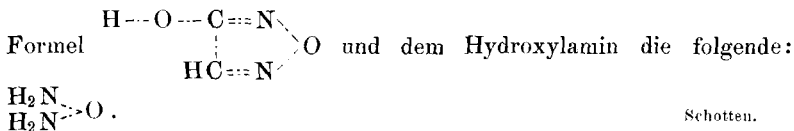


Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodoform von A. Gorboff und A. Kessler (*Bull. Ac. Sci. Petersburg* 28, 463 bis 465). Im Anschluss an Butlerow's Versuche, welcher durch Einwirkung von Jodoform auf Natriumäthylat ausser Jodmethylen Acrylsäure und Aethylmilchsäure erhielt, liessen die Verfasser auf gepulvertes, im Kolben mit Rückflusskühler befindliches Jodoform das Butylat (1 Theil Natrium auf 20 Theile Isobutylalkohol), welches ca. 75° warm war (sonst erstarrt es), allmählich und so lange hinzutropfen, bis die Flüssigkeit selbst bei einige Minuten langem Kochen anhaltend alkalische Reaktion zeigte; darnach wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die dabei entstehende untere, wässrige Schicht neutralisirt, eingedampft, mit Wasser aufgenommen, mit überschüssiger Weinsäure versetzt, destillirt, das saure Destillat mit Soda genau neutralisirt und eingedampft. Die so erhaltenen Salze gaben mit Schwefelsäure (1 Theil auf 1 Theil Wasser) zersetzt eine Oelschicht, welche mit geglühtem Glaubersalz getrocknet, nach längerem Stehen Krystalle abschied; auch die bei 180—210° übergelenden Fraktionen der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit ergaben dieselben, bei 69.5—70° schmelzenden Nadeln, welche sich mit Dimethylacrylsäure identisch erwiesen. Sie siedet bei 195°. Gabriel.

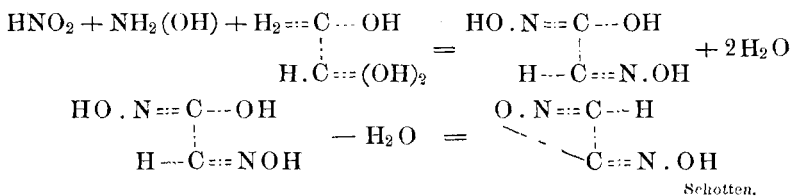
Ueber die Constitution der Fulminate von E. Divers und M. Kawakita (*Chem. Soc.* 1884, I, 13—19). Bei der Behandlung von trockenem Knallquecksilber mit rauchender Salzsäure entsteht keine Blausäure. Je verdünnter die Salzsäure angewendet wird, desto mehr Blausäure bildet sich. Nach den Versuchen der Verfasser betheiligte sich bei der Darstellung des Hydroxylamins aus Knallquecksilber der ganze Stickstoff des letzteren an der Hydroxylaminbildung, nach Carstanjen und Ehrenberg (*diese Berichte* XV, 1445) nur zwei Drittel. Bei der angegebenen Hydroxylaminbildung entstehen erhebliche Mengen von Ameisensäure. In stark salzsaurer Lösung wird Ameisensäure durch Quecksilberchlorid nur schwierig oxydirt. — Oxalsäure konnten die Verfasser niemals constatiren. Durch Titiren der entstandenen Ameisensäure (!?) haben sie die Menge des Kohlenstoffs im Knallquecksilber = 8.17 pCt. gefunden statt der berechneten 8.45 pCt. Quecksilber fanden sie 70.4 statt 70.42 pCt., Stickstoff 9.85 und 9.55 statt 9.86 pCt. — Salzsaurer Hydroxylamin reagirt sauer und bedarf fast der der Salzsäure äquivalenten Menge Kalihydrat, um Lackmus blau zu färben. Danach wäre es zweifelhaft, ob das freie Hydroxylamin alkalisch reagirt. Schotten.

Theorie der Constitution der Fulminate von E. Divers (*Chem. Soc.* 1884, I, 19—24). Verfasser giebt der Fulminursäure die



Schotten.

Notiz über die Bildung und Zusammensetzung der Fulminate von H. Armstrong (*Chem. Soc.* 1884, I, 25—27). Auf den durch Salpetersäure zweifach hydroxylierten Alkohol soll Hydroxylamin und salpetrige Säure gleichzeitig oder nach einander in folgender Weise wirken:



Schotten.

Ueber Liebig's Darstellung von Knallsilber ohne Salpetersäure von E. Divers und M. Kawakita (*Chem. Soc.* 1884, I, 27—30). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Silbernitrat haben die Autoren niemals eine Ausscheidung von Knallsilber, sondern nur von Silbernitrat erhalten. Sie erhielten auch kein Knallsilber, als sie Salpetersäure vom spec. Gew. 1.35 in ein Gemisch von Silbernitrit und alkoholischer Silbernitratlösung tropfen liessen. Sie nehmen also, wie Armstrong, an, dass Knallsilber nur durch eine energische Oxydation des Alkohols durch ein Gemisch von Salpetersäure und Silbernitrat entstehe. — Die Darstellung von Knallkupfer ist den Autoren auf keine Weise gelungen. Beim Einleiten von salpetriger Säure in alkoholische Kupfernitratlösung schied sich viel Kupferoxalat aus.

Schotten.

Bemerkungen zu der Arbeit von F. Salomon, betitelt: »Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren« von F. Musculus (*Journ. pr. Chem.* 28, 496—504). Entgegen der Annahme von Salomon (*diese Berichte* XVI, 2509), dass die Verzuckerung der Stärke in einer gradweisen Umwandlung in Dextrin und Dextrose bestehe, bleibt der Verfasser bei der Ansicht, dass eine Spaltung des Moleküls in Zucker und Dextrin vor sich gehe. Diese Auffassung basirt auf der von Salomon geleugneten Existenz verschiedener Dextrine, welche sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol, ihr Verhalten zu Diastase, ihr Rotations- und ihr Diffusionsvermögen unterscheiden. Ausserdem wird

Salomon Vernachlässigung der vorhandenen Literatur vorgeworfen. So ist es ihm entgangen, dass Maltose von verschiedenen Autoren durch die Einwirkung von Säuren auf Stärke dargestellt worden ist.

Schotten.

Beiträge zur genaueren Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Stärkekörner von Bruno Bruckner (*Monatsh. für Chem.* 4, 889—912). Aus der umfangreichen, zum grossen Theil polemisch gehaltenen Abhandlung lassen sich im Auszuge nur die Resultate, zu denen Verfasser gelangt ist, mittheilen. Danach sollen die von C. Nägeli als Granulose bezeichnete, d. h. die aus der Stärke ohne Veränderung der Struktur derselben ausziehbare, Jod bläuende, Substanz, ferner das von Nasse Amidulin genannte Kleisterfiltrat, dann der von W. Nägeli mit 10procentiger Salzsäure aus der Stärke ausgezogene und Amylodextrin genannte Stoff, endlich die in kaltem Wasser »lösliche Stärke« von Jessen eine und dieselbe Substanz sein. Die von Brücke aufgefundene Rothfärbung der Stärke durch Jod, welche denselben zur Annahme der Existenz der Erythrogranulose führte, schreibt Verfasser beigemengtem Erythro-dextrin zu. Die Entfärbung der Jodstärke in der Hitze soll lediglich in der grösseren Löslichkeit des Jods in heissem Wasser beruhen, die Jodstärke selbst nichts anderes als eine Lösung von in Wasser nicht mehr löslichem Jod in Stärke sein.

Pianer.

Vorkommen von Zucker im Tabak von Attfield (*Pharm. Journ. and Trans.* 14, 541—542). Aus Tabakextrakten entfernen Fällungsmittel wie Kalkwasser und basisches Bleiacetat eine Quantität (bei der Gährung) Alkohollieferndes Material, welches ca. 3 pCt. des Tabaks ausmacht. Die auf diese Weise nicht entfernbare zuckerartige Materie, Tabacose, betrug in den untersuchten amerikanischen Tabaksorten 7.38 pCt. (Mittel aus 7 Versuchen). Die Tabacose scheint geringe (vielleicht gar keine) Wirkung auf polarisirtes Licht auszuüben, oder es ist letztere durch Beimengungen aufgehoben.

Gabriel.

Ueber das Rothwerden der krystallisirten weissen Karbolsäure von P. Ebell (*Rep. anal. Chem.* 4, 17—23). Die englische, krystallisirte, rohe Karbolsäure enthält Substanzen, welche an sich flüchtig und farblos, durch Licht, weniger durch Wärme und Luft rothe und gelbbraune, unflüchtige Materien liefern; die rothfärbende geht mit den ersten, die gelbfärbende Verbindung mit den letzten Fraktionen des Karbols über; beide bleiben beim Krystallisiren des Karbols hauptsächlich in der Mutterlauge, lösen sich nicht in Benzin, wenig in kaltem Wasser, werden aber von schwefel- oder phosphorsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Durch direkte Einwirkung von Oxydationsmitteln bei der Destillation wird die den rothen Farbstoff

liefernde Substanz weniger als die den gelben liefernde beeinflusst. Oxydationsmittel bei Gegenwart freier Schwefelsäure verändern die farbgebenden Substanzen ebenfalls und führen sie in anscheinend löslichere, aber schwerer flüchtige Verbindungen über. In den aus Glas destillirten, zum Theil sich stark färbenden Proben konnte ein Metallgehalt nicht gefunden werden (vergl. Meyke, *diese Berichte* XVI, 2513).

Gabriel.

Ueber einige Verbindungen von Phenolen mit Amidbasen von G. Dyson (*Chem. Soc.* 1883, I, 466—472). Die Verbindungen von Phenol und Anilin und von Rosanilin und Aurin wurden bereits von Dale und Schorlemmer (*diese Berichte* XVI, 1378) beschrieben. Die Verbindung von *p*-Toluidin und Phenol krystallisirt aus Petroleum in zolllangen, bei 31.1° schmelzenden Krystallen. Die Naphtylaminverbindung ist schwieriger rein zu erhalten. β -Naphtol verbindet sich mit der äquivalenten Menge Anilin beim Erwärmen zu einem bei 81.4° schmelzenden, aus heissem Petroleum beim Erkalten als krystallinisches Pulver ausfallenden Körper. *p*-Toluidin- β -Naphtat schmilzt bei 80.8° . Krystallisirte Verbindungen liefern ferner Rosanilin und Phenol, Xylidin und β -Naphtol, Anilin und Aurin.

Schotten.

Ueber substituirte Benzoësäuren und über die Natur der Wasserstoffatome im Benzol von H. Hübner, zweiter Theil (*Ann.* 222, 166—203). Metabrommetanitrobenzoësäure $C_6H_3Br \cdot NO_2 \cdot CO_2H$ aus der Amidonitrobenzoësäure mittelst der Diazoverbindung bereitet und durch Ueberführen in das Baryumsalz gereinigt, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kochendem Wasser und krystallisirt in bei 161° schmelzenden Nadeln oder Tafeln. Das Kaliumsalz ($\frac{1}{2}H_2O$) bildet atlasglänzende Nadeln, das Baryumsalz ($5\frac{1}{2}H_2O$) schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Nadeln, das Calciumsalz ($1H_2O$) schwer in kaltem Wasser lösliche Prismen, das Magnesiumsalz ($1H_2O$) leicht lösliche Nadeln, das Zinksalz ($4\frac{1}{2}H_2O$) in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, das Cadmiumsalz ($4\frac{1}{2}H_2O$) in der Kälte schwer lösliche Nadeln, das Strontiumsalz (wasserfrei) sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Wasser lösliche Nadeln. Das Silbersalz (wasserfrei) ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich, das Bleisalz ist ein weisser Niederschlag. Durch Reduktion mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure geht sie in Metabrommetaamidobenzoësäure $C_6H_3Br \cdot NH_2 \cdot CO_2H$ über, welche aus Alkohol in farblosen, am Licht leicht röthlich werdenden Nadeln krystallisirt, in Wasser fast unlöslich ist und bei 215° schmilzt. Das Chlorhydrat bildet farblose, schwer in kaltem, sehr leicht in kochendem Wasser lösliche Prismen, das Sulfat ist schwer in verdünnter Schwefelsäure löslich. Das Baryumsalz ($4H_2O$) ist leicht

löslich in Wasser, das Calciumsalz ($5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) ziemlich leicht löslich, das Kupfersalz ist ein unlöslicher grüner, das Silbersalz ein kaum löslicher krystallinischer Niederschlag. Aus dieser Bromamidobenzoë-säure wurde mittelst Diazotirung etc. die Dimetabrombenzoë-säure $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{CO}_2\text{H}$ bereitet. Dieselbe ist leicht in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Benzol und kochendem Wasser löslich und schmilzt bei $213-214^\circ$. Das Baryumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) ist schwer in kaltem Wasser löslich, ebenso das Calciumsalz ($5\text{H}_2\text{O}$) und das Cadmiumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$). Das Bleisalz ist ein unlöslicher Niederschlag. Durch Nitrirung dieser Dibrombenzoë-säure wurde die Dimetabromorthonitrobenzoë-säure $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ dargestellt und durch Ueberführen in das Baryumsalz gereinigt. Sie krystallisirt in langen, bei $233-234^\circ$ schmelzenden Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht löslich in Aether und warmem Alkohol und ist unzersetzt flüchtig. Das Baryumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) ist schwer löslich in kaltem Wasser, ebenso das wasserfreie Calciumsalz, das Silbersalz (wasserfrei) ist ein fast unlöslicher Niederschlag, das Kaliumsalz (wasserfrei) ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, das Bleisalz ist ein weisser krystallinischer, das Kupfersalz ein hellblaugrüner Niederschlag. Die daraus bereite-te Dimetabromorthoamidobenzoë-säure $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ schmilzt bei 225° und ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Eisessig und heisser Salzsäure. Das Baryumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, das Calciumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich, das Kupfersalz (wasserfrei) ist ein hellgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich. Mittelst Natrium-amalgam entbromt geht diese Säure über in bei $143-144^\circ$ schmelzende Orthonitrobenzoë-säure.

Aus der Parabrombenzoë-säure wurde zunächst das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCOCl}$ (farblose, leicht schmelzbare, flüchtige Nadeln) und daraus das Anilid $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCO}\cdot\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$ (glänzende, bei 197° schmelzende Blättchen), welches durch Salpetersäure in ein bei 214° schmelzendes, farbloses Dinitroderivat übergeht, dargestellt. Dann wurde die Parabrombenzoë-säure nitriert und so bei 199° schmelzende Parabrommetanitrobenzoë-säure $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{NO}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ gewonnen. Aus dieser wurde durch Zinn und Salzsäure die Bromamido-benzoë-säure in bei 225° schmelzenden, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten. Ihr Chlorhydrat bildet farblose, am Licht sich bräunende Nadeln, ihr Sulfat durch Wasser zersetzbare kleine Nadeln, ihr Nitrat flache Prismen. Ihr Kupfersalz (wasserfrei) ist ein lebhaft grüner, ihr Bleisalz ein weisser unlöslicher Niederschlag. Mittelst Natriumamalgam entbromt, liefert sie Metaamidobenzoë-säure,

die bei 173° schmilzt, deren Chlorhydrat in Salzsäure schwer löslich ist, deren Kupfersalz (wasserfrei) ein tief smaragdgrüner Niederschlag, und deren Baryumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. — Die durch Nitriren der Parachlorbenzoësäure entstehende Parachlormetanitrobenzoësäure (Schmp. $179-180^{\circ}$) liefert ein Baryumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) in kleinen, verfilzten, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln, ein leichter lösliches, an der Luft verwitterndes Calciumsalz ($5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) und ein sehr leicht in Wasser lösliches Natriumsalz. Ihr Aethyläther, aus dem Chlorid bereitet, bildet lange, bei 59° schmelzende, angenehm riechende Nadeln, ihr Anilid glänzende, bei 131° schmelzende Prismen, die durch Reduktion der Nitrosäure gewonnene Parachlormetaamidobenzoësäure $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ giebt ein in kaltem Wasser schwer lösliches Sulfat und geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Metaamidobenzoësäure über. Mittelst der Diazoverbindung wurde die Bromamidosäure in Parametadibrombenzoësäure $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{CO}_2\text{H}$ übergeführt. Dieselbe ist wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol löslich und schmilzt bei $229-230^{\circ}$. Das Baryumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) ist sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser löslich, das Strontiumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) ist etwas leichter löslich, das basische Kupfersalz ($\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2$) CuOH ist ein hellgrüner unlöslicher Niederschlag, das Silbersalz ein gallertartiger allmählich dicht werdender, das Bleisalz ein hellgelber, das Zinksalz ein weisser Niederschlag. Das Calciumsalz ist sehr leicht löslich, ebenso das Kaliumsalz. Der Aethyläther bildet bei $38-38.5^{\circ}$ schmelzende Nadeln. Das Amid aus dem Chlorid bereitet, schmilzt bei 151.5° . Durch Nitriren dieser Dibrombenzoësäure wurde die *p-m*-Dibromorthonitrobenzoësäure $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ dargestellt und durch Ueberführen in das Natriumsalz gereinigt. Sie ist leicht in kochendem Wasser, noch leichter in Alkohol löslich, verflüchtigt sich theilweise unzersetzt und schmilzt bei 162° . Das Bleisalz (wasserfrei) ist ein weisser, unlöslicher Niederschlag, das Natriumsalz ($3\text{H}_2\text{O}$) ist leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser löslich, das Kaliumsalz (wasserfrei) ist sehr leicht, das Baryumsalz ($1\text{H}_2\text{O}$) leicht, das Calciumsalz ($3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) sehr schwer, das Magnesiumsalz ziemlich schwer löslich. Das Kupfersalz ist ein grüner, das Silbersalz ein weisser, das Eisensalz ein gelber Niederschlag. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert die Dibromnitrosäure die *p-m*-Dibromorthoamidobenzoësäure $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol sich löst und bei 225° schmilzt. Das Baryumsalz ($4\text{H}_2\text{O}$) ist ziemlich schwer in Wasser löslich, ebenso das Calciumsalz ($4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) und das Strontiumsalz ($2\text{H}_2\text{O}$). Das Kupfersalz (wasserfrei) ist ein lebhaft grüner, das Bleisalz ein grauweisser, das Silbersalz ein weisser Niederschlag. Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich.

Durch Natriumamalgam entbromt liefert diese Dibromamidobenzoë-säure Orthoamidobenzoë-säure.

Orthochlorbenzoë-säure wurde nach der Methode von Chiozza aus Salicylsäure mittelst Phosphorpentachlorid bereitet, der bis 258° siedende Theil des Reaktionsprodukts mit Wasser zerlegt und die aus der stark eingeeengten Flüssigkeit auskrystallisirte Säure durch Ueberführen in das Kalksalz von etwas Salicylsäure, deren basisches Kalksalz schwer löslich ist, befreit. Die bei 137° schmelzende Säure giebt ein sehr leicht lösliches Baryumsalz ($3\text{H}_2\text{O}$). Ihr Anilid $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$, aus dem Chlorür bereitet, bildet bei 114° schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln und liefert beim Nitriren Chlorbenzpara-nitroanilid $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ in gelben, bei 180° schmelzenden Nadeln, welche durch alkoholische Kalilauge in Chlorbenzoë-säure und Paranitranilin zersetzt werden. Durch Nitriren der Orthochlorbenzoë-säure entsteht lediglich die Orthochlormeta-nitrobenzoë-säure $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, breite, bei 165° schmelzende Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Das Ammoniumsalz (ziemlich leicht lösliche Tafeln) ist wasserfrei, das Natriumsalz (gelbe Nadeln) enthält $1\text{H}_2\text{O}$, das Baryumsalz (sehr leicht lösliche Nadeln) enthält $3\text{H}_2\text{O}$, das Strontiumsalz (leicht lösliche Nadeln) enthält $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das leicht lösliche Calciumsalz $2\text{H}_2\text{O}$, das sehr leicht lösliche Zinksalz $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das leicht lösliche Cadmiumsalz $5\text{H}_2\text{O}$, das sehr schwer lösliche Bleisalz ist wasserfrei. Das Kupfersalz ist ein blauschwarzer Niederschlag. Die aus dieser Säure gewonnene Orthochlormetaamidobenzoë-säure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 212°. Das basische Kupfersalz, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNO}_2)_2\text{Cu} + \text{CuO}$, ist ein dunkelgrüner Niederschlag, das Bleisalz ($1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) ist wenig löslich, das Chlorhydrat bildet sehr leicht lösliche, breite Nadeln, das Sulfat in kaltem Wasser schwer lösliche, das Nitrat leicht lösliche Nadeln. Mit Natriumamalgam entchlort liefert sie Metaamidobenzoë-säure. Mittelst der Diazoverbindung wurde die Chloramidosäure in *o-m*-Dichlorbenzoë-säure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{CO}_2\text{H}$, übergeführt. Diese bildet bei 150° schmelzende Nadeln und löst sich bei 14° in 1176 Theilen Wasser. Das sehr leicht lösliche, verwitternde Baryumsalz enthält $3\text{H}_2\text{O}$, das etwas weniger lösliche Calciumsalz $2\text{H}_2\text{O}$, das Bleisalz ist ein weisser Niederschlag, das Anilid schmilzt bei 240°. — Beim Nitriren der *o*-Chlorbenzoë-säure entsteht in untergeordneter Menge *o*-Chlordinitrobenzoë-säure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$, welche bei 238° schmelzende, kleine Nadeln bildet und leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Petroleum, schwer in Benzol löslich ist.

Studien über Morphin von O. Hesse (*Ann.* **222**, 203—234).
 Erwärmt man Morphin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 85° bis klare Lösung eingetreten ist, übersättigt die Flüssigkeit nach und nach mit Ammoniak und schüttelt mit Aether aus, so erhält man aus der ätherischen Lösung bei 169° schmelzendes Diacetylmorphin in farblosen Prismen, identisch mit der von Becket und Wright beschriebenen Verbindung. In gleicher Weise erhält man mittelst Propionsäureanhydrid Dipropionylmorphin, $C_{17}H_{17}NO_3(C_3H_5O)_2$, welches vollkommen amorph ist, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, wenig in Wasser, leicht in verdünnten Säuren sich löst und beim Kochen mit Alkalien in Propionsäure und Morphin zerlegt wird. Das amorphe Chlorhydrat giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und mit Platinchlorid einen amorphen Niederschlag. — Erwärmt man Morphin mit Jodmethyl und Holzgeist, so entsteht das von How beschriebene Morphinmethyljodid, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J + H_2O$, welches mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt wurde. Dieses letztere krystallisirt in langen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3Cl + 2H_2O$. Das Morphinmethylchlorid giebt in wässriger Lösung mit wenig Eisenchlorid dunkelblaue Färbung und mit Platinchlorid das Platinsalz, $(C_{17}H_{18}NO_3 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4 + H_2O$, als orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag. Durch Erwärmen mit Silberoxyd, ebenso durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser konnte das Morphinmethyljodid nicht in Codeïn verwandelt werden. Durch Essigsäureanhydrid wird das Morphinmethyljodid nur schwer acetylirt, weit leichter das Morphinmethylechlorid, und liefert Diacetylmorphinmethylchlorid, welches mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, durch Jodkalium in das Jodid übergeht und mit Platinchlorid das Platinsalz, $[C_{17}H_{17}NO_3(C_2H_3O)_2 \cdot CH_3Cl]_2PtCl_4 + H_2O?$, als blassgelben, krystallinischen, leicht verwitternden Niederschlag liefert. Erhitzt man zu gleichen Aequivalenten Morphin mit Jodmethyl und einer Lösung von Kaliumhydrat in Holzgeist, so entsteht in geringer Menge Methylmorphin (Codeïn) neben Morphinmethyljodid und Codeïn-methyljodid, und man kann aus dem Gemisch nach Verjagung des Holzgeistes das Codeïn mittelst Aether ausziehen. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt liefert Codeïn das bei 133.5° schmelzende, von Wright beschriebene Acetylcodeïn. In analoger Weise entsteht Propionylcodeïn, $C_{17}H_{17}(CH_3) \cdot NO_3(C_3H_5O)$, welches amorph ist, in concentrirter Schwefelsäure mit bläulicher, beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe sich löst und meist gut krystallisirende Salze liefert. Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{20}NO_3(C_2H_3O) \cdot HCl + 2H_2O$, bildet farblose Nadeln, das Platinsalz (wasserfrei) ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, das Acetat (Nadeln) ist ziemlich leicht löslich, das Jodhydrat ($1H_2O$) ist sehr wenig in kaltem Wasser löslich, das Sulfat ist gallertartig, das Oxalat ($3H_2O$) bildet kleine

Blättchen. — Mit Jodmethyl verbindet sich das Codeïn in alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur und aus der Lösung scheidet sich das Codeïnmethyljodid wasserfrei in farblosen Prismen aus. Aus heissem Wasser krystallisirt das Jodid mit $2 \text{ H}_2\text{O}$. Das daraus dargestellte Chlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, bildet rhombische Prismen, das Platinsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O}$, ist ein flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Das Sulfat, $(\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$, mittelst Silbersulfat dargestellt, bildet farblose Nadeln, deren Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -130.1^\circ$ ($p = 5$, $t = 15^\circ$) ist. Das Hydrat ist stark basisch und färbt sich beim Verdunsten seiner Lösung dunkelbraun. — Durch Essigsäureanhydrid wird Codeïnmethylchlorid in Acetylcodeïnmethylchlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NO}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$, verwandelt, welches sich aus der essigsäuren Lösung wasserfrei in rechtwinkligen Tafeln, dagegen aus wässriger Lösung durch Kochsalzzusatz mit $2 \text{ H}_2\text{O}$ in Nadeln ausscheidet. Das Platinsalz (wasserfrei) ist ein blassgelber, krystallinischer Niederschlag. — Beim Erwärmen des Codeïnmethyljodids mit Basen scheidet sich Methylcodeïn, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_3$ (von Hesse Methylmorphimethin genannt), ab. Man erhitzt die wässrige Lösung des Jodids mit etwas mehr als der berechneten Menge Kali und schüttelt die noch heisse Lösung mit Benzin und letzteres mit Essigsäure aus. Die essigsäure Lösung wird mit Kochsalz gesättigt und das sich ausscheidende Chlorhydrat aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die aus dem Chlorhydrat durch Natronlauge frei gemachte und sofort mit Aether ausgeschüttelte Base bildet lange Prismen, ist frisch gefällt ziemlich leicht, nach dem Krystallisiren schwer in Aether löslich, krystallisirt aus Wasser mit $1 \text{ H}_2\text{O}$, schmilzt (wie Grimaux angegeben) bei 118.5° und besitzt in 97 procentigem Alkohol gelöst das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -208.6^\circ$ ($p = 4$, $t = 15^\circ$). In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violetter, beim Erwärmen blau werdender Farbe, in mässig starker Schwefelsäure zunächst farblos, die Lösung wird aber allmählich violett, beim Erwärmen blau. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} + 2 \text{ H}_2\text{O}$, löst sich bei 18° in 10.8 Theilen Wasser, das Platinsalz ($1 \text{ H}_2\text{O}$) ist ein dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. — Durch Essigsäureanhydrid wird Methylcodeïn in Acetylmethylcodeïn (vom Verfasser Acetylmethylmorphimethin genannt), $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, übergeführt. Aus Aether krystallisirt dasselbe in glänzenden Tafeln, schmilzt bei 66° , färbt sich bei 100° allmählich, bei 120° rasch dunkelbraun und löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe. Das Chlorhydrat ($\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$) bildet in kaltem Wasser wenig lösliche, atlasglänzende Blättchen, das Platinsalz ($4 \text{ H}_2\text{O}$) gelbe, glänzende Blättchen, das Nitrat ($3 \text{ H}_2\text{O}$) atlasglänzende Blättchen, ebenso das Sulfat ($8 \text{ H}_2\text{O}$). — Das Methylcodeïn verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu einem in

farblosen, schiefen Prismen krystallisirenden, in heissem Wasser sehr leicht löslichen Salz, $C_{19}H_{23}NO_3 \cdot CH_3J + \frac{1}{2} H_2O$. Das Chlorid und das Platinsalz desselben sind amorph. Die mittelst Essigsäureanhydrid aus dem Chlorid dargestellte Acetylverbindung, $C_{19}H_{22}NO_3 \cdot C_2H_3O \cdot CH_3Cl + 2\frac{1}{2} H_2O$, bildet atlasglänzende, in heissem Wasser und in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, die in Schwefelsäure mit braunrother, beim Erwärmen blau werdender Farbe sich lösen. Das Platinsalz ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. — Kocht man das Methylcodeïn methyljodid mit Kalilauge, so scheidet sich beim Erkalten der mit Wasser versetzten, heissen Lösung ein isomeres, schwerer lösliches, wasserfreies Jodid (β -Jodid) aus. Das daraus dargestellte Chlorid ($\frac{1}{2} H_2O$) ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und färbt sich mit Schwefelsäure purpurviolett; das Platinsalz ($1 H_2O$) ist ein orangefarbener, krystallinischer Niederschlag; das Sulfat ist amorph und sehr leicht löslich; das Hydrat, aus dem Sulfat mittelst Baryumhydrat bereitet, bildet farblose Blättchen, deren Lösung ätzend wirkt. Es ist leicht in Alkohol, gar nicht in Aether löslich und löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die aus dem β -Chlorid mittelst Essigsäureanhydrid bereitete Acetylverbindung ist amorph und sehr leicht in Wasser löslich und ihr Platinsalz, $(C_{19}H_{22}NO_3 \cdot C_2H_3O \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, ein gelber, pulveriger Niederschlag. Auf die theoretischen Ausführungen des Verfassers muss verwiesen werden.

Pinner.

Ueber Pseudomorphin von O. Hesse (*Ann.* 222, 234—248). Das Pseudomorphin, welches vom Verfasser als identisch mit dem Oxymorphin von Schützenberger nachgewiesen worden ist, besitzt weder die ihm von Schützenberger und dem Verfasser zugesprochene Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_4$, noch auch die von Brookmann und Polstorff (*diese Berichte* XIII, 86) aufgestellte Formel $(C_{17}H_{18}NO_3)_2$, sondern ist $C_{17}H_{17}NO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Es verliert bei 130° sein Krystallwasser, ist aber alsdann äusserst hygroskopisch. Das Chlorhydrat besitzt die von Brookmann und Polstorff (l. c.) angegebenen Eigenschaften, indem es bald mit 2, bald mit 3 und mit 4 H_2O krystallisirt. Ausser diesem neutralen Salz bildet das Alkaloid noch ein basisches Salz, $(C_{17}H_{17}NO_3)_2HCl$, mit wechselndem Wassergehalt. Das Platindoppelsalz ist $(C_{17}H_{17}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 8 H_2O$ zusammengesetzt. Das Jodhydrat, $C_{17}H_{17}NO_3 \cdot HJ + H_2O$, bildet leicht verwitternde Krystalle, das Chromat, $(C_{17}H_{17}NO_3)_2H_2Cr_2O_7 + 6 H_2O$, verliert bei 80° nur 4 H_2O , das Sulfat, $(C_{17}H_{17}NO_3)_2H_2SO_4 + 6 H_2O$, verwittert etwas an trockener Luft und krystallisirt aus kochendem Wasser mit 8 H_2O in luftbeständigen Blättchen, das Oxalat ist $(C_{17}H_{17}NO_3)_2H_2C_2O_4 + 8 H_2O$, das saure Tartrat $C_{17}H_{17}NO_3 \cdot C_4H_6O_6 + 3 H_2O$ zusammengesetzt. Mit Essigsäureanhydrid auf 120° erhitzt geht das Pseudo-

morphin in Diacetylpseudomorphin, $C_{17}H_{15}(C_2H_3O)_2NO_3$, über, welches aus Aether mit $4H_2O$ in platten Prismen krystallisirt, schon im Exsiccator sein Krystallwasser verliert, ziemlich leicht in Aether und Chloroform, sehr leicht in Alkohol sich löst, bei 250^0 zusammensintert, bei 276^0 schmilzt, mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, ein in quadratischen Tafeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat und ein blassgelbes, flockiges, sehr schwer lösliches Platinsalz, $(C_{21}H_{21}NO_5 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$, liefert und leicht durch Kalilauge verseift wird.

Die von Schützenberger als Oxymorphinhydrat, $C_{17}H_{21}NO_5$, bezeichnete Base glaubt Verfasser als Pseudomorphindihydrat ansprechen zu müssen, ebenso die von E. L. Meyer (*diese Berichte* IV, 121) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine »Nitroverbindung« des Morphins.

Pinner.

Salze des Narcotins von David Brown Dott (*Pharm. journ. and trans.* 14, 581—582). Mekonat: durch Zusammenbringen von 2 Molekülen Narcotin mit 1 Molekül Mekonsäure in wässriger Lösung entsteht ein Syrup, welcher keine Krystalle absetzt und eingedampft ein Harz liefert; dagegen scheiden sich aus einer (dem Gehalt nach) dem sauren Salz entsprechenden Lösung Krystalle ab. Das Acetat, $(C_{22}H_{23}NO_7)_3C_2H_3O_3 \cdot H_2O$, bildet Krystalle und wird durch Wasser zersetzt. Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{23}NO_7 \cdot HCl \cdot H_2O$, zeigt Neigung, in concentrirter Lösung zu gelatiniren. Die Krystalle des Sulfats, $(C_{22}H_{23}NO_7)_2H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, verlieren ein H_2O unter 100^0 . Zu 1.59 pCt. in Benzol gelöst, zeigt Narcotin das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha_D] = -229^0$; in verdünnter Oxalsäurelösung ist $[\alpha_D] = +62^0$.

Gabriel.

Zur Chemie des Urushi-Firniss von Hikorokuro Yoshida (*Chem. Soc.* 1883, I, 472—486). Urushi ist ein aus der Rinde von *Rhus vernicifera* secernirtes Harz von eigenthümlich süßlichem Geruch und dem specifischen Gewicht 1.002 bei 20^0 . Es besteht aus

einem in Alkohol löslichen Theil	85.15 pCt.
Arabischem Gummi	3.15 »
unlöslichem Rückstand (diastatische Masse)	2.28 »
Wasser und flüssiger Materie	9.42 »

Geringere Sorten enthalten weniger von dem in Alkohol löslichen Antheil. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt eine Säure von der Formel $C_{14}H_{18}O_2$, die aus den Lösungen der schweren Metalle unlösliche Verbindungen fällt. Das Bleisalz hat die Formel $(C_{14}H_{17}O_2)_2Pb$. Das Silbersalz scheidet beim Erwärmen Silber als Spiegel aus. Brom wirkt heftig auf die Urushisäure und ersetzt

6 Wasserstoffatome. Durch längeres Kochen mit Salzsäure wird die Säure hart und in Alkohol unlöslich. Unter der Einwirkung starker Salpetersäure entsteht ein nicht krystallisirtes Dinitroprodukt von gleichfalls stark sauren Eigenschaften. Durch ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure wird die Säure zu einem braunen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Pulver von der Formel $C_{14}H_{18}O_3$ oxydirt. Dasselbe Produkt entsteht beim Eintrocknen des Harzes an der Luft unter der Mitwirkung der diastatischen Materie. Diese in Wasser und Alkohol unlösliche diastatische Materie enthält 63.4 pCt. C, 7.4 pCt. H und 4 pCt. N.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Ueber Hemialbumose im Harn von W. Kühne (*Zeitschr. für Biol.* 19, 209—227). Als Hemialbumose bezeichnet Kühne den äusserst seltenen Albuminstoff, den zuerst Bence-Jones im Harn bei Knochenerweichung fand (*Philos. Transact.* 1848, Part. I) und der seitdem nur in einem Falle acuter Knochenerweichung der Rückenwirbel von J. W. Gunning aufgefunden und von Kühne näher untersucht wurde (vergl. *Verh. d. naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg*, N. F. 1, 239; 1876 und 2, 6; 1877). Der stark saure Harn enthielt ein theils aus Harnsäure und Uraten, theils aus Hemialbumose bestehendes Sediment. Beim Erwärmen des Harns trat bei ca. 43° eine Trübung auf, die bei 50° zunahm und flockig wurde, bei weiterem Erwärmen aber sich wieder löste, um beim Erkalten von neuem aufzutreten (die gereinigte neutrale Lösung der Substanz trübte sich bei 52 bis 60°; nach Zusatz von viel Chlor-natrium schon bei 37°). Diese charakteristische Reaktion liess sich beliebig oft wiederholen; eine mässige Menge von Säure verhinderte das Zustandekommen derselben nicht, wohl aber ein grösserer Ueberschuss. Durch Essigsäure oder Kohlensäure wird die Hemialbumose nicht gefällt, wohl aber durch eine gewisse Menge Salpetersäure oder Salzsäure in der Kälte; beim Erwärmen löst sich der Niederschlag, der beim Erkalten wieder ausfällt. Aehnlich verhalten sich fast alle durch Reagentien erzeugten Fällungen (vergl. Stokvis, *Maandblad voor Naturwetenschappen*, 1872, No. 6). Die Lösungen geben die Biuretreaktion. Durch künstlichen Magensaft wird die Hemialbumose in Pepton umgewandelt, durch Trypsinverdauung in Pepton, Leucin und Tyrosin. Nach Stokvis (l. c.) geht dieselbe in den Harn über, sowohl nach Injektion in die Venen als nach Einverleibung durch den Mastdarm. Vergl. das folgende Referat.

Herter.