder physikalisch modificirter oder hydratisirter Cellulose bestehe, erscheint verfrüht, allein die von verschiedenen Forschern publicirten Analysen der Cellulose und der Oxycellulose lassen es gewagt erscheinen, die letztere als Oxydations- resp. Hydratationsprodukt der ersteren anzusehen.

Gabriel.

**Ueber die Reaktion zwischen *m*-Dinitrobenzol und Kaliumcyanid in alkoholischen Lösungen** von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* 2, 205—235; vgl. Pfaundler und Oppenheim, *Jahrb. f.* 1865, 527). Fügt man zu einer circa 40° warmen Lösung von 100 g Dinitrobenzol in 1.5 L Alkohol 45 g in etwas Wasser gelöstes 96—98procentiges Kaliumcyanid, so tritt Erwärmung und keine Ammoniakentwicklung ein, und die Reaktion ist nach  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde beendet. Die anfängliche Hellrothfärbung geht in dunkelweinroth und schliesslich in schmutzigbraun über; es scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, welches man nach eintägigem Stehen abfiltrirt. Sowohl das Pulver, wie der nach dem Verdunsten des alkoholischen Filtrats hinterbleibende Körper werden nach Entfärbung mittelst heisser Salpetersäure in eine aus Alkohol in seidenglänzenden, farblosen Blättchen anschliessenden Substanz vom Schmelzpunkt 137° übergeführt, welche sich in kaltem Chloroform, Aceton, Essigäther, heissem Benzol, Alkohol, Essigsäure, Salpetersäure, Schwefelkohlenstoff, weniger in Aether, sehr wenig in Ligroin und Wasser löst, nur schwierig sublimirt und destillirt (im Vacuum bei 210—215°) die Formel  $C_9H_8N_2O_3$  besitzt und dem Verhalten nach als Oxyäthylnitrobenzonnitril,  $C_6H_3 \cdot CN \cdot OC_2H_5 \cdot NO_2$  (1.2.6), aufzufassen ist; die Bildung dieser Verbindung wird sich nur unter Berücksichtigung der gleichzeitig auftretenden Farbstoffe erklären lassen. Wird bei obigem Verfahren statt des Aethylalkohols Holzgeist angewandt, so resultirt das der Aethylverbindung sehr ähnliche Oxymethylnitrobenzonnitril,  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OCH_3 \cdot CN$ , vom Schmelzpunkt 171°. Dem obengenannten

schwarzen Pulver lässt sich auch durch Chloroform die Oxyäthylverbindung entziehen, während ein wasserlöslicher, braunrother Farbstoff und Kaliumnitrit zurückbleibt. Mit starker Salzsäure auf 160—170° erhitzt, verwandelt sich das Aethyl- resp. Methylderivat in Kohlensäure, Chlorammonium, *m*-Nitrophenol und Aethyl- resp. Methylchlorid, während durch 30—40stündiges Erhitzen mit dünnem Barytwasser (weniger als  $\frac{1}{2}$  Molekül BaO auf ein Molekül Substanz) eine etwas rothbraune Lösung entsteht, welche beim Stehen geringe Mengen einer Verbindung  $C_9H_{10}N_2O_4$  (Schmp. 197°) resp.  $C_8H_8N_2O_4$  (Schmp. 195°), wahrscheinlich das Amid der Oxyäthyl- resp. Oxymethylnitrobenzoesäure, abscheidet. Durch einstündiges Erhitzen von Methylalkohol (0.5 L), Kaliumhydrat (20 g) und Oxymethylnitrobenzonnitril (20 g) erhält man neben Kaliumnitrit Dioxymethylbenzonnitril,  $C_9H_9NO_2$ , in bei 118° schmelzenden Nadeln oder Tafeln, welche leicht in warmem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform, weniger in Aceton, Essigäther, kaum in Schwefelkohlenstoff, Aether, Wasser und Ligroïn löslich sind, gegen 310° sieden, mit Salzsäure bei 170° anscheinend Chlormethyl und Kohlensäure, sowie Resorcin, mit concentrirtem Barytwasser Ammoniak und eine Dioxymethylbenzoesäure,  $C_9H_{10}O_4$ , (Schmp. 179°) liefern, durch die Kalischmelze in  $\beta$ -*m*-Dioxybenzoesäure (Schmp. 147°;  $CO_2H:OH:OH = 1:2:6$ ) und durch starke Salpetersäure in ein Nitroprodukt,  $C_9H_8N_2O_4$ , Schmp. 111°, übergehen. Das Oxyäthylnitrobenzonnitril giebt mit methylalkoholischen, und das Oxymethylnitrobenzonnitril mit äthylalkoholischem Kali anscheinend das nämliche Dioxyalkylbenzonnitril,  $C_{10}H_{11}NO_2$ , welches bei 66° schmilzt, unter 0.170 m Druck bei 250—255° siedet und leicht in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigäther, warmem Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, wenig in Wasser und Ligroïn lösliche Nadeln und Platten bildet. Das aus äthylalkoholischem Kali und dem Aethoxylnitrobenzonnitril entstehende Produkt  $C_{11}H_{13}NO_2$  schmilzt bei 122°, bildet lange Nadeln, löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform, Aceton, heissem Aether und Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol und Essigäther, sehr wenig in Wasser und Ligroïn. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Oxymethylnitrobenzonnitril bis zur beendigten Ammoniakentwicklung erhält man u. A. die Verbindung  $C_{10}H_{13}NO_3 = C_{10}H_{11}NO_2 + H_2O$  vom Schmelzpunkt 182°, welche aus Alkohol, Wasser und Benzol krystallisirt. Die Reduktion des Oxyäthyl- resp. Oxymethylnitrobenzonnitrils mit Schwefelammonium giebt amorphe Basen, deren Chlorhydrat resp. Chloroplatinat krystallisirt. Gabriel.

**Ueber die Wechselwirkung zwischen  $\alpha$ - und  $p$ -Dinitrobenzol und Kaliumcyanid, und über die Trennung des  $\alpha$ -Dinitrobenzols von seinen Isomeren** von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* 2, 238—240). Die *o*-Verbindung giebt mit siedender, alkoholischer Kaliumcyanidlösung nur Spuren, die *p*-Verbindung dagegen

reichlich Kaliumnitrit (gleichzeitig entsteht im letzteren Fall eine bei 59° schmelzende Substanz); auf diese und die in vorangehendem Referat mitgetheilte Beobachtung richtet sich folgende Reindarstellung von *o*-Dinitrobenzol: 500 g Rückstände von der *m*-Dinitrobenzoldarstellung werden in 1.5 L Alkohol gelöst, bei 40° mit 40 g Kaliumcyanid (in wenig Wasser) versetzt, nach beendeter Reaktion von Alkohol befreit, mit Salpetersäure ( $d = 1.35$ ) versetzt und erwärmt, bis schwache Braunfärbung entstanden ist. Darnach giesst man die Masse in Wasser, filtrirt die entstehende Fällung ab und treibt aus ihr das unveränderte *o*-Dinitrobenzol mit Wasserdampf ab.

Gabriel.

**Ueber die Ersetzung der Nitrogruppe durch ein Oxäthyl** von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* 2, 236—237). Wird *o*-Dinitrobenzol mit Kaliumhydrat in äthyl- resp. methylalkoholischer Lösung bei 100° digerirt, so entsteht neben Kaliumnitrit anscheinend *o*-Nitrophenoläthyläther resp. *o*-Nitroanisol.

Gabriel.

**Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole** von Arthur Michael (*Amer. chem. journ.* 5, 338—349). Mischungen von aromatischen Aldehyden mit Phenolen werden durch ganz geringe Mengen von Säuren, mehr oder weniger schnell je nach der benutzten Säure, in weisse Harze verwandelt. So werden 20 g von Benzaldehyd und Resorcin durch einen Tropfen Säure in Harz übergeführt. Zur Reindarstellung des letzteren fügt man einen Tropfen Salzsäure zu einer Lösung gleicher Gewichtstheile Benzaldehyd und Resorcin in 3 Theilen Alkohol, filtrirt nach dem Erkalten, giesst das Filtrat in Wasser, wäscht die Fällung mit Wasser, löst sie in Alkohol, fällt sie mit Wasser wieder aus und trocknet im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom bei 100°; man erhält auf diese Weise ein schwach röthliches Pulver von der Zusammensetzung  $C_{26}H_{20}O_4$ , welches erst über 330° unter Zersetzung schmilzt. Das nicht getrocknete Harz ist weiss, schmilzt unter siedendem Wasser, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol und verwandelt sich, besonders schnell in der Hitze, in eine dunkelbraune Substanz; auch die farblose Lösung in Alkali wird bald dunkelbraun. Das im luftverdünnten Raum getrocknete Harz zeigte die Zusammensetzung  $C_{26}H_{20}O_4 \cdot 3H_2O$ . Aus dem weissen Harz wird durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat eine amorphe, weniger in Alkohol und Benzol lösliche Verbindung  $C_{26}H_{16}O_4 \cdot (C_2H_3O)_4$  erhalten. Das Resorcinbenzaldehydharz verwandelt sich durch weitere Einwirkung verdünnter Säuren in zwei krystallinische Produkte, deren eines bei 100° getrocknet, mit dem bei 100° getrockneten Harz isomer ist, lufttrocken aber  $4H_2O$  enthält. Zur Darstellung derselben wird eine heisse Lösung von 5 Theilen Benzaldehyd, 10 Theilen Resorcin und 20 Theilen Wasser mit 3—4 ccm Wasser, welches einige Tropfen Salzsäure enthält, vermischt,

auf dem Wasserbad erhitzt, so lange ein Niederschlag entsteht, dann filtrirt, mit Säure versetzt und wieder bis zur Bildung eines Niederschlags erhitzt: diesen Abscheidungen wird durch siedenden Alkohol die in quadratischen Tafeln oder Prismen krystallisirende Substanz  $C_{26}H_{20}O_4 \cdot 4H_2O$  entzogen, während die zweite, deren Menge gering ist, zurückbleibt; die erstere ist mässig in heissem, kaum in kaltem Alkohol, nicht in Wasser und Aether löslich, giebt mit Alkali eine an der Luft bald sich schwärzende Lösung, verwandelt sich mit Natriumacetat und Acetanhydrid gekocht in eine alkaliumlösliche, aus Xylol krystallisirende Verbindung,  $C_{26}H_{16}O_4 \cdot (C_2H_3O)_4$ , giebt in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam anscheinend ein Reduktionsprodukt,  $C_{20}H_{22}O_4$ , und ähnelt in ihren Eigenschaften den sogenannten krystallisirbaren Harzen. — Phosphorsäure und mehr noch organische Säuren (Essig-, Ameisen- und Oxalsäure) bewirken eine langsamere Harzbildung als Salz- und Schwefelsäure. Versuche mit anderen aromatischen Aldehyden und Phenolen zeigten, dass die Leichtigkeit der durch geringe Säuremengen hervorgerufenen Harzbildung von der Natur der beiden Componenten abhängt. — Dem Benzaldehydesorcinharz

wird vorläufig die Formel

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_3 \cdot (OH)_2 & & \\ & | & \\ C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_3 \cdot (OH)_2 & & \end{array} \quad \text{zugeschrieben.}$$

Fixe Alkalien und Pottasche bilden ebenfalls ein Harz aus einem Gemisch von Benzaldehyd und Resorcin. — Verfasser hält es für wahrscheinlich, dass gewisse Harze der Vegetabilien aus Aldehyden und Phenolen entstehen, die mit dem Zelleninhalt in Berührung kommen.

Gabriel.

**Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole** von A. Michael und A. M. Comey (*Amer. chem. journ.* 5, 349—353). Die Arbeit betrifft die Einwirkung von Aldehyden der Fettreihe auf Phenole. Eine Lösung gleicher Theile Aldehyd und Orcin in 8 Theilen Alkohol wird mit 3 Tropfen Salzsäure eine Minute auf  $100^{\circ}$  erhitzt, dabei fällt eine hellgelbe Verbindung in runden Täfelchen aus, welche die Formel  $C_{15}H_{20}O_4$  besitzt, sich bei  $100^{\circ}$  an der Luft schwärzt, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, und in alkalischer Lösung sich leicht oxydirt. Resorcin (statt Orcin) giebt unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls eine Verbindung, die aber schon bei  $100^{\circ}$  im Kohlensäurestrom zerfällt. Erhitzt man 5 Theile Chloralhydrat, 10 Theile Resorcin und 40 Theile Wasser 12—24 Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich eine hellgelbe Substanz theils schon in der Hitze, theils beim Erkalten aus, welche die Formel  $C_8H_6O_3$  besitzt,  $(C_6H_4(OH)_2 + 2C_2H_3Cl_3O_2 = C_8H_6O_3 + CCl_3 \cdot CO_2H + 3HCl + H_2O)$ , bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmilzt, etwas in heissem Wasser, äusserst leicht in heissem

Alkohol und Essigsäure sich löst, im reinen Zustand wahrscheinlich weiss ist, an der Luft sofort gelblich wird, aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln anschießt, mit Alkalien eine an der Luft sich schwärzende Lösung, und durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat eine Verbindung  $C_8H_4O_3 \cdot (C_2H_3O)_2$  giebt. Letztere scheidet sich aus Alkohol in Prismen aus, welche bei  $159^\circ$  schmelzen und nicht in heissem Wasser, mässig in heissem, wenig in kaltem Alkohol löslich sind. Die Benzoylverbindung,  $C_8H_4O_3 \cdot (C_7H_5O)_2$ , entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Substanz  $C_8H_6O_3$  bei  $120^\circ$ , bildet schwach röthliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $165^\circ$  und zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse wie die Acetylverbindung. Mit Orcin giebt Chloralhydrat eine bei  $250^\circ$  schmelzende Verbindung, deren Acetylprodukt bei  $190^\circ$  schmilzt.

Gabriel.

**Ueber weitere Condensationsprodukte von Ketonen und Aldehyden** von A. C. Ponder (*Chem. News* 48, 217). An Arbeiten von Claisen und Claparède (*diese Berichte* XIV, 2460) anknüpfend versuchte Verfasser die Condensation zwischen Benzaldehyd und Diäthyl resp. Dipropylketon: letzteres gab unter Anwendung von Soda-lösung als Wasserentziehungsmittel ein nicht erstarrendes, bei der Destillation in seine Componenten zerfallendes Oel; etwas bessere Resultate werden mit Chlorwasserstoffgas (statt Soda) erzielt. Diäthylketon und Benzaldehyd in Eisessiglösung mit concentrirter Schwefelsäure condensirt lieferten ein Oel, aus dem sich Kryställchen vom Schmelzpunkt  $107^\circ$  abschieden.

Gabriel.

**$\beta$ -Phenyltribrompropionsäure** von Leonard P. Kinnicutt und George M. Palmer (*Amer. chem. journ.* 5, 383—387).  $\beta$ -Phenyltribrompropionsäure wird bereitet, indem man von  $\beta$ -Phenylbromzimmtsäure (vergl. Kinnicutt, *diese Berichte* XV, 1762) die berechnete Menge Bromdampf absorbiren lässt: das Produkt schmilzt, aus Chloroform krystallisirt, bei  $151^\circ$ , löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, und zerfällt durch Kochen mit Wasser in Dibromstyrol,  $C_8H_8Br_2$ , welches mit den Wasserdämpfen übergeht und bei  $253$ — $254^\circ$  unter geringer Zersetzung siedet, ferner in  $\alpha$ -Bromzimmtsäure (Schmp.  $132^\circ$ ) und Phenyltribrommilchsäure (Schmp.  $184^\circ$ ), welche im Wasser zurückbleiben. Das erwähnte Dibromstyrol nimmt Bromdampf auf und verwandelt sich in ein dickflüssiges, in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff lösliches, schon bei verhältnissmässig geringer Erhitzung sich zersetzendes Oel, offenbar Tetrabromstyrol.

Gabriel.

**Ueber substituirte Benzoësäuren und über die Natur der Wasserstoffatome im Benzol** von H. Hübner. Erster Theil. (*Ann.* 222, 67—115.) Den kurzen vom Verfasser in *diesen Berichten*



X, 1702 u. s. w. gegebenen Notizen ist Folgendes hinzuzufügen. Benzoësäure wurde durch Kochen mit Salpetersäure ( $d = 1.5$ ) in Nitrobenzoësäure übergeführt und diese durch Umkrystallisiren des in der Kälte nicht sehr löslichen, in grossen luftbeständigen Tafeln krystallisirenden Natriumsalzes,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CO_2Na + 3H_2O$ , gereinigt. Ferner wurde Benzoësäure durch Erhitzen mit Salpetersäure und Schwefelsäure in Dinitrobenzoësäure (welche lediglich Dimetanitrobenzoësäure, Schmp.  $205^\circ$ , ist) übergeführt. Dieselbe Dimetadinitrobenzoësäure wurde andererseits aus Paratoluidin dargestellt. Benztoluidid (Schmelzpunkt  $155^\circ$ ) wurde in kalte, rauchende Salpetersäure eingetragen, so lange es sich leicht löste und die Lösung in 4 Theile Wasser gegossen. Der aus Alkohol umkrystallisirte Niederschlag ist reines Dinitrobenztoluidid (lange, bei  $186^\circ$  schmelzende Nadeln), welches durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $150^\circ$  in Dinitrotoluidin,  $C_6H_2(NO_2)_2CH_3 \cdot NH_2$ , (Schmelzpunkt  $168^\circ$ , auch in kochendem Alkohol schwer löslich) übergeführt wurde. Letzteres wurde in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure gesättigt, die entstandene Diazoverbindung am Rückflusskühler stark gekocht und das so gebildete Dinitrotoluol mit Wasserdampf übergetrieben und aus Benzol umkrystallisirt. Es ist leicht in Benzol und Alkohol löslich und schmilzt bei  $93^\circ$ . Durch Erhitzen des Dinitrotoluols mit Salpetersäure auf  $150^\circ$  wird es zu derselben bei  $205^\circ$  schmelzenden Dimetanitrobenzoësäure oxydirt. Das Natriumsalz der Säure ist wasserfrei und bildet grosse, gelbe, ziemlich leicht in Wasser lösliche Krystalle, ebenso ist das leicht lösliche Kaliumsalz wasserfrei. Das Baryumsalz ist ziemlich leicht löslich und enthält  $1H_2O$ , das Strontiumsalz krystallisirt nicht, das Calciumsalz bildet lange, farblose Nadeln, die  $1H_2O$  entfalten, das Magnesiumsalz ( $8H_2O$ ) bildet farblose Tafeln, das Mangansalz ( $2H_2O$ ) hellgelbgraue Nadeln, das Bleisalz ( $1H_2O$ ) ziemlich schwer lösliche Nadeln, das Silbersalz (wasserfrei) feine, lichtempfindliche Nadeln. Der Aethyläther bildet farblose, bei  $94^\circ$  schmelzende Nadeln.

Ferner wurde durch Erhitzen der Paranitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure Paraorthodinitrobenzoësäure dargestellt. Das in Wasser gegessene Reaktionsgemisch wurde zum grossen Theil mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdampft, die zurückbleibende Säure in das Baryumsalz verwandelt, dieses in das Bleisalz und aus letzterem die bei  $179^\circ$  schmelzende Säure in Freiheit gesetzt. Ihr Baryumsalz ( $3H_2O$ ) ist sehr leicht löslich, ebenso das Calciumsalz ( $2\frac{1}{2}H_2O$ ?) und das Magnesiumsalz ( $9H_2O$ ).

Die Dimetanitrobenzoësäure wurde durch Schwefelammonium zu Nitroamidobenzoësäure reducirt und die aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällte freie Säure aus Wasser umkrystalli-

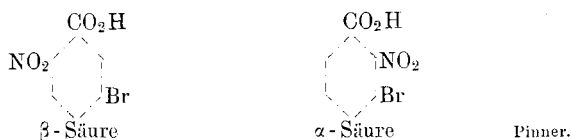
sirt. Sie bildet bei  $208^{\circ}$  schmelzende Prismen. Das Natriumsalz ( $1\text{H}_2\text{O}$ ) krystallisirt in rothen Nadeln, das Ammoniumsals ( $3\text{H}_2\text{O}$ ) in hellgelben Nadeln, das Silbersalz ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in gelben Nadeln, das Baryumsalz ( $4\text{H}_2\text{O}$ ) in goldgelben Tafeln, das Calciumsals ( $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) in braungelben Prismen, das Bleisals ( $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) in orange-rothen Nadeln, der Aethyläther in gelben, bei  $155^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.

Die Metadiamidobenzoësäure, durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die ammoniakalische Lösung der Dinitrobenzoësäure gewonnen und durch concentrirte Salzsäure als Chlorhydrat gefällt, dann daraus durch Natriumacetat in Freiheit gesetzt, enthielt  $1\text{H}_2\text{O}$  und schmolz bei langsamem Erhitzen bei  $228^{\circ}$ , bei schnellem Erhitzen bei  $236^{\circ}$ . Das leicht lösliche Chlorhydrat ist wasserfrei. Das sehr leicht in Wasser lösliche Baryumsalz ( $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ?) wurde durch Alkohol gefällt. Durch Erhitzen des Chlorhydrats der Diamidosäure mit Baryt wurde Metadiamidobenzol (Schmp.  $60^{\circ}$ ) gewonnen. Andererseits wurde Metanitroamidobenzoësäure (Schmelzpunkt  $208^{\circ}$ ) durch salpetrige Säure in die Diazoverbindung und diese durch Kochen mit Alkohol in Nitrobenzoësäure übergeführt. Letztere aus dem Baryumsalz in Freiheit gesetzt schmolz bei  $139^{\circ}$  (statt  $142^{\circ}$ ), war demnach Metanitrobenzoësäure. Zur weiteren Constairung wurde dieselbe zu Amidobenzoësäure reducirt und diese aus dem Kupfersalz in Freiheit gesetzt. Sie schmolz bei  $172.5^{\circ}$ . Es befindet sich demnach in der Dimetanitrobenzoësäure die eine Nitrogruppe in Metastellung zum Carboxyl. Ferner wurde die Nitroamidobenzoësäure mittelst der Diazoverbindung in Chlornitrobenzoësäure übergeführt, deren Baryumsalz (farblose Nadeln)  $4\text{H}_2\text{O}$  enthält, und die in freiem Zustande bei  $147^{\circ}$  schmilzt. Ihr Bleisalz ist ein in Wasser unlöslicher Niederschlag. Die durch Reduktion daraus gewonnene Chloramidobenzoësäure bildet lange, unzersetzt sublimirende, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei  $216^{\circ}$  schmelzende Nadeln, liefert ein leicht lösliches Baryumsalz mit  $4\text{H}_2\text{O}$ , ein sehr schwer lösliches Silbersalz, ein schwer lösliches grünes Kupfersalz und ein Bleisalz, das wie die beiden vorhergehenden Salze wasserfrei ist, und giebt endlich mittelst der Diazoverbindung eine Chlorbenzoësäure, welche bei  $153^{\circ}$  schmelzende Nadeln bildet, deren leicht lösliches Baryumsalz  $4\text{H}_2\text{O}$  enthält und deren Amid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.CONH}_2$  in bei  $133^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Da nun diese Chlorbenzoësäure, wie Parallelversuche mit aus reiner Metanitrobenzoësäure dargestellter Chlorbenzoësäure ergeben haben, reine Metachlorbenzoësäure ist, so ist dadurch die Metastellung der zweiten Nitrogruppe zum Carboxyl in der Dimetanitrobenzoësäure erwiesen.

Beim Nitriren der Metachlorbenzoësäure entstehen zwei Metachlororthonitrobenzoësäuren, die man in der Weise von ein-

ander trennt, dass man das eingetrocknete Säuregemisch mit sehr kleinen Mengen Wasser auskocht, bis der ungelöste Theil nicht mehr unter Wasser schmilzt, es bleibt alsdann die  $\alpha$ -Metachlororthonitrobenzoësäure vom Schmp. 235<sup>o</sup> zurück. Mit dem gelösten Theil des Säuregemisches wiederholt man dasselbe Verfahren, bis die feste Säure ohne sandigen Rückstand sich löst, die Lösung enthält dann die  $\beta$ -Metachlororthonitrobenzoësäure vom Schmp. 137<sup>o</sup>. Die  $\alpha$ -Säure ist äusserst schwer auch in kochendem Wasser, leicht in Aether löslich und krystallisirt in dünnen Nadelchen oder sechsseitigen Tafeln. Das leichtlösliche Baryumsalz (4 H<sub>2</sub>O) bildet silberglänzende Blättchen, das Calciumsalz (3 H<sub>2</sub>O) durchsichtige Blättchen; das Bleisalz ist ein weisser Niederschlag. Das Anilid C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl.NO<sub>2</sub>.CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus dem Chlorür mit Anilin dargestellt, bildet bei 186<sup>o</sup> schmelzende Tafeln. Das Baryumsalz der  $\beta$ -Säure bildet wasserfreie Nadeln, das Calciumsalz (1 H<sub>2</sub>O) verwitternde Prismen, das Kupfersalz ist ein bläulicher Niederschlag, das Bleisalz ein farbloser krystallinischer Niederschlag, das Kaliumsalz (2½ H<sub>2</sub>O) krystallisirt in grossen Tafeln, das Anilid bildet seidenglänzende, bei 164<sup>o</sup> schmelzende Nadeln. — In gleicher Weise wie Chlorbenzoësäure wurde aus reiner Metanitrobenzoësäure Brombenzoësäure (Schmp. 155<sup>o</sup>) dargestellt und durch Nitriren derselben ebenfalls  $\alpha$ - und  $\beta$ -Metabromorthonitrobenzoësäure gewonnen. Beide werden in ähnlicher Weise von einander getrennt, wie die Chlornitrosäure. Das Natriumsalz der  $\alpha$ -Säure enthält 1 H<sub>2</sub>O und bildet verwitternde Tafeln. Das Bariumsalz enthält 4 H<sub>2</sub>O und bildet sehr leicht lösliche Tafeln. Die aus diesem Salz freigemachte Säure schmolz bei 250<sup>o</sup>. Das Natriumsalz der  $\beta$ -Säure (grosse Tafeln) enthält 3 H<sub>2</sub>O, das Baryumsalz (verwitternde Krystalle) enthält 4 H<sub>2</sub>O. Die aus letzterem Salz freigemachte Säure schmolz bei 141<sup>o</sup>. Beide Nitrosäuren sind demnach identisch mit den beiden Bromnitrobenzoësäuren, welche aus der durch Bromirung der Benzoësäure bereiteten Metabrombenzoësäure stets entstehen. Sie wurden mittelst der Diazoverbindungen in Dibrombenzoësäuren übergeführt und diese eingehender untersucht. Die aus der  $\alpha$ -Bromnitrosäure dargestellte Dibrombenzoësäure ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 147<sup>o</sup>. Das Baryumsalz enthält 4½ H<sub>2</sub>O, das Strontiumsalz 4 H<sub>2</sub>O. Beide sind in Wasser leicht löslich. Das Kaliumsalz (x H<sub>2</sub>O) ist sehr leicht löslich, das Bleisalz ist ein gelber unlöslicher Niederschlag, das basische Kupfersalz C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CuOH ein schmutzig grüner Niederschlag. Die aus  $\beta$ -Bromnitrobenzoësäure dargestellte Dibrombenzoësäure (die Bereitungsweise ist genau angegeben) ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und schmilzt bei 153<sup>o</sup>. Das Baryumsalz krystallisirt aus 90procentigem Alkohol mit 1½ H<sub>2</sub>O, das Strontiumsalz mit 4 H<sub>2</sub>O, das Calciumsalz mit 3½ H<sub>2</sub>O, das Kaliumsalz mit 1 H<sub>2</sub>O. Das Zinksalz ist wasserfrei.

Zur Aufklärung der Constitution der beiden Bromnitrobenzoesäuren wurden dieselben in Bromamidosäuren übergeführt und diese durch Natriumamalgam entbromt. Dabei entstand sowohl aus der  $\alpha$ - wie aus der  $\beta$ -Säure dieselbe Orthoamidobenzoesäure (Schmp. 144°), es befindet sich demnach in beiden Bromnitrobenzoesäuren die Nitrogruppe zum Carboxyl in Orthostellung. Andererseits wurden die aus den beiden Bromnitrosäuren dargestellten Dibrombenzoesäuren durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 230—240° zu Dibrombenzolen zersetzt und aus der  $\beta$ -Säure Paradibrombenzol (Schmp. 89°), aus der  $\alpha$ -Säure Orthodibrombenzol (Sdp. 218—219°) gewonnen. Die beiden Bromnitrobenzoesäuren haben demnach die Constitution:



**Ueber Hydronicotin und Oxytrinicotin** von A. Étard (*Compt. rend.* 97, 1218). Durch Erhitzen von Nicotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 260—270° erhält man ein bei 263—264° siedendes Hydronicotin,  $C_{10}H_{16}N_2$ , welches in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, schwachen Geruch besitzt, die Dichte 0.993 bei 17° hat, linksdrehend ist (in 13 procentiger, wässriger Lösung ist  $(\alpha)_D = 15.4^\circ$ ) und ein auch aus verdünnten Lösungen fällbares Chloroplatinsalz,  $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2 HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ , liefert. — Setzt man zu auf 240° erhitztem Nicotin in kleinen Portionen Quecksilberoxyd, so entsteht Wasser und metallisches Quecksilber, während das Nicotin sich in eine braunschwarze, dicke Masse verwandelt, die in Salzsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und durch Alkali gefällt einen braunen, flockigen Niederschlag liefert, der die Zusammensetzung  $(C_{10}H_9N_2)_3O_2$  besitzen soll und als Oxytrinicotin bezeichnet wird. Das Platindoppelsalz desselben ist ein gelbbrauner Niederschlag, dem Verfasser die Zusammensetzung  $(C_{10}H_9N_2)_3O_2 \cdot 2 H_2PtCl_6 + 8 H_2O$  zuschreibt.

Pinner.

**Einwirkung von Brom auf Pilocarpin** von Chastaing (*Compt. rend.* 97, 1435). Setzt man zu einer Lösung von Pilocarpin in Chloroform Brom, so scheidet sich unter starker Erwärmung ein schweres Oel ab, das aus grossen Mengen Chloroform krystallisirt erhalten werden kann. Es ist das Perbromid eines Dibrompilocarpins,  $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ , welches durch Silberoxyd in die freie Base,  $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2$ , übergeführt werden kann. Dieselbe ist wie das Pilocarpin flüssig, bläut, wenn auch schwächer als die nicht ge-

bromte Base, rothes Lakmuspapier und giebt ein schwer lösliches Platinsalz. Das Perbromid wird an der Luft feucht und nimmt dann Geruch an. Lässt man Brom auf Pilocarpin bei Gegenwart von wenig Wasser einwirken, so entwickelt sich Kohlensäure und es soll hierbei ein Perbromid,  $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ , entstehen.

Pinner.

**Ueber das Vorkommen des Andromedotoxins in *Andromeda polifolia* L.** von P. C. Plugge (*Arch. Pharm.* **21** (1883), 813 bis 819). Aus dem physiologischen und chemischen Verhalten des aus genannter Pflanze extrahirten Stoffes ist mit Sicherheit zu schliessen, dass Andromedotoxin (vgl. *diese Berichte* XVI, 798 f.) vorliegt.

Gabriel.

### Physiologische Chemie.

**Zur Frage über den Einfluss alkalischer Mittel auf die Zusammensetzung der Galle** von S. Lewuschew und S. Klitkowitzsch (*Arch. experim. Pathol.* **17**, 53—95). Verfasser experimentirten an Hunden mit Gallenfistel, deren Ductus choledochus nicht unterbunden war; die Galle wurde in halbstündigen Perioden aufgesammelt und darin der feste Rückstand, sowie die in absolutem Alkohol unlöslichen, die in absolutem Alkohol löslichen, aber in Aether unlöslichen und schliesslich die ätherlöslichen Bestandtheile bestimmt. Die zu prüfenden alkalischen Mittel wurden stets mit 250 ccm Wasser in den Magen eingeführt, nachdem die Versuchsthiere 24 Stunden gefastet und die Galle angefangen hatte, allmählich concentrirter zu werden. Karlsbader Wasser (0.13 pCt. Natriumbicarbonat, 0.1 pCt. Natriumchlorid, 0.27 pCt. Natriumsulfat) sowie Wasser von Essentuki im Kaukasus (0.63 pCt. Natriumbicarbonat, 0.37 pCt. Natriumchlorid) setzten die Concentration der Galle herab, jedoch nicht viel stärker als reines Wasser, Vichy-Wasser dagegen (Quelle Grande-Grille mit 0.49 pCt. Natriumbicarbonat, 0.05 pCt. Natriumchlorid, 0.03 pCt. Natriumsulfat) zeigte eine erheblich stärkere Wirkung in derselben Richtung. Es verdankt dieselbe seinem mässigen Gehalt an Natriumbicarbonat; halbprocentige Lösungen dieses Salzes wirkten ähnlich, und zwar stärker als ein- oder anderthalbprocentige. Natriumsulfat 0.5 pCt. setzte die Concentration der Galle weniger herab als das Bicarbonat. Alle angewandten Flüssigkeiten waren wirksamer bei höherer Temperatur (45° C.) als bei niedriger (9° C.).

Hertter.