

standes (Isomorphie, spezifisches Volumen, spezifisches Molekularvolumen) bedeuten für die Körper, durch welche sie bewiesen werden, die Aehnlichkeit beim Uebergang aus dem Gaszustand, und weiterhin ein grössere oder geringere chemische Analogie dieser Körper und auch ihrer Componenten.

Gabriel.

**Ueber das Vorkommen der Phosphorsäure im Ammoniummolybdat** von Kupfferschläger (*Bull. soc. chim.* 41, 172—175). Die Meinung, krystallisirtes Ammoniummolybdat enthalte Phosphorsäure, ist zum Theil dadurch veranlasst, dass sich der Molybdän glanz im granitischen, zuweilen Phosphorsäure enthaltenden Gestein vorfindet, zum anderen Theil dadurch, dass man bei der Herstellung der Salpetersäure-Ammoniummolybdatlösung in die concentrirte Molybdatlösung zu viel Salpetersäure goss: dabei entsteht allerdings eine am Licht sich bräunende Abscheidung, welche jedoch keine Phosphorsäure enthält. (Vergl. diese Berichte XV, 260.)

Gabriel.

**Ueber die spontane Oxydation des Quecksilbers** von D. Macaluso (*Gazz. chim.* XIII, 485). Aus einer Reihe von Versuchen hat sich ergeben, dass die Oxydation des Quecksilbers an seiner Oberfläche weder in trockener Luft noch in einer Atmosphäre von Wasserdampf erfolgt, sondern dass beide Faktoren zusammenwirkend die Oxydation bedingen.

Döbner.

---

## Organische Chemie.

**Studien über die aus den amerikanischen Petroleumölen stammenden Kohlenwasserstoffe und höheren Alkohole** von G. Lemoine (*Bull. soc. chim.* 41, 161—166). Die aus dem Petroleum zunächst durch wiederholtes Fraktioniren abgetrennten Kohlenwasserstoffe: Octyl-, Nonyl- und Decylwasserstoff (erstes ist vorherrschend) wurden durch Brom von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, deren Menge nur ca. 3 pCt. betrug, geschieden; erstere führte man durch Chlor unterhalb 65° in die entsprechenden Monochloride, diese durch 24stündige Digestion mit alkoholischem Kaliumacetat bei 150° in die Essigäther über, welche mit alkoholischem Kali den betreffenden Alkohol gemischt mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff ergaben. Octylwasserstoff hat die Dichte 0.732 bei 12.1° und den Siedepunkt 121° bei 779 mm, 82° bei 212 mm, 63° bei 110 mm und 31° bei 27 mm. Nonylwasserstoffe: I. Vom Siedepunkt 135—137°, Dichte

0.742 bei 12.4°. II. Vom Siedepunkt 129.5°—131.5° bei 751 mm, 59—60° bei 65 mm, 37.2°—40° bei 22 mm; Dichte 0.743 bei 0°, 0.734 bei 12.7°, 0.731 bei 16°, 0.725 bei 24.7°. Aus einem Nonyl-wasserstoff vom Siedepunkt 132° bei 759 mm wurde Nonylchlorid bereitet: Dichte 0.911 bei 23°, 0.908 bei 25.8°, Siedepunkt 180 bis 184°. Nonylalkohol aus einem Nonylwasserstoff vom Siedepunkt 130—135° besass die Dichte 0.855 bei 18.5° und siedete bei 186 bis 139°. Nonylen zeigte die Dichte 0.853 bei 18.4° und siedete bei 133—136°. Decylwasserstoff: Dichte 0.764 bei 0°, 0.753 bei 15.6°, 0.751 bei 17°, 0.739 bei 33.5°; Siedepunkt 151—160° bei 757 mm, 67.5° bei 36 mm. Decylchlorid: Dichte 0.908 bei 19°, Siedepunkt 201—203°. Decylen: Dichte 0.855 bei 14°, Siedepunkt 159—174°. Decylalkohol: Dichte 0.858 bei 18.5°, Siedepunkt 200°. — Die von Kraft (*diese Berichte* XV, 1687) aus Fettsäuren erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe sind mit den vorstehend beschriebenen isomer.

Gabriel.

**Ueber die nitrirten Derivate des Aethans** von A. Villiers (*Compt. rend.* 98, 431). Vor einiger Zeit hat Verfasser ein aus Aethylenbromid dargestelltes Nitroprodukt beschrieben, dem er die Zusammensetzung  $C_2Br_2(NO_2)_4K_2O$  zuschrieb und das durch Schwefelwasserstoff in die Verbindung  $C_2K_2(NO_2)_4$  übergeführt werden soll. Letztere Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kalium, welches mit Kaliumcarbonat versetzt ist, auf die Verbindung  $C_2Br_2(NO_2)_4K_2O$  zunächst als Doppelverbindung mit Kaliumsulfat,  $4C_2K_2(NO_2)_4 + 3K_2SO_4$ , welche aber durch Chlorbaryum leicht zu zerlegen ist. Umgekehrt bildet sich durch Einwirkung von Brom auf  $C_2K_2(NO_2)_4$  wieder die ursprüngliche Verbindung  $C_2Br_2(NO_2)_4K_2O$  zurück. (Es ist in hohem Maass wahrscheinlich, dass die Verbindung  $C_2K_2(NO_2)_4$  nichts anderes als  $CHK(NO_2)_2$ , Kaliumdinitromethan, und selbstverständlich das ursprüngliche Produkt Kaliumbromdinitromethan,  $CBrK(NO_2)_2$ , ist. Vergleiche übrigens Losanitsch (*diese Berichte* XVI, 51) und Kachler und Spitzer (*diese Berichte* XVI, 2524).

Pinner.

**Ueber das gebromte Methylchloroform**,  $CH_2Br.CCl_3$ , von L. Henry (*Compt. rend.* 98, 370). Verfasser hat das Verhalten dieser Verbindung alkoholischer Kalilauge gegenüber studirt und gefunden, dass dabei nicht, wie es bei denjenigen Verbindungen der Fall ist, welche an dem einen Kohlenstoffatom ausser Chlor noch Wasserstoff enthalten, eine Abspaltung von Bromwasserstoff, sondern von Chlorwasserstoff eintritt. Das Brommethylchloroform,  $CH_2Br.CCl_3$ , erhält man durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf  $CH_2Br.CCl_2Br$  und auf  $CH_2Br.CClBr_2$ , wobei stets die Gruppe  $CH_2Br$  unverändert bleibt. Die Verbindung  $CH_2Br.CCl_3$  ist ein farbloses,

bei 151—153° siedendes Oel von der Dichte 1.8839 bei 0°. Mit alkoholischer Kalilauge zusammengebracht, scheidet es sofort reines Chlorkalium ab und liefert Bromdichloräthylen,  $\text{CHBr} \cdot \text{CCl}_2$ , als ein stark riechendes, schnell Sauerstoff absorbirendes, bei 114 bis 116° siedendes Oel.

Pinner.

**Ueber die Bildung von Methyljodid und Methylenjodid aus Jodoform** von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 98, 369). Vor kurzem hat Verfasser mitgetheilt (*diese Berichte* XVII, R. 8), dass beim Erhitzen von Jodoform mit verschiedenen Metallen bei Gegenwart von Wasser Acetylen entstehe, daneben zuweilen Jodüre. Diese letzteren entstehen in beträchtlicher Menge bei Anwendung von mit Wasserstoff reducirtem Eisen und bestehen aus Methyljodid und Methylenjodid.

Pinner.

**Ueber Siliciumpropylverbindungen** von Carl Pape (*Ann.* 222, 354—374) ist im Wesentlichen vom Verfasser (*diese Berichte* XIV, 1872) mitgetheilt worden.

Pinner.

**Ueber die Constitution des Thioaldehyds und des Carbovaleraldins** von J. Guareschi (*Ann.* 222, 301—313). Wird Thioaldehyd mit der fünffachen Menge Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht Aethylidendisulfonsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Oxy-sulfüre, unter denen die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_3$  isolirt werden konnte. Letztere krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, die bei 216 bis 217° schmelzen. Bei der Oxydation mit Zinkpermanganat wurde keine Aethylidendisulfonsäure erhalten, dagegen Schwefelsäure, Essigsäure und Oxy-sulfüre, von denen zwei,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_5$  (knoblauchähnlich riechende, in kaltem Wasser und Weingeist schwer lösliche Krystalle, die bei 235° sich bräunen und bei 245° ohne zu schmelzen sich zersetzen) und  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_4$  (bei 228—231° schmelzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle) isolirt wurden.

Carbovaleraldin, dessen Schmelzpunkt bei 109.5° gefunden wurde, wird durch Eisenchlorid zunächst braun, dann roth gefärbt. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Blausäure, Schwefelsäure und Baldriansäure oxydirt. Mit Eisenchlorid und überschüssiger Salzsäure behandelt, liefert es in geringer Menge Thiuramdisulfür,  $\text{CS}(\text{SNH}_2)_2$ .

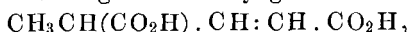
Pinner.

**Zur Kenntniss des Allylharnstoffs** von Rudolf Andreasch (*Monatsh. für Chem.* 5, 33—46). Verfasser hat Allylharnstoff zunächst aus dem sehr hygroskopischen Allylaminsulfat und Kaliumcyanat, dann durch Entschwefelung des Thiosinnamins mittelst Silbernitrat, wobei die in der Reaktion frei werdende Salpetersäure mit Barytwasser abgestumpft wurde, dargestellt. Derselbe schmilzt bei 85°, sein Nitrat bildet sehr leicht lösliche, stark sauer reagirende Nadelsterne. Der Harnstoff nimmt sehr leicht zwei Atome Brom auf und

es scheidet sich das Dibromid,  $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , als weisses Krystallpulver aus, das aus Wasser in Blättchen oder flachen Nadeln krystallisirt, in kaltem Wasser und Chloroform schwer, in warmem Wasser und Alkohol leicht, gar nicht in Aether löslich ist, bei  $109^\circ$  schmilzt und bei etwas höherer Temperatur sich zersetzt und beim längeren Kochen mit Wasser sich umsetzt zu einer isomeren Verbindung, dem bromwasserstoffsauen Salz einer bromhaltigen Base, die in stark glänzenden, rhombischen Nadeln krystallisirt, sehr leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether und Chloroform löslich ist und bei  $158^\circ$  schmilzt. Durch Chlorsilber wird dieses Salz in das Chlorhydrat,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , übergeführt, welches bei  $143^\circ$  schmilzt und ein leicht lösliches Platindoppelsalz,  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , liefert. Die freie Base  $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}$ , Brompropylenharnstoff, ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, besitzt stark alkalische Reaktion, krystallisirt in seidenglänzenden, bei  $120^\circ$  schmelzenden Nadeln und giebt in wässriger Lösung mit Silbernitrat und mit Sublimat Niederschläge.

Pinner.

**Synthesen mittelst Malonsäureester** von M. Conrad und M. Guthzeit. IV. Abhandlung. 23) Dicarboxylglutaconsäureester und dessen Derivate (*Ann.* 222, 249—262). Verfasser haben (*diese Berichte* XVI, 2841) bereits mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriummalonsäureester die Verbindung,  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CNa} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Natriumdicarboxylglutaconsäureester, entstehe, aus welchem durch verdünnte Salzsäure der freie Ester  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , und durch Verseifung mit concentrirter Salzsäure die Glutaconsäure,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ , neben Isaconitssäureester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , erhalten werden kann. Bei der Reduktion der oben erwähnten Natriumverbindung mit Natriumamalgam entsteht Dicarboxylglutarsäure,  $(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , welche bei  $167^\circ$  unter Kohlensäureentwicklung schmilzt. Durch Erhitzen der Natriumverbindung mit Jodmethyl und Alkohol auf  $150$ — $160^\circ$  erhält man den Methyldicarboxylglutaconsäureester, welcher beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge die Methylglutaconsäure,



liefert. Letztere ist leicht in Wasser löslich und schmilzt bei  $137^\circ$ . Mittelst Benzylchlorid wurde aus der Natriumverbindung in gleicher Weise der Benzyl dicarboxylglutaconsäureester,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8$ , eine in bei  $78^\circ$  schmelzenden glasglänzenden Rechtecken krystallisirende Substanz, und aus dieser durch Verseifen die Benzylglutaconsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , (bei  $145^\circ$  schmelzende Krystalle) dargestellt.

Pinner.

**Versuche, Tartronsäure aus Glycerin und Weinsäure aus Erythrit durch elektrolytische Oxydation zu erhalten** von D. Bizzarri und G. Campani (*Gazz. chim.* XIII, 490). Die Ver-

suche gaben ein negatives Resultat; bei der Elektrolyse des Glycerins in alkalischer Lösung mittelst Platinelektroden wurden kleine Mengen Ameisensäure und Essigsäure, bei der Zersetzung des Erythrits Oxalsäure erhalten.

Döbner.

**Ueber eine neue bei der Darstellung von Benzolhexachlorid entstehende Verbindung** von J. Meunier (*Compt. rend.* 98, 436). Leitet man in siedendes Benzol im Sonnenlicht Chlorgas ein, so entsteht neben dem bekannten bei 157° schmelzenden und in klinorhombischen Tafeln krystallisirenden Benzolhexachlorid eine zweite gleich zusammengesetzte Verbindung, welche bei 300° schmilzt und gleich darauf sich plötzlich verflüchtigt, in regulären Octaëdern und Tetraëdern krystallisiert und schwerer angreifbar ist als das bekannte Benzolhexachlorid. Durch alkoholische Kalilauge wird es erst bei vier- bis fünfständigem Kochen zersetzt und liefert anscheinend dasselbe Trichlorbenzol, wie das gewöhnliche Hexachlorid. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium wird es nicht verändert, während das andere Hexachlorid dadurch in Trichlorbenzol übergeführt wird, und es kann auf diesem Wege von seinem Isomeren getrennt werden. Es ist sehr leicht in Benzol, weniger in Alkohol löslich und kann bequem aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Pinner.

**Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf secundäre Monamine** von A. Piutti (*Gazz. chim.* XIII, 542—563). Beim Auflösen von Phtalsäureanhydrid (1 Molekül) in Monoäthylanilin (2 Moleküle) entsteht die Aethylanilidophtalsäure,  $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot N(C_2H_5)C_6H_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , ein farbloses Oel; das Aethylanilinsalz dieser Säure geht beim Erhitzen in das Aethylanilinphtalein,  $C_8H_4O_2 [NC_2H_5 \cdot C_6H_5]_2$ , über (Schmp. 141°). Aus Aethyltoluidin und Phtalsäure entsteht eine amorphe Phtalsäureverbindung,  $C_8H_4O_2 (NC_2H_5 \cdot C_7H_7)_2$ .

Gleiche Moleküle Diphenylamin und Phtalsäure liefern beim Erhitzen auf 280° eine in weissen Blättchen oder Prismen krystallisirende Diphenylphthalaminsäure,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CON}(C_6H_5)_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , vom Schmelzpunkt 147—148°. Dagegen beim Erhitzen von 1 Molekül Phtalsäureanhydrid und 2 Molekülen Diphenylamin entsteht das Diphenylaminphtalein,  $C_8H_4O_2 [N(C_6H_5)_2]_2$ , lange glänzende Nadeln (Schmp. 238°), identisch mit dem von Lellmann (*diese Berichte* XV, 830) mittelst Phtalsäurechlorids bereiteten Körper.

Auch Piperidin und Coniin verhalten sich gegen Phtalsäure den secundären aromatischen Aminen analog. Gleiche Moleküle Piperidin und Phtalsäureanhydrid verbinden sich zur Piperilylenphthalaminsäure,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot N C_5H_{10} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ; dieselbe stellt ein dickes farbloses Oel

dar, ist in Wasser etwas, in Alkohol sehr leicht löslich. — Das Piperilyenaminphtalein,  $C_8H_4O_2(NC_5H_{10})_2$ , wird durch Erhitzen des Piperidinsalzes der vorher genannten Säure auf  $150^0$  oder durch Erhitzen des sauren phtalsäuren Piperidins auf  $210^0$  gewonnen, im letzteren Fall spaltet sich Phtalsäure ab. Dieses Phtalein krystallisirt nicht, liefert aber ein in rothen Prismen krystallisirendes Dibromid.

Auch Coniin vereinigt sich mit der Phtalsäure in zwei Verhältnissen. Die Conylenphtalaminsäure,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} (NC_8H_{16})$ , schmilzt bei  $155^0$ , krystallisirt aus siedendem Alkohol unter theilweiser Zersetzung. Erhitzt man ihr Coniinsalz auf über  $210^0$ , so bildet sich Conylenaminphtalein,  $C_8H_4O_2(NC_8H_{16})_2$ , eine amorphe Masse.

Döbner.

**Ein Nitril des Anhydrobenzdiamidobenzols** von Jas. Lewis Howe (*Amer. chem. soc.* 5, 415—418). Erhitzt man Anhydrobenzdiamidobenzol,  $C_6H_4 \cdot N_2H : C \cdot C_6H_5$ , mit überschüssigem Jodcyan und viel Benzol im geschlossenen Rohr, so findet etwas unter  $100^0$  Reaktion statt, und zwar scheiden sich dunkelrothe Krystalle des Trijodids der Anhydrobase aus, während im Benzol das Nitril derselben,  $C_{13}H_9N_2CN$ , enthalten ist, welches nach dem Verdunsten des Benzols aus Petroleumäther in kleinen, glänzenden, citronengelben Tafeln vom Schmelzpunkt  $105.5^0$  anschießt. Das Nitril ist sehr beständig gegen Hitze, destillirt langsam im Wasserdampf, ist leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton und heissem, sehr wenig in kaltem Ligroin, nicht in Wasser löslich. Es verwandelt sich bei Versuchen, das CN in COOH zu verwandeln und bei der Einwirkung von Natriumamalgam in die ursprüngliche Base zurück, scheint also die Constitutionsformel  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} (CN) \cdot C \cdot C_6H_5$  zu besitzen.

Gabriel.

**Aethylderivate des Anhydrobenzdiamidobenzols** von Jas. Lewis Howe (*Amer. chem. Journ.* 5, 418—424). Wird feingepulvertes Anhydrobenzdiamidobenzol (5 g) mit überschüssigem Jodäthyl 24 Stunden auf  $120^0$  erhitzt, so bilden sich neben geringen Mengen der rothgefärbten Trijodide gelbe Krystalle, welche zu etwa gleichen Theilen aus dem Jodid der Anhydrobase und ihres Diäthylderivates bestehen: aus der wässrigen Lösung beider Jodide wird durch Soda die Anhydrobase und dann durch Alkali das Diäthylanhydrobenzdiamidobenzolhydroxyd,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} (C_2H_5)_2 OH \cdot C \cdot C_6H_5$ , gefällt. Die vom Verfasser beobachteten Eigenschaften dieser Base und ihrer Salze stimmen nicht in allen Punkten mit den Angaben von Simon und Pichler (*diese Berichte* XV, 368) überein. Die Base schmilzt bei  $136^0$  [nach Simon und Pichler bei  $132^0$ ] und

ist schwerlöslich [nicht zerfliesslich] in Petroleumäther; ihr Jodid hat die Formel  $C_{17}H_{19}N_2J$ ,  $H_2O$ ; aus einer sehr concentrirten Lösung des Chlorhydrats,  $C_{17}H_{19}NCl$ ,  $2H_2O$ , scheidet sich ein mehrere Moleküle Wasser enthaltendes zweites Salz aus. Erhitzt man das Chlorhydrat auf  $200^{\circ}$ , so destillirt als Oel Monoäthylanhydrobenzamidobenzol,  $C_{15}H_{14}N_2$ , über, welches in allen Lösungsmitteln, nur nicht in Wasser und Ligroin, leicht löslich ist, bei  $80-81^{\circ}$  schmilzt; die Monäthylanhydrobase ist schwächer und unbeständiger als die Diäthylbase, denn die Salze der ersteren werden schon durch Kochen mit verdünnten Säuren in Salze der Anhydrobase verwandelt. Das Chlorhydrat,  $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl$ ,  $3H_2O$ , bildet feine, leicht wasserlösliche Nadeln; das Platinsalz,  $[C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl]PtCl_4$ , ist ein feines Krystallpulver, welches sich nur wenig in heissem Wasser, Alkohol und Aceton löst; das Nitrat,  $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$ ,  $H_2O$ , krystallisirt in feinen, bei  $155^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. — In einer beigegebenen Tabelle sind die vom Verfasser und Anderen gewonnenen Derivate des Anhydrobenzamidobenzols zusammengestellt. Gabriel.

**Ueber die Constitution des Resocyanins** von Arthur Michael (*Amer. chem. Journ.* 5, 434—440). Verfasser war mit dem Studium der Einwirkung von Acetessigäther auf Resorcin bei Gegenwart von Zinkchlorid beschäftigt, gab aber die Arbeit auf, als er aus der Abhandlung von Wittenberg (*diese Berichte* XV, 2908) über denselben Gegenstand ersah, dass Schmid (*diese Berichte* XV, 364) auf diesem Wege Resocyanin,  $C_{21}H_{18}O_3$ , dargestellt habe. Nachdem aber v. Pechmann und Duisberg (*diese Berichte* XVI, 2119) das Resocyanin als neue Verbindung unter dem Namen  $\beta$ -Methylumbelliferon,  $C_{10}H_8O_3$ , beschrieben haben, hält es Verfasser für angezeigt, seine analytischen Resultate mitzutheilen, durch welche er ebenfalls zur Annahme letztgenannter Formel geführt worden war. Als neue Eigenschaften des Resocyanins werden angegeben, dass es in Pulverform fluorescirt und dass der beim ruhigen Erkalten der Lösung sich abscheidende voluminöse Brei feiner Nadeln beim Schütteln oder Reiben auf kaum ein Fünftel unter Uebergang in die prismatische Modifikation zusammenschrumpft. Verfasser beschreibt die Acetyl- und Methylverbindung,  $C_{10}H_7O_3 \cdot COCH_3$  und  $C_{10}H_7O_3 \cdot CH_3$ , ferner das durch Natriumamalgam erhältliche, bei  $257-259^{\circ}$  schmelzende Reduktionsprodukt, dessen Monacetylprodukt indessen eher auf die Formel  $C_{10}H_8O_3 \cdot COCH_3$  als auf  $C_{10}H_9O_3 \cdot COCH_3$  stimmt, und welches glitzernde, bei  $221-222^{\circ}$  schmelzende Prismen bildet, die sich nicht in Wasser, kaum in verdünntem, mässig in heissem Alkohol und besser in heissem als kaltem Eisessig lösen. Durch eine concentrirte Kalilösung (3 Moleküle) wird Resocyanin (1 Molekül) nach wenigen Stunden fast quantitativ in Resorcin verwandelt. Mit Brom geht Reso-

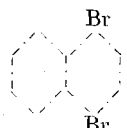
cyanin in die Verbindung  $C_{10}H_5Br_3O_3$  über, welche bei  $240^\circ$  schmilzt, kaum in Wasser, leichter in heissem Eisessig löslich ist, und in Kali gelöst und dann mit Salzsäure gefällt einen bei  $192-195^\circ$  schmelzenden Körper giebt. Durch Kaliumpermanganat verwandelt sich Resocyanin in Kohlensäure, mit einer Phosphorpentachlorid-Trichloridlösung in eine bei  $97-102^\circ$  schmelzende Substanz. — Die v. Pechmann-Duisberg'sche Formel wird als noch nicht völlig erwiesen erachtet.

Gabriel.

**Ueber die wahrscheinliche Zahl der homologen und isomeren Rosaniline** von A. Rosenstiehl und M. Gerber (*Compt. rend.* 98, 433). Verfasser kommen zu dem Schluss, dass, da zur Bildung eines Rosanilins bei den höheren Homologen des Anilins die zur Amidogruppe in Para- und in Orthostellung befindlichen H durch  $CH_3$  ersetzt sein müssen, der Theorie nach dreizehn Homologe und (mit den isomeren) insgesamt achtzig verschiedene Rosaniline darstellbar wären, wenn das zum  $NH_2$  in Metastellung befindliche H ebenfalls durch  $CH_3$  ersetzt sein darf. Anderenfalls würden nur neun Homologe und insgesamt dreissig Rosaniline darstellbar sein.

Pinner.

**Ueber die Derivate des Naphtalins** von Icilius Guareschi (*Ann.* 222, 262—300). Verfasser hat beim Bromiren des Naphtalins ausser den bekannten Dibromnaphtalinen, dem bei  $81^\circ$  schmelzenden, von Glaser beschriebenen, und dem bei  $61^\circ$  schmelzenden, von Jolin kennen gelehrten, ein bei  $131.5^\circ$  und ein bei  $68^\circ$  schmelzendes (vgl. diese Berichte X, 294) aufgefunden. Das stets gleichzeitig sich bildende, in Aether wenig lösliche Dibromnaphtalintetrabromid (Schmp.  $110$  bis  $111^\circ$ ) entsteht nur aus dem bei  $81^\circ$  schmelzenden Dibromnaphtalin. Dieses Dibromnaphtalin liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibromphtalsäure, Bromnitrophtalsäure und ein Gemisch von Dibrom-

nitronaphtalinen; seine Constitution ist . Das bei  $131.5^\circ$

schmelzende Dibromnaphtalin wird bei  $250^\circ$  braun, siedet bei  $325$  bis  $326^\circ$  und löst sich bei  $56^\circ$  in 50 Theilen 93.5procentigem Weingeist. Die erwähnte Dibromphtalsäure ist ein weisses Krystallpulver, schmilzt unter theilweisem Uebergang in das Anhydrid bei circa  $135^\circ$  und liefert ein wasserfreies Natriumsalz. Das in perlmutterglänzenden Nadeln sublimirende Anhydrid schmilzt bei  $207.5-208^\circ$ . Oxydirt man Dibromnaphtalin (Schmp.  $82^\circ$ ) mit 2 Theilen Chromsäure in essigsaurer Lösung, so erhält man Dibromnaphtochinon,  $C_{10}H_4Br_2O_2$ , in goldgelben, bei  $171-173^\circ$  schmelzenden Nadeln, die bei  $16^\circ$  in 290—300 Theilen 95procentigem Alkohol sich lösen und mit Wasser-



dampf sich verflüchtigen. Es ist isomer der von Diehl und Merz beschriebenen Verbindung. Ferner entsteht bei dieser Oxydation Dibromphtalid,  $C_8H_4Br_2O_2$ , welches aus Alkohol in weissen, bei  $188-189^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Beim Bromiren von Nitronaphtalin (Schmp.  $59^{\circ}$ ) entstehen Bromnitronaphtalin, Dibromnitronaphtalin und zwei Nitronaphtalintetrabromide. Das Dibromnitronaphtalin entsteht in kleiner Menge und krystallisirt aus Weingeist in kleinen, gelben, bei  $96.5-98^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Das  $\alpha$ -Nitronaphtalintetrabromid,  $C_{10}H_7NO_2 \cdot Br_4$ , löst sich schwer in Alkohol (bei  $15^{\circ}$  lösen 100 Theile Alkohol 0.26 Theile) und krystallisirt daraus in weissen, bei  $131^{\circ}$  schmelzenden Nadeldrusen. Erwärmt man es längere Zeit auf  $135-137^{\circ}$ , so geht es unter Brom- und Bromwasserstoffentwicklung in Bromnitronaphtalin und ein isomeres  $\beta$ -Nitronaphtalintetrabromid über, welches in farblosen, bei  $142-143.5^{\circ}$  schmelzenden Prismen krystallisirt. Kocht man das  $\alpha$ -Tetrabromid mit Alkohol, so geht es in  $\gamma$ -Nitronaphtalintetrabromid über, welches sich auch neben der  $\alpha$ -Verbindung unter den Bromirungsprodukten des Nitronaphtalins findet und bei  $172-173^{\circ}$  unter Zersetzung zu Bromnitronaphtalin, Bromwasserstoffsäure und Brom schmilzt. Das oben erwähnte Monobromnitronaphtalin, ebenso das bei der Zersetzung der Tetrabromide entstehende Bromnitronaphtalin, krystallisirt aus Weingeist in gelben Nadeln, schmilzt bei  $122.5^{\circ}$ , ist leicht löslich in Aether, Benzol, Essigsäure, sehr leicht in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol (bei  $15.7^{\circ}$  in 297 Theilen 93 procentigen Weingeist), liefert bei der Reduktion bei  $62-64^{\circ}$  schmelzendes Bromamidonaphtalin und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Bromphtalsäure. Diese bildet bei  $174-176^{\circ}$  schmelzende Prismen, giebt ein schwer lösliches, wasserfreies Baryumsalz und ein sehr wenig lösliches Blei- und Silbersalz. Ihr Anhydrid bildet bei  $131-132^{\circ}$  schmelzende Nadeln. — Das bei  $64^{\circ}$  schmelzende Bromamidonaphtalin bildet Blättchen, die wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich sind, am Licht sich roth färben und gegen Eisenchlorid u. s. w. sich wie Amidonaphtalin verhalten. Das Chlorhydrat bildet sehr wenig in kaltem Wasser lösliche Plättchen. Mit Kaliumpermanganat oxydirt liefert es die erwähnte Bromphtalsäure. — Ausserdem hat Verfasser das von Jolin beschriebene, durch Nitiren von  $\alpha$ -Bromnaphtalin erhaltene und bei  $85^{\circ}$  schmelzende Bromnitronaphtalin reducirt, aber das Amidoprodukt nur als rothes Oel gewinnen können.

Pinner.

**Theoretische Betrachtungen über die Isomerie in der Pyridinreihe** von Oechsner de Coninck und J. Ch. Essner (*Bull. soc. chim.* 41, 175—176). Es wird die Anzahl der möglichen Mono-, Di- u. s. w. bis Pentasubstitutionsprodukte des Pyridins angegeben.

Gabriel.

**Studien über das Spartein** von O. Bernheimer (*Gazz. chim.* XIII, 451). Durch Einwirkung von Jod auf Spartein in ätherischer Lösung entsteht ein aus siedendem Alkohol in grünen Nadeln krystallisirendes Jodid,  $C_{15}H_{26}N_2J_3$ . Kaliumpermanganat oxydirt das Spartein unter Bildung einer Pyridinmonocarbonsäure neben anderen Produkten.

Döbner.

**Ueber einen isomeren Chlornitrocampher** von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 98, 306). Bei der Darstellung des vom Verfasser früher beschriebenen Chlornitrocamphers aus Chlorcampher (vergl. *diese Berichte* XVI, 972) entsteht zugleich ein zweiter Chlornitrocampher, welcher beim Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol in der Mutterlauge bleibt. Derselbe bildet eine weisse, undeutlich krystallinische Masse, besitzt campherartigen Geruch und bitter aromatischen Geschmack, ist sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, ist rechtsdrehend  $[(\alpha)_D = +17^\circ]$ , schmilzt bei  $83^\circ$  und zersetzt sich unterhalb  $200^\circ$ .

Pinner.

**Ueber Jackson's und Mencke's Methode der Bereitung des Borneols aus Campher** von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. für Chem.* 5, 50). Verfasser haben die von Jackson und Mencke angegebene Methode der Bereitung von Borneol durch Reduktion des Camphers in alkoholischer Lösung mittelst Natrium (vergl. *diese Berichte* XVI, 2930) geprüft und die dort gemachten Angaben nicht bestätigt gefunden. Man erhält ein Gemenge, welches aus etwa  $\frac{4}{5}$  aus Campher und ca.  $\frac{1}{5}$  aus Borneol besteht.

Pinner.

**Ueber das Pikrotoxin** von E. Schmidt (*Ann.* 222, 313—352). Dem vom Verfasser in *diesen Berichten* (XIV, 817) Mitgetheilten ist Folgendes hinzuzufügen. Verfasser beharrt bei seiner Ansicht, das Pikrotoxin sei ein einheitlicher Körper gegenüber der Behauptung von Barth und Kretschy, welche dasselbe als ein Gemenge der beiden von Schmidt und von Paternò als Pikrotoxinin und Pikrotin bezeichneten Spaltungsprodukte desselben erklärt haben. Nur wird jetzt dem Pikrotoxin die Zusammensetzung  $C_{30}H_{34}O_{13}$  zugeschrieben, dem Pikrotoxinin  $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$  und dem Pikrotin  $C_{15}H_{18}O_7$ . Ferner sind durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pikrotoxinin und Pikrotin Produkte erhalten worden, von denen das eine, aus Pikrotoxinin, die Zusammensetzung  $(C_{15}H_{15}O_6)_2 \cdot (C_7H_5O)_2O$ , das andere, aus Pikrotin,  $C_{15}H_{15}O_6 \cdot C_7H_5O$  besitzen soll.

Pinner.

**Ueber das Cocculin** von Emil Löwenhardt (*Ann.* 222, 353) ist bereits von E. Schmidt in *diesen Berichten* (XIV, 822) mitgetheilt worden.

Pinner.

**Ueber die Eiweisssubstanzen der Milch** von E. Duclaux (*Cömp. rend.* **97**, 373). Verfasser giebt an, dass das Casein der Milch in verschiedenen Formen in der Milch vorhanden sei, und dass diese verschiedenen Formen in einander übergeführt werden können, indem sie allmählich nach ihrer Fällung sowohl in reinem Wasser wie in schwach saurem, schwach alkalischem und schwach salzigem Wasser sich wieder lösen und daraus wieder abgeschieden werden. Pinner.

**Ueber die Ptomaine von Selmi** von F. Marino-Zuco (*Gazz. chim.* **XIII**, 441—451). Verfasser weist auf die Aehnlichkeit der von Selmi für die Ptomaine beschriebenen Reaktionen mit denen des Neurins hin. Döbner.

---

## Physiologische Chemie.

**Untersuchungen über das chemische und pharmakologische Verhalten der Folia uvae ursi und des Arbutins im Thierkörper** von L. Lewin, nach Versuchen von F. Behrend (*Arch. f. pathol. Anat.* **92**, 517—531). Nach Einverleibung von Arbutin tritt bekanntlich Hydrochinon- und Methylhydrochinonschwefelsäure im Harn auf (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **14**, 276; 1877). Der Oxydation des frei werdenden Hydrochinon ist das Dunkeln des Harns beim Stehen an der Luft zuzuschreiben. Aus der Linksdrehung, welche der Harn zeigt, schliesst Verfasser auf den Uebergang von unzersetztem Arbutin in denselben. Herter.

**Beitrag zur Kenntniss der Bleivergiftung** von H. v. Wyss (*Arch. f. pathol. Anat.* **92**, 193—206). Ein Hund, welcher während eines Jahres von 0.02 bis auf 0.6 g steigende tägliche Dosen Bleiacetat erhielt, starb unter eklampthischen Convulsionen. Harn und Faeces enthielten erhebliche Mengen Blei, die Organe aber so wenig, dass sichere quantitative Bestimmungen nicht ausgeführt werden konnten; eine Prädisposition für Muskeln oder Nerven liess sich nicht constatiren. Verfasser prüfte ferner die Wirkung subcutaner Injectionen von essigsaurem Bleitriäthyl (vergl. Harnack, *Arch. f. exp. Pathol.* **9**, 152). Herter.

**Die Gase des Verdauungsschlauches der Pflanzenfresser** von Tappeiner (*Zeitschr. f. Biol.* **19**, 228—279). Die den Thieren unmittelbar nach dem Tode entnommenen Darmgase wurden entweder direkt über Quecksilber oder zunächst über gesättigter Chlornatriumlösung aufgefangen und in ihrer Zusammensetzung mit den Gasen ver-