

der Salpetersäure gereinigtes und mehrmals bis zur Weissgluth erhitztes Platinblech amalgamirte sich beim Eintauchen in reines Quecksilber. Aluminium, welches mit einem Messer rein geschabt, und unmittelbar darauf in Quecksilber getaucht worden war, nahm ein mattes Ansehen an und zeigte sich oxydirt. Geschieht das Schaben unter Quecksilber, so steigen weisse Häutchen von Aluminiumoxyd auf und die rein geschabten Stellen sind beim Herausnehmen mit Aluminiumoxyd bedeckt, die vom Metalle sich loslösen, während eine neue Oxydschicht an ihrer Stelle sich bildet. Aluminium und Eisen amalgamiren sich, wenn sie als negative Elektroden in Quecksilber getaucht werden, welches mit angesäuertem Wasser bedeckt ist. Das Eisenamalgam oxydirt sich an der Luft langsamer als das Amalgam des Aluminiums.

Schertel.

**Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Depressionserscheinungen der Thermometer** von R. Weber (*Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissenschaften* L, 1233). Sorgfältige Versuche mit Thermometern aus Gläsern verschiedener Art haben ergeben, dass die Zusammensetzung der Gläser einen maassgebenden Einfluss auf die Grösse der Depression besitze, dass die sehr leicht flüssigen Alkalikalkgläser ein sehr ungünstiges Material für Thermometer bilden, reine Kaligläser mit reichlichem Gehalt an Kieselsäure und Kalk dagegen das günstigste Verhalten zeigen.

Schertel.

**Ueber die Identität von Scovillit und Rhabdophan** von G. J. Brush und S. L. Penfield (*Americ. Journ. of Science* (3) XXVII, 200). Das von beiden Verfassern als Scovillit beschriebene Mineral (*diese Berichte* XVI, 1868) hat sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit Rhabdophan erwiesen.

Schertel.

## Organische Chemie.

**Die Einwirkung des Aluminiumbromids auf Aethylen und die Bromüre gesättigter Alkohole** von G. Gustavson (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1884 (1) 95). Zur Erforschung der in der Ueberschrift genannten Einwirkung werden vollkommen trocknes und reines Aethylen und trockner Bromwasserstoff durch ein U-förmiges Rohr geleitet, an dessen Wänden vorher das Aluminiumbromid vertheilt worden war. Die Reaction beginnt schon bei 0°, geht aber beim Erwärmen bis auf 60—70° bedeutend schneller vor sich, doch zu gleicher Zeit verlaufen dann auch die dieselbe begleitenden Neben-

reaktionen viel intensiver. Um aus dem nicht flüchtigen Reaktionsprodukte die beigemengten flüchtigen Stoffe zu entfernen, wird nach Beendigung der Reaktion (was durch die eintretende schwache Gewichtsabnahme des Rohres bei weiterem Durchleiten der Gase erkannt wird) trockne Kohlensäure durchgeleitet. Wird die Reaktion früher unterbrochen, so muss das zurückgebliebene Bromaluminium durch Waschen mit leichtflüchtigem Petroleumäther entfernt werden. Das auf diese oder jene Weise gereinigte Reaktionsprodukt erscheint als eine orangefarbige, dickflüssige Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung flüchtig ist und die im allgemeinen eine grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit dem Aluminiumbromid zeigt. Gustavson nennt dieses Produkt Kohlenwasserstoffbromaluminium. Dasselbe erstarrt nicht bei  $-15^{\circ}$ , ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, vermischt sich aber in jedem Verhältnisse mit Methyl- und Aethylbromid und wird durch Wasser leicht zersetzt, wobei jedoch keine Gase entweichen, sondern nur hochsiedende ungesättigte Kohlenwasserstoffe und eine Lösung von Aluminiumbromid in Wasser entstehen. Letztere diene zu den quantitativen Bestimmungen sowohl des Aluminiums, als auch des Broms, während der Kohlenstoff und Wasserstoff durch direkte Verbrennung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums im Platinschiffchen bestimmt wurden. Die hierbei erhaltenen Zahlen führten zur Formel:  $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$ . Eine vollkommen analoge Formel:  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8$ , ergab die Analyse des beim Einwirken von Aethylen und Chlorwasserstoff auf Aluminiumchlorid entstandenen Produkts, das im allgemeinen sich ebenso wie das eben beschriebene bromhaltige Produkt verhält; jedoch ist zur Bildung desselben eine Temperatur von  $100^{\circ}$  erforderlich. Ein Ueberschuss des Chloraluminiums ist übrigens schwer zu entfernen, da es in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist.

Dem ersten Anscheine nach scheint die eben geschilderte Reaktion nur in einer unter dem Einfluss des Aluminiumbromids vor sich gehenden Polymerisation des Aethylens zu bestehen, doch, wie schon erwähnt, bilden sich zu gleicher Zeit immer auch gasförmige Grenzkohlenwasserstoffe und zwar in desto grösserer Menge, bei je höherer Temperatur die Reaktion geführt wird. Es wurden z. B. beim Durchleiten von Aethylen und Bromwasserstoff über 8 g Aluminiumbromid bei  $100-105^{\circ}$  0.2547 g eines sich seiner Zusammensetzung nach dem Propan nähernden Kohlenwasserstoffes erhalten. Das Entstehen gesättigter Kohlenwasserstoffe lässt sich nicht durch eine Zersetzung des Kohlenwasserstoffbromaluminiums erklären, denn dasselbe erträgt eine Temperatur von  $120^{\circ}$ . Unverändert bleibt es auch sowohl beim Durchleiten von Bromwasserstoff selbst bei  $100^{\circ}$ , als auch beim Erwärmen mit einem Ueberschuss von Aluminiumbromid. Wenn aber durch das Kohlenwasserstoffbromaluminium ein Gemisch von Aethylen

mit Bromwasserstoff geleitet wird, so beginnt die Zersetzung und gleichzeitige Ausscheidung von Grenzkohlenwasserstoffen schon bei 0°.

Einwirkung von Aethylbromid auf Aluminiumbromid. Die Erforschung dieser Einwirkung führte zu denselben Resultaten, die auch beim Einwirken von Aethylen und Bromwasserstoff erhalten worden waren, nur beginnt die Reaktion beim Aethylbromid erst bei der Siedetemperatur desselben. Eine Lösung von Aluminiumbromid in Aethylbromid erleidet beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren keine Veränderung, werden aber die Röhren eine zeitlang bei 60—70° erwärmt, so entweichen beim Oeffnen bedeutende Mengen von Bromwasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffen. Die Zusammensetzung des zurückbleibenden Reaktionsproduktes nähert sich aber immer der Formel:  $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$ , unter welchen Versuchsbedingungen auch die Versuche ausgeführt sein mögen.

Einwirkung von Aethylbromid auf das Kohlenwasserstoffbromaluminium. Dieselbe geht nicht nur beim Erwärmen, sondern auch schon, wenn auch nur langsam, bei Zimmertemperatur vor sich. Aus 7.3 g Kohlenwasserstoffbromaluminium wurden beim Erwärmen bis auf 100° am Rückflusskühler 0.34 g Bromwasserstoff und 85 ccm (bei 22° und Normaldruck) Grenzkohlenwasserstoffe erhalten. Aus Allem geht also hervor, dass das Aluminiumbromid in seinen Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffradikalen der Fettreihe eine seinem Verhalten in den Verbindungen mit den aromatischen Radikalen ganz analoge Rolle spielt. Das Aethylbromid wirkt eben nur dann auf den Kohlenwasserstoff ein, wenn derselbe mit dem Aluminiumbromid verbunden ist. In den aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt hierbei unter Ausscheidung von Bromwasserstoff eine Ersetzung des Wasserstoffs durch ein Alkyl. Beim Kohlenwasserstoffbromaluminium ist aber eine solche Ersetzung des Wasserstoffs durch Aethyl schwer zu beweisen, da das Reaktionsprodukt sich seiner Zusammensetzung nach nur wenig von der ursprünglichen Verbindung unterscheiden kann. Werden aber an Stelle des Aethylbromids höhere homologe Bromüre zu dieser Reaktion verwandt, so kann eine stattgefundenene Ersetzung schon durch die Analyse offenbart werden. So z. B. erhielt Gustavson beim Erwärmen des Kohlenwasserstoffbromaluminiums mit dem primären Propylbromid ein Reaktionsprodukt, dessen Zusammensetzung sich bereits merklich verändert hatte und das auch gegen Wasser eine grössere Beständigkeit zeigte, als das Ausgangsprodukt. Die Reaktion verläuft aber unter Ausscheidung von Bromwasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffen in der Weise, dass im Kohlenwasserstoffbromaluminium eine Ersetzung des Wasserstoffs durch das Propyl erfolgt, doch ist letztere nicht vollständig, denn es entstehen zuletzt weniger gesättigte Kohlenwasserstoffe, die dann mit dem Aluminiumbromid in Verbindung bleiben.

Noch deutlicher liess sich diese Fähigkeit des Kohlenwasserstoffbromaluminiums, an Stelle seines Wasserstoffs theilweise Alkylradikale aufzunehmen, beim Einwirken von Isobutylbromid auf dasselbe beobachten. Je höher also das Alkylbromid in der homologen Reihe steht, desto vollständiger verläuft auch dessen Einwirkung auf das Kohlenwasserstoffbromaluminium. Um nun noch zu entscheiden, ob ein Kohlenwasserstoffbromaluminium mit geringerem Kohlenstoffgehalte, als die Formel:  $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$ , erfordert, existenzfähig sei, erwärmte Gustavson Methylbromid mit Aluminiumbromid in zugeschmolzenen Röhren bis auf  $180^\circ$ , wobei aber gar keine Reaktion vor sich ging. Wohl aber reagierte das Methylbromid mit dem Kohlenwasserstoffbromaluminium schon bei  $150^\circ$ , denn beim Oeffnen der Röhren entwich eine Masse von Bromwasserstoff und die Analyse des Reaktionsproduktes ergab eine Zunahme an dem Kohlenwasserstoffradikale, woraus aber zu schliessen ist, dass auch in diesem Falle eine theilweise Ersetzung des Wasserstoffs durch Methyl vor sich gegangen sein muss. Ein Kohlenwasserstoffbromaluminium von geringerem Kohlenstoffgehalte, als in der Verbindung:  $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$ , scheint folglich nicht existenzfähig zu sein.

Jawein.

**Zur Frage über die Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe** von J. Kissel (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1884 (1) 135). In seiner schon früher (*diese Berichte* 15, 1575) ausgesprochenen Ansicht, dass die bei der Bildung des Nitroäthans und des secundären Nitropropane aus den Alkyljodiden und dem salpetrigen Silber entstehenden Nebenprodukte keine salpetrigen Ester sind, wie V. Meyer behauptet, sondern als Isomere des Nitroäthans und Nitropropane betrachtet werden müssen, kommt Verfasser zunächst durch Vergleichen der Siedetemperaturen, die nur dann der gewöhnlichen Regelmässigkeit entsprechen, wenn eben diese Anschauung zu Grunde gelegt wird.

Die Nitroprodukte sieden bei:	Die isomeren Nebenprodukte sieden bei:
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ $113^\circ$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ $30^\circ$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ $118^\circ$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$ $45^\circ$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ $127^\circ$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ $55^\circ$

Der Siedepunkt des salpetrigen Aethylesters beträgt  $16.5^\circ$  und der des normalen Propylesters  $43^\circ$ . Eine weitere Bestätigung findet die ausgesprochene Ansicht in dem Verhalten dieser Nebenprodukte zur Chlorwasserstoffsäure, die sowohl im gasförmigen Zustande, als auch in ätherischer, alkoholischer und wässriger Lösung auf dieselben sehr energisch einwirkt. Selbst bei einer Abkühlung bis auf  $-20^\circ$  verläuft diese Reaktion sehr stürmisch unter bedeutender Erwärmung und reichlichem Ausscheiden von Gasen und

Dämpfen. Um die hierbei entstehenden Produkte untersuchen zu können, erwies es sich am besten, zu einer durch eine Kältemischung gut abgekühlten Lösung von Chlorwasserstoff in Aether vorsichtig das gleichfalls abgekühlte isomere Nebenprodukt so zuzugießen, damit keine Mischung erfolge, darauf das Glasrohr zuzuschmelzen und dann erst dasselbe aus der Kältemischung herauszunehmen. Bei einem mit dem isomeren sekundären Nitropropan angestellten Versuche wurde 1 Theil desselben zu 5 Theilen der gesättigten Säurelösung gegossen. Nach dem Entfernen des zugeschmolzenen Rohres aus der Mischung gerieth der Inhalt desselben sehr bald in ein heftiges Sieden und man erhielt zuletzt zwei Schichten, eine wässrige und eine ätherische, während an den oberen Wänden des Rohres sich Krystalle von Ammoniumchlorid niederschlugen. Doch da auch hierbei die Röhren öfters den starken Druck nicht aushielten, so wurden sie zuletzt nach dem Zerschmelzen auf einen ganzen Tag in Schnee gestellt und dann erst auf dem Wasserbade bis auf  $60-80^{\circ}$  erwärmt. Als Reaktionsprodukt wurden schneeweiße fettig anzufühlende Krystalle von der Zusammensetzung:  $C_3H_5O_2N \cdot HCl$ , erhalten. Dieselben schieden sich nämlich beim Abdampfen der oben erwähnten ätherischen Schicht aus und zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther einen Schmelzpunkt von  $96^{\circ}$ . Beim Kochen mit einer wässrigen Kalilösung zerfielen die Krystalle, unter Bildung von Cyankalium, und es konnte Ammoniak abdestillirt werden, während in der Lösung oxalsaures und ameisensaures Kalium zurückblieben. Oxalsäure bildete sich ausserdem beim Behandeln einer wässrigen Lösung der Krystalle und frisch gefälltem Silberoxyd, das zugleich einen Niederschlag von Chlorsilber hervorrief. Auf dieses Verhalten der Krystalle dieser fraglichen Verbindung hin, schreibt Kiesel derselben folgende Strukturformel zu:

Jawein.

**Eine zweckmässige Abänderung der Mc. Leod'schen Darstellungsweise des Acetylenkupfers** von G. Stillingfleet Johnson (*Chem. news* 49, 127—128). Das durch Verbrennen von Luft in überschüssigem Leuchtgas erzeugte Acetylen wird durch eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung geleitet, welche zuvor unter Luftabschluss durch Glucose reducirt ist. Die Anordnung des Apparates ist aus einer dem Original beigegebenen Zeichnung zu ersehen.

Gabriel.

**Einwirkung der Salpetersäure auf die Amine, Amidosäuren und Amide** von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 2, 329 bis 349). Zu den bereits mitgetheilten (*diese Berichte* XVI, 1869 und 2674), die Einwirkung der Salpetersäure betreffenden Arbeiten, sei nachgetragen, dass die angewandte wirkliche (reel) Salpetersäure durch Destillation mit Phosphorpentoxyd hergestellt war, bei  $15^{\circ}$  eine etwas

grössere Dichte als 1.52 besass und durch einen Luftstrom bei ca. 80° entfärbt war. Das Amid der Salpetersäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2$ , scheint den Versuchen zufolge bei gewöhnlicher Temperatur nicht existenzfähig (wenigstens nicht bei Gegenwart von Salpetersäure). Die Bildung von Dinitrodimethyloxamid (loc. cit) ist eine Reaktion auf den Konzentrationsgrad der Salpetersäure, insofern jener Körper schon nicht mehr mittelst einer Säure von der Stärke 1.51 erhalten wird. Bei der Reduktion des Dinitrodimethyloxamids wurde übrigens hauptsächlich Dimethyloxamid beobachtet.

1. Amine und Amidosäuren. Durch 18stündige Berührung mit der 10fachen Menge obengenannter Salpetersäure blieben bei gewöhnlicher Temperatur die nachstehend beschriebenen Nitrate unangegriffen: Methylaminnitrat, gut krystallisierbar aus heissem Alkohol, hygroskopisch, bei 99—100° schmelzend; Dimethylaminnitrat, lange Nadeln, hygroskopisch, selbst in kaltem Alkohol leicht löslich, bei 73—74° schmelzend; Trimethylaminnitrat, lange, in kaltem Alkohol schwer lösliche, wenig hygroskopische, bei 153° schmelzende Nadeln; Diäthylaminnitrat, aus Alkohol in hygroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100° anschliessend; Triäthylaminnitrat, hygroskopisch, bei 99—100° schmelzend, dem Ammonnitrat sehr ähnlich; Glycocollnitrat schmilzt bei ca. 145° unter Schäumen; Sarkosinnitrat krystallisiert ziemlich gut aus Wasser, in Alkohol sehr leicht löslich, sehr hygroskopisch, um 70° schmelzend.

2. Acetamid, Diacetamid und ihre Methylderivate. Acetamidnitrat, aus Aether oder Chloroform krystallisierbar und bei 98° schmelzend, zerfällt mit der genannten Salpetersäure nach der Gleichung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO} + \text{HNO}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Acetmethylamidnitrat, bei 58° schmelzend, hygroskopisch und durch Wasser zerlegbar, giebt mit Salpetersäure analog zerfallend fast genau die berechnete Menge Stickoxydul; ausserdem wurde die Bildung von Methylnitrat constatirt. Acetdimethylamid (Dichte 0.9405 bei 20°, Siedepunkt 165.5° bei 754 mm) ergab kein krystallisiertes Nitrat und lieferte durch die Salpetersäure Nitrodimethylamin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NO}_2$ , vom Schmelzpunkt 57°, identisch mit dem aus unsymmetrischem Dimethylharnstoff erhaltenen (vergl. l. c. XVI, 2675). Diacetamid (Schmelzpunkt 82°), welches nur in geringen Mengen nach den verschiedenen Methoden zu erhalten war, entwickelt mit der concentrirten Salpetersäure weniger Stickoxydul, als der Theorie entspricht; Hofmann's Diacetylmethylamid (*diese Berichte* 14, 2731) verhält sich ebenso.

Gabriel.

**Darstellung des Glyoxals** von R. de Forcrand (*Bull. soc. chim.* 41, 240—244. Das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyd nach dem Verfahren von Lubawin (*diese Berichte* VIII, 768) erhaltene Produkt wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft,

mit wenig Wasser aufgenommen, mit Calciumcarbonat gesättigt und vom Calciumoxalat abfiltrirt. Das Filtrat, welches Calciumglyoxalat und -glycolat neben Glyoxal enthält und auf 200 g angewandten Aldehyds 300—400 ccm betragen soll, wird mit einer concentrirten Lösung zweibasischen Bleiacetats (genau 2 Moleküle Bleioxyd auf 1 Molekül Säure enthaltend) in sehr geringem Ueberschuss gefällt und filtrirt; aus dem Filtrat, in welchem nur noch Calciumacetat, Glyoxal und eine Spur Bleiacetat vorhanden ist, scheidet man den Kalk durch die gerade ausreichende Menge Oxalsäure ab, filtrirt und verjagt auf dem Wasserbade die Essigsäure aus dem Filtrate. Das resultirende, völlig farblose, amorphe Glyoxal ist zähflüssig in der Hitze, völlig starr und hart in der Kälte, enthält noch viel Wasser und etwas Essigsäure, ist stark wasserlöslich und zerfliesslich. Erhitzt man es im Wasserstoffstrom mehrere Stunden auf 100° und schliesslich auf 160—180°, so färbt es sich etwas, zeigt die Zusammensetzung:  $C_2H_2O_2$ , enthält aber neben dem Glyoxal viel Glycolid, welches durch Entwässerung der Glycolsäure entstanden ist, die sich zuvor aus Glyoxal und dem vorhandenen Wasser gebildet hatte. Wird das Glyoxal dagegen im Vacuum nicht über 110—120° getrocknet, so bleibt es farblos, enthält weniger Glycolid, aber etwas Wasser, und löst sich sehr langsam in Wasser. Die Ausbeute an Glyoxal beträgt 18 pCt. des Aldehyds, also doppelt so viel, als man nach Lubawin erhält.

Gabriel.

**Die stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure, 3. Abh.,** von H. Ost (*Journ. pr. Chem.* 29, 57—69). Die Fortsetzung der Untersuchung hat zu dem Resultat geführt, dass die stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure als Derivate des Pyridins aufzufassen sind und zwar als Oxypyridine und Oxypyridincarbonsäuren. Der Aethyl-ester der Komenaminsäure (*diese Berichte* XVI, 1373), welche nunmehr als Dioxypticolinsäure erkannt ist, bildet bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid zunächst das beim Erkalten auskrystallisirende, nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 152° schmelzende Monoacetylderivat; bei fortgesetztem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das leicht lösliche und erst nach dem Abdampfen zurückbleibende, bei 38° schmelzende Diacetylderivat. Beim Kochen der Komenaminsäure mit Benzoylchlorid bildet sich der in Chloroform leicht, in Alkohol schwerer lösliche Dibenzoylkomenaminsäureester, Schmelzpunkt 101—102°. Die aus Komensäure und Chlorphosphor dargestellte Dichlorkomensäure,  $C_6H_2Cl_2O_4$ , Schmelzpunkt 217°, und die daneben in geringer Menge entstehende, in den Mutterlaugen bleibende Monochlorkomensäure, Schmelzpunkt 247°, gehen beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) in Komensäure über. Dieselbe krystallisirt in schiefwinkligen, wasserfreien Prismen, ist in

Wasser schwer löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, schmilzt bei 250°, und geht dabei unter Abgabe von Kohlensäure in das neutrale bei 32° schmelzende, bei 210° siedende Pyrokoman über. Das Barytsalz krystallisirt mit 1 und 3 Molekülen Wasser, das Silbersalz wasserfrei. Der Aethylester krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 103° schmelzenden Prismen. Die Komansäure enthält ausser dem Hydroxyl des Carboxyls kein weiteres Hydroxyl. Schon bei gelindem Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak geht die Komansäure glatt in  $\beta$ -Oxypicolinsäure über. Die letztere zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlensäure und Oxypyridin, das hypothetische Pyridon. Oxypyridin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in wasserhaltigen, an der Luft verwitternden, kleinen Körnern vom Schmelzpunkt 148°. Es reagirt neutral, ist geruchlos, bei 100° nicht flüchtig, verbindet sich mit Säuren und mit Platinchlorid. Es ist identisch mit dem von Lieben und Haitinger (*diese Berichte* XVI, 1259) aus Chelidonsäure gewonnenen Oxypyridin. Mit Bromwasser liefert es das von Hofmann (*diese Berichte* XII, 984) aus Piperidin erhaltene Dibromoxypyridin.

Schotten.

**Ueber die Zusammensetzung und die Zersetzungsprodukte der Arabinsäure** von C. O'Sullivan (*Chem. soc.* 1884, I, 41—57). Die Arabinsäure,  $C_{89}H_{142}O_{74}$ , zerfällt beim Kochen mit 4 pCt. Schwefelsäure in Arabinosen und verschiedene Arabinosesäuren, welche sich in ihrer Zusammensetzung durch den Atomcomplex  $C_6H_{10}O_5$  unterscheiden. Die Säure  $C_{23}H_{38}O_{22}$ , welche nach mehrstündigem Kochen in reichlicher Menge entstanden ist, zeigt grosse Beständigkeit, indem sie bei weiterem 4stündigem Kochen kaum verändert wird. Die  $\delta$ -Arabinose, welche neben dieser Säure aus der Säure mit 29 Kohlenstoffatomen entsteht, krystallisirt aus Alkohol in charakteristischen Formen, besitzt ein Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 79 - 81^\circ$ , und eine Reduktionsfähigkeit  $K = 81 - 82$ . — Die  $\gamma$ -Arabinose ist in der alkoholischen Flüssigkeit enthalten, aus welcher das Barytsalz der Säure mit 29 Kohlenstoffatomen ausgefallen ist. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen. Ihr Drehungsvermögen ist  $[\alpha]_D = 91^\circ$ , das Reduktionsvermögen  $K = 99.4 - 100$ . Aus den Mutterlauge der  $\gamma$ -Arabinose lässt sich die  $\beta$ -Arabinose isoliren,  $[\alpha]_D = 111.1^\circ$ ,  $K = 110$ ; sie krystallisirt in monoklinen, nur scheinbar rhombischen Prismen. Eine unreine  $\beta$ -Arabinose mag Scheibler (*diese Berichte* VI, 612) in Händen gehabt haben, als er die Drehung  $[\alpha]_D = 115 - 121^\circ$  fand, und ein ähnliches Präparat Claësson (*diese Berichte* XIV, 1271). Hat man die Arabinsäure nur 15 Minuten mit 4 pCt. Schwefelsäure gekocht, so enthält die Lösung  $\beta$ -Arabinose, welche aus Alkohol zuerst krystallisirt, und in den Mutterlauge eine  $\alpha$ -Arabinose, deren Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 140^\circ$  beträgt. Mit dieser Arabinose, die noch ein-



gehender untersucht werden soll, mögen die Präparate von Scheibler und von Claësson verunreinigt gewesen sein.

Schotten.

**Ueber das Vorkommen von Glutaminsäure in der Melasse** von Edmund O. von Lippmann (*Zeitschr. f. Deutsch. Zuckerind.* 11, 192). Bei einer Darstellung von Glutaminsäure beobachtete Verfasser in der Mutterlauge derselben eine zweite, leichter lösliche Säure,  $C_5H_7NO_3$ , vom Schmelzpunkt  $182^0$ , welche durch fraktionirte Fällungen mit Bleiessig, Darstellung von Barytsalzen und Umkrystallisiren gereinigt wurde; selbige ist offenbar identisch mit Schützenberger's Glutaminsäure (*Ann. chim. phys.* V, 16, 289), welche andererseits mit Haitinger's Pyroglutaminsäure (*diese Berichte* XV, 1343) identisch sein dürfte; letztere entwickelt beim Erhitzen Pyrrol, was Verfasser auch bei der beschriebenen Säure beobachtete.

Gabriel.

**Ueber das Vorkommen des Phenols in Stamm, Blättern und Zapfen von *Pinus sylvestris*** von A. B. Griffith (*Chem. news* 49, 95—96). Das Phenol wurde durch Digestion mit  $80^0$  warmem Wasser den genannten Pflanzentheilen entzogen und mit den üblichen Reagentien nachgewiesen und bestimmt: ältere Theile des Stammes enthielten etwa 0.1221, jüngere 0.0654, die Blätter je nach dem Alter 0.0936—0.0315, die Zapfen 0.0773—0.0293 pCt. Da Steinkohle bei der Destillation Phenol liefert und Petroleum Phenol enthält, scheinen nach des Verfassers Ansicht Coniferen bei der Bildung dieser Fossilien betheilig gewesen zu sein.

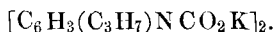
Gabriel.

**Das Amygdalin und die Keimung** von A. Jorisson (*Bull. Acad. Roy. Belg.* [3] 6, 718—722; vgl. *diese Berichte* XVI, 2683). Nicht nur im Leinsamen (l. c.) sondern auch in den krautigen Stengeln von *Linum usitatissimum* und *Linum perenne* findet sich in der Blüthezeit Amygdalin. Wenn man nämlich den Saft genannter Pflanzentheile einige Minuten nach dem Abpressen destillirt, so erhält man merkliche Mengen Blausäure. Um festzustellen, ob das Amygdalin während der Keimung des Leinsamens ab- oder zunimmt, digerirte man das Mehl sowohl ungekeimten wie gekeimten Leinsamens mit Wasser bei  $25^0$ ; 25 g des ersteren gaben darnach bei der Destillation etwa 2 mg Blausäure, während aus gleichviel der gekeimten Substanz mehr als doppelt soviel Säure entstand. Die Blausäure bildet sich während der Maceration des Mehls der gekeimten Leinsamen wahrscheinlich unter dem Einfluss des Emulsins.

Gabriel.

**Ueber die Azocuminsäure und deren Derivate** von P. Alexejew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (I), 158). Zur Darstellung dieser Säure wurde Cuminsäure in einer grossen Menge abgekühlter

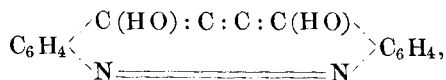
Salpetersäure (1.48) gelöst, die hierbei entstehende Nitrocuminsäure, vom Schmelzpunkt 156—157°, aus Aether umkrystallisirt und dann die alkalische Lösung der letzteren bis zu beginnender Ausscheidung von Wasserstoff mit Natriumamalgam behandelt. Beim Ansäuern der so erhaltenen rothen Flüssigkeit fiel die Azocuminsäure als flockiger, hellrother Niederschlag aus, der entweder aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt oder erst in den Methylester übergeführt wurde. Die Reinigung gelingt auf letzterem Wege, d. h. durch Zersetzen des Esters, besser. Die Azocuminsäure,  $[C_6H_3(C_3H_7)NCO_2]_2$ , krystallisirt in grossen, rubinrothen Krystallen des monoklinen Systems, der Schmelzpunkt ist 280°, das specifische Gewicht = 1.24. Eine Lösung in absolutem Alkohol enthält in 100 ccm bei 16—17° 0.36 g der Säure und 0.30 g, wenn das Lösungsmittel Aether ist. In Wasser und Petroleumäther ist die Säure unlöslich, wenig löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig. Aus einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure kann die Azocuminsäure allem Anscheine nach durch Wasser wieder unverändert ausgeschieden werden. Beim Erwärmen der Azocuminsäure mit Lösungen der kohlen-sauren Alkalien entweicht Kohlensäure und es entstehen die Alkalisalze der Cuminsäure, die ihrerseits wieder beim Durchleiten von Kohlensäure die freie Cuminsäure ausscheiden. Das Kaliumsalz hat die Zusammensetzung



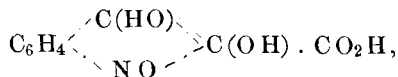
Weiterhin werden dann die Salze des Mg, Ca, Ba, Pb und Ag und drei Ester der Azocuminsäure beschrieben. Die langen, prismatischen Krystalle des Aethylesters schmelzen bei 104—108° und die schönen, orangefarbig-nadeln des Methylesters,  $[C_6H_3(C_3H_7)NCO_2CH_3]_2$ , bei 166°. Erhalten wurden diese Ester durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine concentrirte Lösung der Azocuminsäure in dem entsprechenden Alkohole.

Jawein.

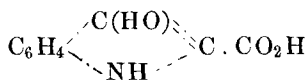
**Ueber die Struktur des Indigoblaus** von P. Alexejew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 [1], 147). Verfasser nimmt für das Indigoblau folgende Strukturformel an:



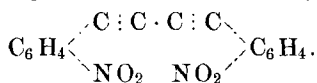
die, seiner Ansicht nach, sowohl die Entstehung desselben aus der Nitrophenylpropionsäure, als auch aus dem Dinitrodiphenyldiacetylen und endlich auch die Gewinnung aus dem Isatinchlorid erklärt. Aus der Nitrophenylpropionsäure entsteht nämlich zuerst das Hydrat der Isatogensäure:



das bei der Reduktion Indoxylsäure



giebt, die dann, analog dem Indoxyl, bei der Einwirkung starker Oxydationsmittel in das Indigoblau übergeht. Auf ähnliche Weise erklärt sich die Bildung aus dem Dinitrodiphenylacetylen:



Jawein.

**Narcotin und seine Derivate** von D. B. Dott (*Pharm. Journ. Trans.* 14 [1883], 641—642). Verfasser giebt eine Uebersicht über die wichtigsten Narcotinderivate.

Gabriel.

**Ueber den Samen der *Bassia longifolia* Linn. und das in demselben enthaltene Fett** von E. Valenta (*Dingl.* 251, 461—465). Die Sheabutter, welche zur Kerzenfabrikation, und die Mahwabutter (Illipeöl, Bassiaöl, Mola, Madhuka), welche zur Seifenbereitung verwendet wird, stammen aus *Bassia*-Arten Ostindiens und des nördlichen tropischen Afrikas. Die Hauptmasse des letzteren wird aus *Bassia longifolia* gewonnen. Die Samen dieser Pflanze sind 1—2 cm lang, von glänzendbrauner Samenhülle bedeckt, von cacaoähnlichem Geruch und bitterem, aromatischem Geschmack. Der Umstand, dass das Fett von sehr dünnen Zellwänden eingeschlossen ist, erklärt die grosse Ausbeute an Fett, welche nach dem primitiven Verfahren der Fettgewinnung aus dieser Pflanze (Behandlung mit kochendem Wasser oder Pressung) erhalten wird. Die Analyse der bei 100° getrockneter Substanz ergab: Fett (Petroleumätherauszug) 51.14, in absolutem Alkohol löslich 7.83, Gerbstoff 2.12, wasserlöslicher Bitterstoff 0.6, Stärke 0.07, Pflanzenschleim 1.65, wasserlösliche Eiweisssubstanzen 3.60, wasserlösliche Extractivstoffe 15.59, unlösliche Proteinate 4.4, Gesamttasche 2.71, Rohfaser und Verlust 10.29; Summa 100. Aschengehalt des wasserlöslichen Theiles 0.95, Gesamtproteinsubstanz 8.00. Das mit Petroläther (Sdp. 40—45°) extrahirte Fett schmilzt bei 23.5°, erstarrt zwischen 17.5—18.5°, hat die Dichte 0.9175 bei 15°, enthält viel freie Fettsäuren und verhältnissmässig wenig Glycerin, bedarf auf 1 Theil 0.1923 Theile Kaliumhydrat zur Verseifung. Das aus der Seife abscheidbare Säuregemenge ist weiss, leicht alkohollöslich, schmilzt bei 39.5° und besteht aus 63.49 pCt. Oelsäure und 36.51 pCt. fester Fettsäure, welche bei 62° schmilzt und Palmitinsäure zu sein scheint. — Der Samen enthält über 3 pCt. Saponin. — Die Asche, welche als Düngemittel empfohlen wird, enthält: Kieselsäure und in Salpetersäure unlösliches 10.67 pCt., Phosphorsäure 15.47 pCt., Schwefelsäure 6.81 pCt., Kohlensäure

7.46 pCt., Eisenoxyd und Thonerde 2.01 pCt., Kalk 0.64 pCt., Kali und Natron 56.68 pCt.

Gabriel.

**Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften einer krystallinischen Substanz aus Jambosawurzel** von A. W. Gerrard (*Pharm. Journ. Trans.* 14, 717—718). Die Rinde der wahrscheinlich von *Myrtus Jambosa* L. (*Jambosa vulgaris* DC), resp. *Myrtus Jambosa Malacensis* Spr., herrührenden Wurzel wurde gepulvert und mit Aether extrahirt; der Auszug hinterliess Krystallbüschel, welche nochmals aus Aether umkrystallisirt, völlig farblos wurden, bei 77° schmolzen, bei 60° erstarrten, geschmacklos waren, sich in Alkohol, Chloroform und heissem Petroläther lösten, mit concentrirter Schwefelsäure erst hellgrün, dann röthlichbraun wurden, die Formel  $C_{10}H_{15}NO_3$  aufwiesen und Jambosin genannt wurden.

Gabriel.

**Ueber die Constitution des Chlorophylls** von Edward Schunck (*Chem. news* 49, 2—3). Es giebt drei Arten von Farbstoffen. Die erste findet sich im freien Zustand und fertig gebildet im Organismus vor, z. B. Curcuma und Safflor; die zweite entsteht aus farblosen Chromogenen durch vereinte Wirkung von Sauerstoff und Alkali z. B. der Blauholz- und Orseillefarbstoff; die dritte besteht aus Glycosiden, welche von Alkali kaum angegriffen, von Säuren oder Fermenten in eine Glucoseart und Farbstoff zerfallen z. B. Krapp. Zur letzteren Klasse scheint dem Verhalten gegen Säure und Alkali zufolge das Chlorophyll zu gehören; ob bei der Spaltung desselben Glucose auftritt, prüfte Verfasser folgendermassen. Zur Herstellung eines glucosefreien Chlorophylls wurde der alkoholische, filtrirte Extract aus Blättern mit dem gleichen Volumen Aether und dem doppelten Volumen Wasser versetzt und durchgeschüttelt, darnach die obere, ätherische, das Chlorophyll enthaltende Schicht abgehoben und so oft mit neuem Wasser geschüttelt, als sich in letzterem noch Glucose nachweisen liess. Verdunstet man den Aether, so hinterbleibt eine wasserunlösliche, hellgrüne Masse, welche in verdünntem Alkohol gelöst und mit Fehling'scher Lösung gekocht kein Kupferoxydul abscheidet: wenn man die Substanz jedoch in kalter Schwefelsäure löst oder in alkoholischer Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure kocht, so zeigt sich die Glucosereaktion. Der endgültige Beweis, dass Chlorophyll ein Glycosid ist, ist indess nicht erbracht, da die untersuchte grüne Masse aus einem Gemisch besteht (vergl. das folgende Referat).

Gabriel.

**Einige Bemerkungen über das Chlorophyll** von Robert Sachsse (*Chem. Centralbl.* 1884, 115). Aus Anlass der vorstehend mitgetheilten Arbeit von Schunck erinnert Verfasser daran, dass auch er früher (*diese Berichte* XIV, 1117) eine glycosidartige Substanz des Chlorophylls beschrieben hat: man erhält sie schliesslich als amorphe, syrupsöse Masse, deren Analysen am besten zur Formel  $C_{36}H_{80}O_{30}$

stimmen, und welche rechts dreht und alkalische Kupferlösung erst nach kurzer Behandlung mit Salzsäure reducirt. Verfasser konnte dieselbe Substanz nicht in allen Fällen finden, auch wenn dieselbe Pflanze zur Untersuchung gezogen wurde.

Gabriel.

**Ueber einen neuen Farbstoff aus Chlorophyll** von Robert Sachsse (*Chem. Centralbl.* 1884, 113—115). Verfasser nennt die von ihm früher (*diese Berichte* XIV, 1117) aus dem Chlorophyll dargestellten drei Farbstoffe wegen ihrer braungelbgrünen Färbung Phaeochlorophylle, und zwar wird der in Alkohol fast unlösliche mit  $\alpha$ , der in Alkohol schwerlösliche mit  $\beta$ , der in Alkohol leicht lösliche mit  $\gamma$ -Phaeochlorophyll bezeichnet: ob letzteres in der That ein chemisches Individuum ist, muss noch dahingestellt bleiben. Die  $\beta$ -Modification ist, wenn trocken, fast schwarz, nicht in Wasser, aber in Benzol, Alkalien und Ammoniak löslich, besitzt die Formel  $C_{27}H_{33}N_3O_4$  und geht durch 8stündige Digestion mit Barytwasser oder durch Natronschmelze unter Kohlensäureabgabe in einen dunkelrothbraunen Farbstoff  $C_{26}H_{33}N_3O_2$  über; mit Alkohol giebt Letzterer eine dunkelrothe Lösung, welche auf Zusatz von Schwefelsäure hellrothviolett und darnach durch Alkali gelb resp. in concentrirterer Lösung roth wird. Mit Natron destillirt liefert der Farbstoff neben Ammoniak ein dunkelrothes, krystallinisches Destillat.

Gabriel.

**Zur Frage über die Darstellung reinen Albumins** von W. Michailow (*Journ. d. russ.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 175). Verfasser schlägt zu diesem Zwecke folgendes Verfahren vor, das einfacher ist und auch schneller zum Ziele führt, als die neueste Methode von Hammersten und Starke. Wenn man zu Eiweiss, das durch dichtes Mousselin durchfiltrirt worden war, die 3fache Menge einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat giesst und dann noch soviel von diesem feingepulverten Salze zusetzt, bis es sich noch löst, so erhält man im Niederschlage alle Globuline, Globuline und Albumin, während die Lösung vollkommen vom Eiweiss befreit wird. Der Niederschlag wird mit derselben gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat gewaschen und dann der Dialyse unterworfen. Hierbei schlägt das den Ueberschuss schwefelsauren Salzes und die Alkalien des Eiweissniederschlages verdrängende Wasser die Globuline und Globuline vollständig nieder, wogegen alles Albumin in der Lösung bleibt. Man erhält daher aus dem Dialysator nach dem Abfiltriren eine Lösung von Albumin, die aber noch sauer reagirt und mit Chlorbarium eine Trübung gibt. Wird nun dieselbe zuerst mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man dann, nach nochmaligem Dialysiren, eine vollkommen reine, wässrige Lösung von Albumin, die beim Kochen nicht mehr gerinnt. Durch das schwefelsaure Ammonium werden alle Eiweissstoffe aus ihren Lösungen vollständig ausgefällt.

Jawein.