

## Organische Chemie.

Ueber einige Haloödderivate des Aethans von L. Henry (*Compt. rend.* 97, 1491). In Fortsetzung seiner umfassenden Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Halogene in organischen Verbindungen hat Verfasser das gechlorte Aethylenbromid,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHClBr}$ , studirt und gefunden, dass das Brom in demselben gegen positive Reagentien, wie Kaliumhydrat, sich anders verhält wie gegen negative, wie Antimonpentachlorid u. s. w. Versetzt man Chloräthylenbromid mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von reinem Bromkalium und es entsteht das bei 62 bis 63° siedende asymmetrische Chlorbromäthylen,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CClBr}$ , von Denzel (*Ann.* 195, 206). Es ist also lediglich das Brom aus  $\text{CH}_2\text{Br}$  eliminiert worden. Genau wie Kaliumhydrat verhält sich Cyankalium. Erwärmt man dagegen Chloräthylenbromid mit Antimonpentachlorid, so erhält man ein Monobromdichloräthan,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$ , welches bei 137—138° siedet und mit alkoholischer Kalilauge reines Bromkalium und das bei 35—37° siedende asymmetrische Dichloräthylen,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2$ , liefert. Durch das  $\text{PCl}_5$  ist also lediglich das Brom in dem  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  durch Chlor ausgetauscht worden.

Auf Aethylidenbromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}_2$ , wirkt Antimonpentachlorid anders ein wie auf Aethylenbromid. Während letzteres mit dem Reagens je nach den angewandten Mengenverhältnissen entweder  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  liefert, wird ersteres viel heftiger angegriffen und liefert auch bei Anwendung von  $1\text{SbCl}_5$  auf  $2\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}_2$  stets nur Aethylidenchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ .

Das Bromäthylenbromid,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr}_2$ , liefert mit Kaliumhydrat, Natriumäthylat, Kaliumacetat u. s. w. asymmetrisches Bibromäthylen,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2$ , vom Sdp. 86—88°. Lässt man dagegen Antimonchlorid (1 Molekül) auf je  $2\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr}_2$  einwirken, so erhält man neben unverändertem Bromid bei 137—138° siedendes Dichlorbromäthan,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrCl}_2$ , welches durch alkoholische Kalilauge in Bromkalium und unsymmetrisches Dichloräthylen,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2$ , verwandelt wird, so dass die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$  die Constitution  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl}_2$  besitzen muss. Es ist demnach nur die Gruppe  $\text{CHBr}_2$ , diese aber mit ihren beiden Br zugleich, von dem  $\text{SbCl}_5$  angegriffen worden.

Pinner.

**Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Methylnitrat** von E. Duvillier und H. Malbot (*Compt. rend.* 97, 1487). Während eine methylalkoholische Lösung von Ammoniak beim Erhitzen mit Methylnitrat als Hauptprodukt Methylamin, daneben in kleiner Menge

Tetramethylammoniumnitrat und in Spuren Di- und Trimethylamin liefert, bildet sich beim Durchleiten von Ammoniakgas durch Methylnitrat, dem etwas Holzgeist zugesetzt ist, unter starker Erwärmung hauptsächlich Tetramethylammoniumnitrat, in geringerer Menge Monomethylamin und in Spuren Di- und Trimethylamin.

Pinner.

#### Untersuchungen über die sauerstoffhaltigen Aminbasen.

I. Hydroallyldiamine von Reboul (*Compt. rend.* 97, 1488). Vermischt man Epichlorhydrin mit Diäthylamin, so erwärmt sich allmählich die Masse und es kann die Temperatur, wenn man nicht für äussere Kühlung Sorge trägt, bis zur Explosion sich steigern. Je nach den Mengenverhältnissen der beiden Bestandtheile und je nach der Reaktionstemperatur entstehen hierbei verschiedene Stoffe, von denen bis jetzt nur Hydroxallylteträthylamin,  $C_3H_5OH \cdot (C_2H_5)_4N_2$ , isolirt worden ist. Durch Kaliumhydrat in Freiheit gesetzt und durch Fraktionirung gereinigt, ist dasselbe ein bei  $236-238^\circ$  siedendes Oel, welches ein syrupartiges Sulfat und Oxalat liefert, ein gut krystallisirendes Platinsalz,  $C_{11}H_{26}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , ein nicht krystallisirendes Jodäthylat,  $C_{11}H_{26}N_2O \cdot 2C_2H_5J$ , und ein eben solches Bromäthylat giebt. Auch mit Aethylenbromid vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine analoge Base, Hydroxallyldiäthylamin,  $C_3H_5OH \cdot (C_2H_5)_2N_2H_2$ , erhält man aus Aethylamin und Epichlorhydrin als ein bei  $185^\circ$  siedendes, in Wasser in jedem Verhältniss lösliches, dickes Oel. Auch bei der Darstellung dieser Base ist Kühlung durch kaltes Wasser zur Vermeidung von Explosionen nothwendig.

Pinner.

Ueber ein ungesättigtes sauerstoffhaltiges Monamin, das Oxallyldiäthylamin von E. Reboul (*Compt. rend.* 97, 1556). Von den im vorhergehenden Referat erwähnten bei der Einwirkung von Diäthylamin auf Epichlorhydrin nach Zusatz von Kalilauge entstehenden Basen ist die flüchtigste das Oxallyldiäthylamin,  $N(C_2H_5)_2C_3H_5O$ , eine farblose, dicke, äusserst leicht in Wasser lösliche, am Licht sich gelb färbende, bei  $100^\circ$  siedende Flüssigkeit. Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, giebt sie ein in granatrothen rhombischen Prismen krystallisirendes Platinsalz, welches das Salz des durch Addition von Salzsäure aus der Base entstehenden Chlorhydroxallyldiäthylamins ist,  $(C_3H_5ClO \cdot (C_2H_5)_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Dieses Chlorhydroxallyldiäthylamin ist thatsächlich das erste Produkt der Einwirkung von Diäthylamin auf Epichlorhydrin,  $(C_2H_5)_2HN + C_3H_5OCl = C_3H_5ClO \cdot (C_2H_5)_2N$ . Denn setzt man Wasser zum Rohprodukt, so scheidet sich ein schweres Oel ab, welches wenig in Wasser, leicht in verdünnten Säuren löslich, mit Kalilauge Salzsäure abspaltet und in Oxallyldiäthylamin übergeht. Das im vorhergehenden Referat be-

schriebene Hydroxallylteträthyldiamin würde alsdann in zweiter Phase durch die Einwirkung von Diäthylamin auf das Chlorhydroxallylamin entstehen.

Pinner.

**Einwirkung der Hitze auf das Aldol und das Paralldol** von A. d. Wurtz (*Compt. rend.* 97, 1525). Beim Erhitzen des Aldols auf verschiedene Temperaturen (100°, 125°, 170°) entstehen neben Wasser und Crotonaldehyd zahlreiche andere Produkte, verschieden je nach der angewandten Temperatur und je nach der Reinheit der verwendeten Substanz. Erhitzt man unreines Aldol in geschlossener Röhre auf 170°, so bildet der Röhreninhalt zwei Schichten, eine untere farblose Schicht (Wasser) und eine obere tiefbraune oder schwarze Schicht von Crotonaldehyd und anderen unlöslichen Condensationsprodukten. Erhitzt man dagegen reines Aldol 4—6 Stunden auf 170°, so bleibt der Röhreninhalt homogen und bei der Destillation geht zuerst Crotonaldehyd, aber in geringerer Menge wie im vorhergehenden Fall, über und dann steigt das Thermometer langsam bis über 300°. Aus den hochsiedenden Produkten lässt sich eine Verbindung isoliren, welche im Vacuum (10 mm Druck) bei 170—175°, unter gewöhnlichem Druck bei 278—283° siedet, bei 0° die Dichte 1.095 besitzt und C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> zusammengesetzt ist. Mit Essigsäureanhydrid liefert dieselbe ein Diacetat, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. Verfasser hält die Verbindung vorläufig als das Oxybutyrat des Butylglycols, CH<sub>3</sub>.CHOH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHOH.CH<sub>3</sub>, obwohl Dampfdichtebestimmungen mit dieser Formel nicht vereinbare Resultate geliefert haben.

Pinner.

**Ueber Kreatine und Kreatinine** von E. Du villier (*Compt. rend.* 97, 1486). Lässt man α-Aethylamidobuttersäure mit der äquivalenten Menge Cyanamid etwa 6 Monate zusammenstehen, so scheidet sich Dicyandiamid aus. Aber aus der Mutterlauge erhält man durch Verdampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes Aethylamido-

butyrocyamidin, C(NH) $\begin{matrix} \diagup N(C_2H_5)---CH.C_2H_5, \\ \diagdown NH---CO \end{matrix}$  welches in durch-

sichtigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Blättern krystallisirt

Pinner.

**Ueber die Molekularvolumina von Benzol und Phenol in starrem und flüssigem Zustande** von G. Flink (*Öfvers. of kongl. vet. akad. förh.* 1883, No. 5). Die Bestimmungen sind mit Pettersson'schem Dilatometer gemacht. Für Benzol sind die Volumina von —12.35° an bis 80.37° (Sdp.) und für Phenol von —8.85° an bis 180.99° (Sdp.) bestimmt. Die bei Benzol erhaltenen Zahlen stimmen fast vollständig mit Kopp's Angaben überein. Das Molekularvolumen des Benzols findet Verfasser bei 0° = 86.726° (Kopp berechnet 86.752°) und beim Siedepunkt (80.37°) = 95.908.

Hjelt.

**Ueber die Nichtexistenz des Pentanitrodimethylanilins** von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 2, 304—307). Die von Michler und Meyer (*diese Berichte* XII, 1791) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenyldimethylamidossulfon,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , dargestellte, mit der durch Nitrierung des  $\alpha$ -Naphtyldimethylamidossulfons,  $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , erhaltenen (Michler und Salathé, *diese Berichte* XII, 1789) identische Verbindung ist nicht Pentanitrodimethylanilin, sondern stimmt mit dem vom Verfasser (*diese Berichte* XVI, 1376, 2673) genau beschriebenen Tetranitromonomethyl-anilin (Trinitromonomethylnitranilin),  $C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 N \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ NO_2 \end{array} \right.$ , überein (C ber. 29.28, gef. 29.51 und 29.47 pCt.; H ber. 1.74, gef. 1.87 und 1.99 pCt.).

Gabriel.

**Einwirkung von Cyan auf *p*- und *o*-Toluidin** von J. A. Bladin (*Öfvers. of kongl. vet. akad. förh.* 1883, No. 6). Wie mit Anilin verbindet sich Cyan auch mit den Toluidinen (vergl. A. W. Hofmann, *Ann. Chem. Pharm.* 66, 129 und E. Sell, *ibid.* 126, 165). Eine alkoholische Lösung von *p*-Toluidin absorbiert Cyan mit Leichtigkeit. Die Doppelverbindung setzt sich bald ab. Cyan-*p*-toluidin,  $(C_7H_7NHCNH)_2$ , krystallisirt in Blättchen, welche nicht ohne Zersetzung schmelzen und in gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Die Verbindung ist basisch und bildet mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure gut krystallisirende Salze. Das Sulfat hat die Zusammensetzung  $(C_7H_7NHCNH)_2 H_2SO_4 + 6H_2O$ .

Beim Kochen mit Salzsäure entsteht nur Chlorammonium und salzsaures *p*-Toluidin. Mit Eisessig erwärmt giebt die Verbindung, ausser Ammonium- und Toluidinacetat, Mono-*p*-tolyloxamid,  $C_2O_2(NH_2)(NH \cdot C_7H_7)$  (Schmp. 236—237°) und Di-*p*-tolyloxamid,  $C_2O_2(NH \cdot C_7H_7)_2$  (Schmp. 267—268°). Aus der Mutterlange des Cyan-*p*-toluidins krystallisiren gelbe Nadeln (Schmp. 182°), welche  $\beta$ -Dicyantri-*p*-tolylguanidin sind. Aus der alkoholischen Lösung dieser Base schlägt Salzsäure das chlorwasserstoffsäure Salz als ein rothes, amorphes Pulver nieder. Bei Erhitzen mit Alkohol wird es krystallinisch.

Mit *o*-Toluidin giebt Cyan ein entsprechendes Cyan-*o*-toluidin, welches der *p*-Verbindung sehr ähnlich ist. Die Salze der *o*-Verbindung sind löslich in Wasser und Alkohol. Mit Eisessig erwärmt, giebt sie Mono-*o*-tolyloxamid und Di-*o*-tolyloxamid. Das neben der Cyanverbindung entstehende Guanidinderivat hat Verfasser nicht isolirt.

Hjelt.

**Ueber  $\alpha$ -Monochlornaphtalinsulfosäure und einige Derivate derselben** von K. E. Arnell (*Öfvers. of kongl. vet. akad. förh.* 1883, No. 6). Die vom Verfasser früher (vergl. *diese Berichte* XVI, 570) beschriebene  $\alpha$ -Chlornaphtalinsulfosäure hat er jetzt eingehender unter-

sucht. Die Salze sind schwer löslich und krystallisiren gut. Dargestellt wurden  $C_{10}H_6ClSO_3K$ ,  $C_{10}H_6ClSO_3Ag + H_2O$ ,  $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + 4H_2O$ ,  $(C_{10}H_6Cl.SO_3)_2Zn + 6H_2O$ ,  $(C_{10}H_6Cl.SO_3)_2Cu + 7H_2O$  und  $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Mn + 4H_2O$  (?). Aus dem Chlorid der Säure (Schmp.  $95^{\circ}$ ) wurde der Amid dargestellt. Es bildet in Wasser schwerlösliche, silberglänzende Nadeln. Der Aethylester, aus dem Silbersalz bereitet, bildet lange, prismatische Krystalle, die bei  $104^{\circ}$  schmelzen. Die Säure hat die beiden Substituenten in  $\alpha$ -Stellung.

Hjeit.

**Ueber die vom Lepidin sich ableitenden Farbstoffe** von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, *Rec. trav. chim.* 317—326. Die weiteren (vgl. diese Berichte XVI, 1501) Untersuchungen der Verfasser zeigen, dass die Farbstoffbildung durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch gleicher Moleküle von Chinolin- und Lepidinalkyljodid unter Austritt von 1 Molekül Jodwasserstoff und wahrscheinlich auch von 1 Molekül Wasserstoff stattfindet, also im Sinne folgender Gleichung, in welcher X und Y Alkylradicale bedeuten:  $C_9H_7N \cdot X \cdot J + C_{10}H_9N \cdot Y \cdot J = C_{19}H_{13}N_2XYJ + HJ + H_2$ . Das Radical  $C_{19}H_{13}N_2$  nennen die Verfasser vorläufig Cyanin.

Dimethylcyaninjodid,  $C_{21}H_{19}N_2J$ , wird erhalten, wenn man 2 Theile Chinolinmethyljodid und 1 Theil Lepidinmethyljodid (aus Alkohol in gelben, bei  $173$ — $174^{\circ}$  schmelzenden Prismen anschiessend) in 3 Theilen Wasser löst und mit einer siedenden Kalilösung versetzt, welche eine der halben Menge des vorhandenen Jodes entsprechende Quantität Kali enthält; das grüne Harz wird mit Alkohol erhitzt; nach dem Erkalten filtrirt man und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol, wobei feine grüne Nadeln, zuweilen Täfelchen sich abscheiden. Das Salz löst sich wenig in Wasser mit rothblauer Farbe (welche beim Durchleiten von Kohlensäure verschwindet und beim Stehen an der Luft oder bei Zusatz von Alkohol wieder auftritt), löst sich schwer in warmem, leichter in verdünntem Alkohol und giebt mit Säuren eine gelbliche Lösung; scheidet sich beim Erkalten der Lösung in verdünntem kaustischem Ammoniak unverändert wieder aus, wird von Chloroform und Aceton wenig, von Benzol und Aether fast gar nicht aufgenommen, bildet mit Metallsalzen Doppelsalze, bewahrt sein Gewicht bis  $200^{\circ}$ , schmilzt bei  $291^{\circ}$  und wird in alkoholischer Lösung durch Chlorsilber in das Chlorid verwandelt.

Diäthylcyaninjodid,  $C_{23}H_{23}N_2J$ , wird in analoger Weise aus Chinolinäthyljodid (Prismen vom Schmp.  $158$ — $160^{\circ}$ ) und Lepidinäthyljodid (Prismen vom Schmp.  $141$ — $143^{\circ}$ ) durch viertelstündige Digestion auf dem Wasserbad gewonnen und in ähnlicher Weise wie der Methylkörper oder durch Extraction des Harzes mit warmen Amylalkohol und Umkrystallisiren des aus der Lösung sich Abscheidenden mittelst

Alkohols, oder durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether gereinigt. Das Jodid schießt in schön grünen, glänzenden Prismen an, schmilzt bei 271—273° und bläht sich bald darnach auf. — Die Ausbeute an Farbstoff beträgt etwa das halbe Gewicht der angewandten Lepidinverbindung, daneben bilden sich in Alkohol mit rother Farbe leicht lösliche Verbindungen und — wenigstens neben dem Methylkörper — alkoholunlösliche, amorphe Produkte.

Lepidin giebt mit *p*-Toluchinolin krystallisirte Produkte unter ähnlichen Bedingungen wie mit Chinolin.

Gabriel.

**Untersuchungen über die Ptomaine und analoge Verbindungen** von A. Gabriel Pouchet (*Compt. rend.* 97, 1560). Verfasser hat ausser den Alkaloiden, welche im normalen Harn vorkommen, auch diejenigen zu untersuchen begonnen, welche bei der Fäulniss thierischer Substanzen unter Luftabschluss entstehen. Die Reindarstellung der Alkaloide geschieht in der Weise, dass zunächst die Tannate bereitet werden und diese erst bei Gegenwart von starkem Alkohol, dann von verdünntem Alkohol durch Bleihydrat zersetzt werden. Der Rückstand der alkoholischen Lösung wird der Dialyse unterworfen und dadurch in einen leicht dialysirbaren krystallisirenden und einen schwer dialysirbaren flüssigen Antheil geschieden. So wurde aus dem Harn eine syrupartige Base, die durch Salzsäure verharzt und durch Platinchlorid schnell oxydirt wird, gewonnen von der Zusammensetzung  $C_3H_5NO_2$ , ferner eine in unregelmässigen Krystallen anschliessende, in starkem Alkohol fast unlösliche, schwach alkalisch reagirende Base, deren Salze krystallisiren, von der Zusammensetzung  $C_7H_{12}N_4O_2$  oder  $C_7H_{14}N_4O_2$ . Von den Fäulnissalkaloiden wurden zwei dialysirbare Basen isolirt, die in Form ihrer Platinsalze von einander getrennt werden konnten (das Salz der einen Base ist unlöslich in starkem Alkohol), von der Zusammensetzung  $C_7H_{18}N_2O_6$  und  $C_5H_{12}N_2O_4$ . Die erstere Verbindung bildet als freie Base kurze dicke, an der Luft sich bräunende Prismen, die zweite feine, weniger luftempfindliche Nadeln. Alle diese Basen sind heftige Gifte. Mit den allgemeinen Alkaloidreagentien geben sie Fällungen.

Pinner.

### Physiologische Chemie.

**Das Verhalten der Calciumphosphate im Organismus der Fleischfresser** von Tereg und Arnold (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 32, 122—170). Die Verfasser experimentirten an Hunden mit ein-, zwei- und dreibasisch phosphorsaurem Kalk; ersteres wurde am besten resorbirt, ein deutlicher Unterschied in der Resorptionsfähigkeit der beiden letzteren liess sich nicht constatiren. Beigabe von Calcium-