

$\text{Bi}_4\text{O}_9$ , durch verdünnte Salpetersäure in gelbbraunes  $\text{Bi}_4\text{O}_8$  übergeführt. Bei Anwendung sehr concentrirter Kalilauge wird durch die Behandlung mit Chlor nicht sämtliches Wismuthhydrat bis zur Wismuthsäurestufe oxydirt.

Die Angabe von Bödicker endlich (*Ann.* 123, 61), dass auf Zusatz von Wismuthnitrat zu einer concentrirten Lösung von Cyankalium Wismuthsäure der Zusammensetzung  $\text{H}_4\text{Bi}_2\text{O}_7$  entstehe, ist völlig unrichtig. Reines Cyankalium erzeugt lediglich gewöhnliches Wismuthhydrat, nur bei Anwendung von Cyankalium, welches Rhodankalium enthält, entsteht ein braunschwarzer Niederschlag, der Bismuthdisulfid,  $\text{Bi}_2\text{S}_2$ , ist.

Pinner.

## Organische Chemie.

Ueber die Spaltung der durch Ausgleich optisch inaktiven Verbindungen von E. Jungfleisch (*Bull. soc. chim.* 41, 222—226). Das rechts- und das linksweinsaure Natrium-Ammonium besitzen die ungleiche Löslichkeit, wenigstens wenn man die letztere nicht auf reines Wasser, sondern auf die Lösung der beiden Salze bezieht, in welcher sich die Scheidung beider vollzieht. Bringt man nämlich in eine solche Lösung gleichzeitig einen Krystall des rechtsweinsauren und einen des linksweinsauren Salzes in gewisser Entfernung von einander, so wachsen beide, und zwar anfänglich der erstere stärker als der letztere, während später das umgekehrte der Fall ist; so wogen (um eines der Beispiele anzuführen) bei Anwendung von 1545 g Paraweinsäure die ersten Anschüsse der linksdrehenden Modifikation 557, die der rechtsdrehenden 585 g, während die letzten Anschüsse das Gewicht 533 resp. 569 g aufwiesen. Die Löslichkeit des rechtsweinsauren Salzes ist demnach in der ersten Phase geringer, in der zweiten grösser als die des anderen. Die Ansicht des Verfassers wird ferner durch folgenden Versuch gestützt: Dampft man eine Lösung von traubensaurem Natrium-Ammoniak soweit ein, dass sich beim Erkalten etwa die Hälfte des Salzes abscheidet, so zeigt die Mutterlauge eine ziemlich schwache Linksdrehung, die indess nach Zusatz von Borsäure sehr leicht wahrzunehmen ist. Verfasser erinnert an seine gemeinsam mit Berthelot (*diese Berichte* VII, 481) ausgeführten Versuche, denen zufolge in einer Lösung gleichzeitig die rechtsdrehende, die linksdrehende und die ungespaltene (durch Ausgleich inaktive) Verbindung enthalten ist: wenn nun die ungespaltene Verbindung am schwersten löslich ist, so wird sie sich zuerst ausscheiden und zwar

ausschliesslich, weil immer neue Mengen durch Vereinigung der Componenten entstehen, da die Tendenz, das Gleichgewicht des Systems zu erhalten, obwaltet. — Das paraweinsaure Kalium-Natrium gab bei der Spaltung ähnliche, noch entschiedenere Resultate als das Ammoniumnatriumsalz; doch zieht Verfasser daraus keine Schlüsse, weil in einem Krystall des gespaltenen Salzes beide Modifikationen vorkommen. Die Spaltung des paraweinsauren (Pasteur) und des paraphenylglycolsäuren (Lewkowitsch) Cinchonins erklärt sich aus der verschiedenen Löslichkeit der beiden optischen Modifikationen. Aus einer heissen, concentrirten Paracamphorsäurelösung schiessen zwischen  $80-40^{\circ}$  sehr deutlich linksdrehende Krystalle, dagegen zwischen  $40^{\circ}$  und gewöhnlicher Temperatur rechtsdrehende Krystalle an, deren Drehungsvermögen durch geeignete Fraktionirung noch wächst; andererseits regenerirt sich Paracamphorsäure, wenn die nicht fraktionirten Krystalle mit der Mutterlauge in Berührung bleiben: bei Anwendung verdünnter Essigsäure statt Wassers tritt die verschiedene Löslichkeit der beiden Modifikationen noch schärfer hervor.

Gabriel.

**Ueber die Synthese der mit molekularem Drehungsvermögen begabten Verbindungen** von E. Jungfleisch (*Bull. soc. chim.* 41, 226—233). Verfasser constatirt im Gegensatz zu Pasteur, dass die Synthese optisch aktiver Substanzen gelungen sei; allerdings treten dabei die rechts- und die linksdrehende Modifikation gleichzeitig auf, während es sich für Pasteur um direkte Darstellung eines einzigen aktiven Körpers, ohne dass die durch Ausgleich inaktive Verbindung als Zwischenprodukt aufträte, handelt.

Gabriel.

**Ueber asymmetrisches Chlorjod- und Bromjodäthylen** von L. Henry (*Compt. rend.* 98, 741). Verfasser hat vor Kurzem die Darstellung der beiden Verbindungen  $\text{CH}_2 \cdot \text{CClJ}$  und  $\text{CH}_2 \cdot \text{CBrJ}$  aus dem Additionsprodukt von Chlorjod zu Chloräthylen bezw. Bromäthylen mittelst alkoholischer Kalilauge beschrieben. Beide sind farblose Flüssigkeiten, färben sich aber am Licht schnell violett. Im Gegensatz zum Chlorbromäthylen,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CClBr}$ , welches sich sehr leicht polymerisirt, halten sich beide bei der Aufbewahrung, ohne Polymerisation zu erleiden. Das Chlorjodäthylen kocht bei  $100-101^{\circ}$  (Barom. = 759 mm) und hat die Dichte 2.1431 bei  $0^{\circ}$ . In frischem Zustande besitzt es schwachen, ätherischen Geruch, nimmt aber allmählich durch Sauerstoffabsorption den penetranten Geruch von Säurechloriden an. Das Bromjodäthylen  $\text{CH}_2 \cdot \text{CBrJ}$  kocht bei  $128-130^{\circ}$  (Barom. = 764 mm) und hat die Dichte 2.5651 bei  $0^{\circ}$ . Es scheint den Sauerstoff weniger leicht zu absorbiren, wie die vorhergehende Verbindung.

Verfasser stellt alle dihalogenisirten Aethylene zusammen und constatirt, dass die symmetrisch substituirtten Verbindungen stets um

19—20° höher sieden als ihre Isomeren und dass sie im Allgemeinen ein höheres spezifisches Gewicht besitzen.

	Siedepunkt	Dichte
CHCl . CHCl . . . .	55°	—
CHCl . CHBr . . . .	81—82°	—
CHCl . CHJ . . . .	119°	2.23 (0°)
CHBr . CHBr . . . .	110°	—
CHBr . CHJ . . . .	150°	2.75 (0°)
CHJ . CHJ . . . .	190°	3.303 (21°)
CH <sub>2</sub> . CCl <sub>2</sub> . . . .	35°	—
CH <sub>2</sub> . CClBr . . . .	63°	—
CH <sub>2</sub> . CClJ . . . .	100—101°	2.14 (0°)
CH <sub>3</sub> . CBr <sub>2</sub> . . . .	90—91°	—
CH <sub>2</sub> . CBrJ . . . .	128—130°	2.56 (0°)
CH <sub>2</sub> . CJ <sub>2</sub> . . . .	—	2.942 (21°)

Pinner.

**Ueber die Addition von Chlorjod zu Monochloräthylen** von L. Henry (*Compt. rend.* 98, 518). In der Erwartung, dass das Chlorjod ClJ zum Chloräthylen CH<sub>2</sub> . CHCl in der Weise sich hinzuaddiren würde, dass die Verbindung CH<sub>2</sub>Cl . CHClJ entstehen würde, hat Verfasser das Additionsprodukt dargestellt und durch alkoholische Kalilauge zersetzt. Das Additionsprodukt selbst ist eine farblose, schnell am Licht sich färbende, schwach ätherisch riechende, süß und scharf schmeckende, bei 171—172° siedende Flüssigkeit von der Dichte 2.2187 bei 0°. Gleichwohl ist dasselbe keine einheitliche Substanz, denn mit alkoholischer Kalilauge liefert es ein Gemisch von etwa 4 Theilen Jodkalium und 1 Theil Chlorkalium, ebenso giebt es mit Natriumalkoholat zersetzt ein Gemisch von 4 Theilen Jodnatrium und 1 Theil Chlornatrium. Durch Wasserzusatz erhält man aus dem Filtrat ein Oel, welches zum grösseren Theil bei 35—37° siedend das unsymmetrische Dichloräthylen CH<sub>2</sub> . CCl<sub>2</sub>, zum kleineren Theil bei 101—102° siedend das unsymmetrische Chlorjodäthylen CH<sub>2</sub> . CClJ ist. Es findet demnach die Addition von Chlorjod zwar zum grösseren Theil, aber doch nicht ausschliesslich in dem oben erwähnten Sinne statt.

Pinner.

**Ueber die Addition von Chlorjod zu Monobromäthylen** von L. Henry (*Compt. rend.* 98, 680). Verfasser hat die von Maxwell Simpson zuerst dargestellte Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ClBrJ näher untersucht, um festzustellen, in welcher Weise sich das Chlorjod ClJ zu Bromäthylen CHBr . CH<sub>2</sub> hinzuaddirt. Die Vereinigung beider erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur langsam und ist bei häufigem Schütteln des Bromäthylens mit der wässrigen Lösung des Chlorjods erst nach

mehreren Tagen beendet. Das Chlorbromjodäthan siedet unter theilweiser Zersetzung bei 193—195°, hat bei 0° die Dichte 2.53, färbt sich schnell am Licht und besitzt angenehmen, etwas stechenden Geruch und süßen, brennenden Geschmack. Mit alkoholischer Kalilauge zersetzt liefert es ein Gemisch von 3 KCl und 1 KJ bei 63° siedendes asymmetrisches Chlorbromäthylen  $\text{CH}_2 \cdot \text{CClBr}$  in untergeordneter Menge neben dem als Hauptprodukt entstehenden asymmetrischen Chlorjodäthylen  $\text{CH}_2 \cdot \text{CClJ}$ .

Es findet demnach die Vereinigung von ClJ zu  $\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr}$  in der Weise statt, dass je 3 Moleküle  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBrJ}$  auf je 1 Molekül  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CHClBr}$  sich bildet. Bei der Vereinigung von Chlorjod und Chloräthylen entsteht, wie Verfasser früher gezeigt hat, auf je 4 Moleküle  $\text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$  je 1 Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHClJ}$ .

Pinner.

**Ueber Aethyl- und Methylacetylcyanessigäther** von A. Held (*Compt. rend.* 98, 522). Durch Einwirkung von Chlore cyan auf Natriumäthylacetessigäther wurde Aethylacetylcyanessigäther  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CN} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  dargestellt und nach der Abscheidung durch Wasserzusatz zum Reaktionsprodukt und Fraktioniren im Vacuum als eine unter dem Druck von 15—20 mm bei 105—110° siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von der Dichte 0.976 bei 20° erhalten, die bei der Zersetzung mit Kalilauge Essigsäure, Butter säure, Kohlensäure u. s. w. lieferte. Der in gleicher Weise dargestellte Methylacetylcyanessigäther siedet unter 15—20 mm Druck bei 90—95° und hat die Dichte 0.996 bei 20°.

Pinner.

**Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde** von Wilh. Fosseck (*Monatsh. für Chem.* 5, 121). Durch Zusatz von Phosphor trichlorid zu Aldehyden und Zersetzen der Reaktionsprodukte mit Wasser erhält man phosphorhaltige, krystallisirende Säuren. Der Iso butyraldehyd liefert hierbei die Säure  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{PO}_4$ , welche bei 168° bis 169° schmilzt und deren Baryumsalz  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{PO}_4)_2\text{Ba}$  zusammen gesetzt ist. Aus Isovaleraldehyd entsteht die bei 183—184° schmel zende Säure  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{PO}_4$ . Propionaldehyd liefert eine bei 158—160° schmelzende Säure.

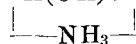
Pinner.

**Ueber eine neue Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen** von R. Engel (*Compt. rend.* 98, 574). Durch andauerndes Erhitzen von milchsaurem Ammonium in einem langsamen Ammoniakgasstrom auf 95—105° (bei 125° entsteht Lactamid) erhält man einen farblosen, bei 200° sich völlig zersetzenden Syrup, der durch Wasser sofort in Ammoniumlactat übergeht, aber die Zusammensetzung des Lactamids und des Alanins besitzt. Verfasser schreibt der Verbindung die Constitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}$  zu und bezeichnet sie als Lactamin.



Pinner.

**Bemerkungen über die Formel einiger Ammoniaksalze** von R. Engel (*Compt. rend.* 98, 628). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass das Ammoniaksalz der Glyoxylsäure das einzige wasserfreie Salz dieser Säure ist und hält deshalb dafür, dass die Glyoxylsäure  $\text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und das sog. Ammoniaksalz  $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2$  zu



schreiben sei. In analoger Weise sei die Mesoxalsäure und deren Ammoniaksalz zu schreiben. Vergleiche übrigens vorhergehendes Referat.

Pinner

**Synthese zweiwerthiger Alkohole durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gemenge von Aldehyden** von Wilh. Fosseck (*Monatsh. f. Chem.* 5, 119). In einer vorläufigen Notiz theilt Verf. mit, dass es ihm gelungen sei, durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge oder Natriumamalgam auf ein äquimolekulares Gemenge von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd das Methylisopropyläthylenglycol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , eine bei  $0^\circ$  erstarrende, bei  $204\text{--}208^\circ$  siedende Flüssigkeit, ferner auf Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd das Isobutylisopropyläthylenglycol,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , welches in langen, bei  $80\text{--}81^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, endlich auf Benzaldehyd und Isobutyraldehyd das Phenylisopropyläthylenglycol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , als eine bei  $81\text{--}82^\circ$  schmelzende Krystallmasse zu gewinnen.

Pinner.

**Neue Zersetzung des carbaminsauren Aethyls** von G. Arth (*Compt. rend.* 98, 521). Verfasser hat gefunden, dass die von Haller gefundene Zersetzung des Borneolurethans durch alkoholische Kalilauge in Kaliumcyanat, Borneol und Wasser eine allgemeine Reaktion der Urethane darstellt. Auch Aethylurethan zerfällt beim Kochen mit der aequivalenten Menge alkoholischer Kalilauge in Kaliumcyanat, Alkohol und Wasser.

Pinner.

**Gehaltsbestimmung reiner wässriger Glycerinlösungen mittelst ihrer Brechungsexponenten** von F. Strohmer (*Monatsh. für Chem.* 5, 55—62). Verfasser hat mit Hilfe des Abbé'schen Refraktometers, mit welchem man das Brechungsvermögen von Flüssigkeiten in sehr kurzer Zeit und mit grosser Schärfe bestimmen kann, den Brechungsexponenten reiner Glycerinlösungen verschiedener Concentration festgestellt und nebst den betreffenden specifischen Gewichten in folgender Tabelle niedergelegt:

Gew. Procente	Spec. Gewicht bei 17.5 <sup>o</sup>	Brechungs- exp. $n_D$ bei 17.5 <sup>o</sup>	Gew. Procente	Spec. Gewicht bei 17.5 <sup>o</sup>	Brechungs- exp. $n_D$ bei 17.5 <sup>o</sup>
100	1.262	1.4727	74	1.193	1.4336
99	1.259	1.4710	73	1.190	1.4319
98	1.257	1.4698	72	1.188	1.4308
97	1.254	1.4681	71	1.185	1.4291
96	1.252	1.4670	70	1.182	1.4274
95	1.249	1.4653	69	1.179	1.4257
94	1.246	1.4636	68	1.176	1.4240
93	1.244	1.4625	67	1.173	1.4223
92	1.241	1.4608	66	1.170	1.4206
91	1.239	1.4596	65	1.167	1.4189
90	1.236	1.4579	64	1.163	1.4167
89	1.233	1.4563	63	1.160	1.4150
88	1.231	1.4551	62	1.157	1.4133
87	1.228	1.4534	61	1.154	1.4116
86	1.226	1.4523	60	1.151	1.4099
85	1.223	1.4506	59	1.149	1.4087
84	1.220	1.4489	58	1.146	1.4070
83	1.218	1.4478	57	1.144	1.4059
82	1.215	1.4461	56	1.142	1.4048
81	1.213	1.4449	55	1.140	1.4036
80	1.210	1.4432	54	1.137	1.4019
79	1.207	1.4415	53	1.135	1.4008
78	1.204	1.4398	52	1.133	1.3997
77	1.202	1.4387	51	1.130	1.3980
76	1.199	1.4370	50	1.128	1.3969
75	1.196	1.4353			

Pinner.

**Einwirkung einer Lösung der Cellulose in Schweizer'scher Flüssigkeit auf polarisirtes Licht** von A. Levallois (*Compt. rend.* 98, 732). Verfasser hat das Drehungsvermögen verschiedener Cellulosearten (Baumwolle, Leinen, Hampf, Filtrirpapier, Tunicin) in Kupferoxyd-Ammoniaklösung untersucht und gefunden, dass die Cellulose linksdrehend ist, dass aber die Stärke der Lösung grossen Einfluss auf das Drehungsvermögen ausübt.

Pinner.

**Ueber die Zusammensetzung und Wirkungsweise des Türkisch-rothöles** von A. Müller-Jacobs (*Dingl. polyt. Journ.* 251,

499—506, 547—552). Als Resultat dieser Untersuchungen ergibt sich, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Triglyceride unter Bedingungen, wie sie im Grossen bei der Türkisch-Rothöl-Bereitung innegehalten werden (Abkühlung und Vermeidung der Entwicklung von Schwefeldioxyd), ein Theil des Oels in Glycerin und Sulfosäure verwandelt wird. Der unangegriffene Antheil nebst den durch Zersetzung entstandenen Oxysäuren werden durch die Sulfooleinsäure in Lösung erhalten; die Menge der letzteren wechselt mit der Reaktionstemperatur und der Zeit, während welcher das nicht neutralisirte Gemisch sich selbst überlassen bleibt, und kann auf Null sinken. Die Einwirkung geht aber auch nie weiter als bis zur Bildung vollkommen gesättigter Lösungen.

Verfasser bestreitet, dass die in Wasser lösliche Verbindung, wie Liechti und Suida (*diese Berichte* XVI, 2453) annehmen, eine Glycerinverbindung und zwar Monoxyoleinsäure-Glycerin-Schwefelsäure-Ester,  $C_{18}H_{33}O_3 \cdot SO_4 \cdot C_3H_5 \cdot OH \cdot C_{18}H_{33}O_3 \cdot C_3H_5OH$  [=  $C_{42}H_{78}O_{12}S$  =  $2(C_{18}H_{33}O)_3C_3H_5O_3 + 7H_2SO_4 - 4H_2O - 4C_{18}H_{34}O_3 - 6SO_2$ ] sei; es werde vielmehr bei der Fabrikation des Rothöles die Entwicklung von Schwefeldioxyd vermieden, ferner finde sich in der Unterlage Glycerin (s. o.), und endlich entstehe derselbe wasserlösliche Stoff aus reiner Oelsäure und Schwefelsäure. Verfasser verwirft daher die Theorie von der Wirkung des Türkischrothöles, welche sich auf den Zerfalls des Aethers stützt, und kommt vielmehr zu folgenden Schlüssen: 1) Das Rothöl ist eine gesättigte Lösung von unverändertem Oel sowie von Zersetzungsprodukten der Sulfoleinsäure in den Alkalisalzen dieser oder einer analogen (z. B. Sulforicinöl-) Säure zu betrachten und wirkt als Beize, indem es das Oel in vertheiltester Form an die Faser abgibt; die sulfoleinsäuren Salze werden entweder durch Waschen entfernt, oder dienen vernöge der Eigenschaft der Sulfoleinsäure, mit Thonerde unlösliche Salze zu bilden, gleichzeitig zur Fixation derselben. 2) Die bessere Wirkung des Ricinusölmordants beruht auf der grösseren Menge des in der Sulfosäure gelösten Oeles.

Gabriel.

**Notiz über das Furfurol** von Antony Guyard (*Bull. soc. chim.* 41, 289—291). Furfurol entsteht allemal, wenn man auf eine wesentlich aus Kohlenhydraten bestehende Substanz (Stärke, Glukose, Hut-zucker, Sägespäne, Filtrirpapier, Gummi arabicum) ein nicht abgekühltes Gemisch gleicher Volume von Wasser und von Schwefelsäuremonohydrat giesst. In den aufsteigenden Dämpfen kam die Menge des Furfurols vergleichsweise geschätzt werden durch Intensität der Rothfärbung, welche es auf einem mit Anilinetacetat getränkten Papierstreifen hervorruft. Fast reine Cellulose giebt am wenigsten Furfurol,

also scheint noch ein zweiter Körper zu seiner Bildung nöthig. Aus dem Holzessig lässt sich die relativ beträchtliche Menge Furfurol gewinnen, wenn man die Flüssigkeit (1 L) mit Benzol (20—25 cc) einige Minuten heftig schüttelt, das Benzol abhebt und abdestillirt; aus der wässerigen Schicht erhält man durch einmalige Destillation einen gut schmeckenden Essig.

Gabriel.

**Einwirkung von Bromäthylen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid** von Harriot und Guilbert (*Compt. rend.* 98, 525). Vor Kurzem haben Angelbis und Anschütz (*diese Berichte* XVII, 167) durch Einwirkung von Vinylbromid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium Aethylbenzol, Diphenylmethan und Anthracenhydrür erhalten. Diese Reaktion verläuft jedoch, wie Verfasser gefunden haben, in ganz anderer Weise, wenn man stärkere Erwärmung vermeidend Aluminiumchlorid (20 g) in kleinen Antheilen zu einem Gemisch von Vinylbromid (500 g) und Benzol (230 g) hinzufügt. Es entwickelt sich hierbei gar kein Gas (HBr) und das mit Eiswasser gewaschene Produkt lässt unter vermindertem Druck (30 mm) zwei Flüssigkeiten überdestilliren, von denen die eine, bei 145—150° übergehend, Bromäthylbenzol,  $C_6H_5 \cdot C_2H_4Br$ , die andere, auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung bei 200—230° siedend, Dibromäthylbenzol,  $C_6H_4 \cdot (C_2H_4Br)_2$ , ist. Ausserdem entstehen noch höher siedende, bromreichere Produkte.

Pinner.

**Einwirkung gechlorter Aldehyde auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium** von Alph. Combes (*Compt. rend.* 98, 678). Setzt man Chloraluminium in kleinen Portionen zu einer Mischung von Chloral und stark überschüssigem Benzol, so findet lebhaftere Reaktion statt und es entsteht, wenn man zur Beendigung der Reaktion auf 70° erwärmt, eine im Vacuum unzersetzt destillirende Verbindung,  $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CHO + HCl$ , welche unter dem Druck von 5 mm bei 180° siedet, unter gewöhnlichem Luftdruck Salzsäure abspaltet und durch Kalilauge in der Kälte leicht in die salzsäurefreie Verbindung  $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CHO$  übergeführt werden kann. Bei der Oxydation liefert der Aldehyd die Phenylchloroessigsäure,  $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ . Chloraluminium wirkt auf ein Gemisch dieses Aldehyds und Benzol lebhaft ein, aber es entsteht unter Kohleabscheidung ein fester, stark fluorescirender, gelblicher, bei 205° schmelzender Körper, Triphenyläthan,  $(C_6H_5)_3 \cdot C_2H_3$ .

Pinner.

**Ueber Bromxylenol** von P. Adam (*Bull. soc. chim.* 41, 288). *p*-Xylenol wird auf 160° erhitzt, dann vom Feuer genommen schnell mit Brom (30 g in einer Minute z. B.) versetzt, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt oder nach dem Abwaschen mit Ligroin zwischen Papier ins Vacuum gebracht. Es bildet farblose, bei 74° schmelzende



Nadeln, welche sich nicht in Wasser, aber in ihrem halben Gewicht siedenden Alkohols lösen. Mit viel Wasser gekocht, verliert es das Brom als Bromwasserstoffsäure.

Gabriel.

**Ueber farbige Verbindungen des Phenols mit aromatischen Aldehyden** von Carl Zulkowsky (*Monatsh. f. Chem.* 5, 108—118). Verfasser hat den von Liebermann (*diese Berichte* XI, 1436) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und Phenol erhaltenen rothen Farbstoff unter Abänderung der Mengenverhältnisse der einzelnen Reagentien nochmals dargestellt, schreibt aber demselben nicht die von Liebermann angegebene Zusammensetzung  $C_{26}H_{22}O_6$ , sondern  $C_{26}H_{20}O_6$  zu. Eine damit isomere Verbindung wurde vom Verfasser auch aus Paroxybenzaldehyd und Phenol dargestellt. Das im Corallin neben Aurin vorkommende, harzartige Produkt soll  $C_{22}H_{16}O_6$  zusammengesetzt sein.

Plüner.

**Ueber das Hipparaffin** von K. Kraut und York Schwartz (*Ann.* 223, 40—47). Das zuerst von H. Schwarz (*Ann.* 75, 201) durch Oxydation von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure erhaltene Hipparaffin,  $C_{16}H_{16}N_2O_2$ , welches er später als Aethylendibenzamid ansprach, haben Verfasser mit synthetisch dargestelltem Aethylendibenzamid und Aethylidendibenzamid verglichen und von beiden verschieden gefunden. Aethylendibenzamid,  $C_2H_4 \cdot (NHCO C_6H_5)$ , nach Hofmann (*diese Berichte* V, 240) aus Aethyldiamin und Benzoylchlorid dargestellt, schmilzt bei  $249^{\circ}$ , löst sich zu 0.076 Theilen in 100 Theilen Alkohol bei  $22^{\circ}$  und wird bei  $180^{\circ}$  nicht durch Wasser, sondern erst durch Natronlauge in Aethyldiamin und Benzoesäure zersetzt; Aethylidendibenzamid,  $CH_3 \cdot CH(NHC_7H_5O)_2$ , nach Limpricht (*Ann.* 99, 119) aus Aldehydammoniak und Benzoylchlorid gewonnen, schmilzt bei  $202\text{—}204^{\circ}$ , löst sich bei  $22^{\circ}$  zu 1.235 Theilen in 100 Theilen Alkohol und wird durch Wasser schon bei  $130^{\circ}$  zu Aldehyd und Benzamid zersetzt. Dagegen schmilzt Hipparaffin bei  $222\text{—}223^{\circ}$ , löst sich bei  $22^{\circ}$  zu 0.627 Theilen in 100 Theilen Alkohol und wird durch Wasser bei  $180^{\circ}$  unvollständig, besser durch Kochen mit ca. 30procentiger Schwefelsäure zersetzt in Benzamid und einen Körper, der sich als Formaldehyd erwies, denn er konnte leicht durch Schwefelwasserstoff in das charakteristische Trimethylensulfid übergeführt werden. Dadurch war das Hipparaffin als Methylendibenzamid,  $CH_2(NHCO C_6H_5)_2 = C_{15}H_{14}N_2N_2$ , constatirt, was auch durch die Analyse und namentlich dadurch bestätigt wurde, dass das von Hepp und Spiess (*diese Berichte* IX, 1427) aus Methylal und Benzonitril zuerst dargestellte Methylendibenzamid sich in jeder Beziehung als identisch mit dem Hipparaffin erwies.

Pinner.

**Ueber das Morin** von R. Benedikt und K. Hazura (*Monatsh. f. Chem.* 5, 63). Bei der Oxydation des Morins, welches in Eisessig suspendirt ist, mit Salpetersäure, entsteht, wie in einer vorläufigen Notiz von den Verfassern mitgetheilt wird, asymmetrische Resorcyssäure.

Pinner.

**Bemerkungen über das Pikrotoxin** von L. Barth und M. Kretschy (*Monatsh. f. Chem.* 5, 65—71). Die Abhandlung ist eine Entgegnung auf die von E. Schmidt in den *Annalen* publicirte Mittheilung über denselben Gegenstand (vgl. *diese Berichte* XVII, Ref. 41). Verfasser halten an ihrer Ansicht fest, dass das Pikrotoxin ein Gemenge sei von Pikrotoxinin und Pikrotoxin und dass das Pikrotoxin die Zusammensetzung  $C_{25}H_{30}O_{12}$  besitze. Die von Schmidt dargestellte Benzoylverbindung (a. a. O.) halten sie für Tribenzoylpikrotoxin,  $C_{25}H_{27}(C_7H_5O)_3O_{12}$ .

Pinner.

**Ueber die Oxydation des Menthols mittelst Kaliumpermanganat** von G. Arth (*Compt. rend.* 98, 576). Durch Behandeln von Menthol mit einer angesäuerten Kaliumpermanganatlösung bei 25—30°, Eindampfen der neutralisirten Flüssigkeit und Ausziehen der wiederum angesäuerten concentrirten Lösung mit Aether hat Verfasser einen in Wasser wenig löslichen Syrup erhalten, der aus mindestens zwei Säuren besteht, die durch ihre Silbersalze von einander zu trennen sind. Das Silbersalz der einen löst sich nämlich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in seidenglänzenden Blättchen ab, welche die Zusammensetzung  $C_{10}H_{17}AgO_3$  besitzen. Das Salz der anderen Säuren, deren Natur noch nicht erkannt ist, ist unlöslich in kochendem Wasser, wird aber dadurch langsam zersetzt.

Pinner.

**Ueber zwei Campholurethane von analoger Isomerie, wie sie die Rechts- und Linksweinsäure darbieten**, von Haller (*Compt. rend.* 98, 578). Verfasser hat früher durch Einwirkung von Cyan auf Campholnatrium ein Gemenge von Campholurethan und Campholcarbonat erhalten. Das Urethan war rechtsdrehend und seine Krystalle hemiedrisch. Verfasser hat jetzt in analoger Weise aus dem linksdrehenden Ngaïcampher das Urethan dargestellt und dasselbe in genau gleichen Krystallen erhalten, nur dass die hemiedrische Fläche  $\epsilon$  stets links sich befindet. Es schmilzt bei 126—127°, das rechtsdrehende Urethan schmilzt bei 115° und dreht nach links ( $\alpha_D = -29.9^\circ$ ).

Pinner.

**Studien über Quercetin und seine Derivate** von J. Herzig (*Monatsh. für Chem.* 5, 72—98). Verfasser hat zunächst festgestellt, dass das Quercetin  $C_{24}H_{16}O_{11}$  thatsächlich mit  $3H_2O$  krystallisirt. Ferner wurde constatirt, dass im Quercetin weder Methoxyl- noch

Aethoxygruppen vorhanden sind, da beim Erhitzen desselben mit Salzsäure auf 140—150° keine Abspaltung von Chlormethyl oder Chloräthyl beobachtet werden konnte. Durch Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf das Quercetin konnte keine Aetherificirung desselben bewirkt werden, wodurch das Nichtvorhandensein von Carboxylgruppen wahrscheinlich wird. Dagegen gelang es durch Erhitzen von Quercetin mit 4—5 Molekülen alkoholischer Kalilauge und der entsprechenden Menge Jodäthyl auf 100° ein Hexaäthylquercetin  $C_{24}H_{10}O_{11}(C_2H_5)_6$  darzustellen. Dasselbe krystallisirt in langen, gelben, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslichen Nadeln, schmilzt bei 120—122°, giebt mit alkoholischer Kalilauge auf 100° erhitzt eine sehr lose, schon durch Waschen mit Wasser oder durch Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzbare Verbindung, dagegen beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 140—150° neben anderen Zersetzungsprodukten Diäthylprotocatechusäure,  $C_6H_3(O_2C_2H_5)_2CO_2H$ . Letztere, in kaltem Alkohol nicht sehr leicht löslich, krystallisirt in langen, silberglänzenden Nadelbüscheln und schmilzt bei 165—166°. Ihr in langen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz  $(C_{11}H_{13}O_4)_2Ba + 6H_2O$  verwittert leicht, ihr Calciumsalz  $(C_{11}H_{13}O_4)_2Ca + 4H_2O$  ist sehr leicht löslich. Da der Schmelzpunkt der von Kölle (*Ann.* 159, 245) beschriebenen Diäthylprotocatechusäure zu 149° angegeben ist, hat Verfasser dieselbe aus Protocatechusäure nochmals dargestellt und gefunden, dass es besser ist, zuerst den Aethyläther der Diäthylprotocatechusäure zu bereiten und diesen zu verseifen. So konnte er auch in Bezug auf den Schmelzpunkt (165°) die Identität des Zersetzungsprodukts des Hexäthylquercetins mit der Diäthylprotocatechusäure erweisen. Der Aethyläther der Säure schmilzt bei 56—57°. — In genau gleicher Weise wie das Hexäthylquercetin hat Verfasser mittelst Jodmethyl das Hexamethylquercetin  $C_{24}H_{10}O_{11}(CH_3)_6$  dargestellt. Dasselbe bildet lange, goldglänzende, bei 156—157° schmelzende Nadeln und liefert bei der Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge bei 140—150° Dimethylprotocatechusäure. — Aus der Existenz des Hexäthylquercetins etc. zieht Verfasser den Schluss, dass im Quercetin 6 Hydroxyle enthalten seien. Da aber Liebermann und Hamburger (*diese Berichte* XII, 1178) beim Acetyliren des Quercetins mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nur eine Diacetylverbindung desselben erhalten haben, hat Verfasser nicht nur die Acetylirung des Quercetins nochmals unternommen, sondern auch das Hexäthylquercetin etc. ebenfalls und mit Erfolg zu acetyliren versucht. Das Hexamethylquercetin liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine in weissen, silberglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 167—169° schmelzende Diacetylverbindung  $C_{24}H_8O_{11}(CH_3)_6(C_2H_3O)_2$ , welche sich leicht verseifen liess. Ebenso entsteht bei gleicher Behandlung aus dem Hexäthyl-

quercetin eine Diacetylverbindung. Dagegen erhielt Verfasser beim Acetyliren des Quercetins selbst, eine in Alkohol sehr schwer lösliche und daraus in weissen, glänzenden, bei 189—191° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich als Octacetylquercetin  $C_{24}H_8O_{11}(C_2H_3O)_8$  erwies. Verfasser schliesst aus seinen Versuchen, dass zwei Acetylgruppen mit dem Quercetin sich verbinden, ohne dass ihnen Hydroxyle entsprechen, etwa so wie das Gallein zwei Acetyle mehr aufnimmt, als es Hydroxyle enthält, weil diese Acetylverbindungen weiss sind, während die Hexäthyl- und Hexamethylverbindungen noch die gelbe Farbe des Quercetins besitzen, dass demnach das Quercetin sechs Hydroxyle enthalte und ferner, aus der quantitativen Bestimmung der Menge Diäthylprotocatechusäure, welche bei der Zersetzung des Hexäthylquercetins sich bildet, dass in dem Molekül des Quercetins zwei Protocatechusäureradikale enthalten sind. Schliesslich sei bemerkt, dass neben der Diäthyl- und Dimethylprotocatechusäure äthylirte, bezw. methylirte Phloroglucine bei der Zersetzung des Hexäthyl- und Hexamethylquercetins sich zu bilden scheinen.

Pinner.

**Beiträge zur Histochemie der Pflanze** von Alex. Rosoll (*Monatsh. für Chem.* 5, 94—107). Verfasser hat mikrochemisch in einer Anzahl von Pflanzen für einzelne charakteristische Verbindungen die Art des Vorkommens derselben in der Pflanze bestimmt. So hat er gefunden, dass der in den Blütenköpfen der neuholländischen und capensischen Strohlumen (*Helichrysum bracteatum* und *H. arenarium*) vorkommende gelbe Farbstoff, den er als Helichrysin bezeichnet, mit keinem der bisher bekannten gelben Pflanzenfarbstoffe identisch ist, dass derselbe in den jüngeren Ivolutalblättchen an das Plasma gebunden ist, in den älteren in der Membran sich befindet und sich dadurch charakterisirt, dass er in Wasser, Alkohol, Aether und organischen Säuren löslich, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, durch Mineralsäuren und durch Alkalien purpurroth gefärbt und von Metalloxyden oder deren Salzen mit rother Farbe gefällt wird. Da der Farbstoff durch Reduktionsmittel leicht entfärbt wird, glaubt Verfasser ihn als eine chinonartige Verbindung ansprechen zu sollen.

Ferner hat Verfasser constatirt, dass der orangerothe Pilzfarbstoff, (untersucht wurde hauptsächlich *Peziza aurantia*) in Form sehr kleiner Tröpfchen an eine ölartige Substanz gebunden im Plasma der Paraphysen gelöst vorkommt. Der Farbstoff ist in Alkohol und Aether löslich, wird durch Alkalien und organische Säuren nicht verändert, löst sich in Salzsäure farblos und wird durch Salpetersäure lichtgrün gefärbt.

Dann hat Verfasser die Reaktion des Saponins, durch concentrirte Schwefelsäure erst mit gelber Farbe sich zu lösen und dann roth, schliesslich blauviolett zu werden, benutzt, um nachzuweisen, dass dasselbe in allen Parenchymzellen der Mittelrinde, in den Zellen Markstrahlen und des Holzparenchyms bei der Seifenwurzel und endlich in den Parenchymzellen der Mittelrinde bei der *Quillaja saponaria* im Zellsaft gelöst vorkommt und beim Trocknen der Pflanzen in amorphen Klümpchen sich ausscheidet.

Endlich wurde noch mit Hilfe der bekannten Reaktion constatirt, dass das Strychnin in den Brechnüssen gelöst in Oeltröpfchen, welche im Inhalt der Endospermzellen suspendirt sind, vorkommt.

Pinner.

**Synthese des Weinsäure-Glycosids (glucoside tartrique)** von Antony Guyard (*Bull. soc. chim.* 41, 293). Man trägt Frémy's Weinsäureanhydrid, gepulvert, in geschmolzene Glucose ein, bis die Masse breiig und unschmelzbar bei der Operationstemperatur wird. Wasserdampf entweicht dabei reichlich und es entsteht eine fast weisse, völlig in Wasser lösliche Masse, welche durch siedendes Wasser nicht zersetzt wird und in welcher Weinsäure sowie Glucose erst nach Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure nachgewiesen werden können.

Gabriel.

**Ueber den Kork** von *Quercus Suber* von Karl Kügler (*Arch. Pharm.* 22, 217—230). Nachdem der Verfasser die Abstammung des Flaschenkorks, dessen Einsammlung und Entwicklungsgeschichte sowie den Bau der Korkzelle besprochen hat, wendet er sich zur Chemie des Korkes und beobachtet folgendes: 200 g Korkpulver wurden 3 mal nach einander 2 Tage lang mit 4 kg Chloroform erhitzt; die vereinigten Extrakte hinterliessen 25 g eines hellgelben, leicht zerreiblichen Produktes, aus welchem durch Behandeln mit absolutem Alkohol ein amorpher, bei 126°, und ein bei 238° schmelzender, krystallisirter Körper erhalten wurde. Letzterer schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 250°, wird Cerin genannt, besitzt die Formel  $C_{20}H_{32}O$ , ist farb-, geruch- und geschmacklos, bildet 2 cm lange, sich verfilzende Nadeln, löst sich in 39 Theilen kaltem und 26 Theilen siedendem Chloroform, in 97 Theilen kaltem und 64 Theilen siedendem Petroleum, in 102 Theilen kaltem und 40 Theilen siedendem Aether, in 179 Theilen kaltem und 86 Theilen siedendem Benzol, in 915 Theilen kaltem und 268 Theilen siedendem Alkohol, ferner in Amylalkohol, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Terpentin- und Mandelöl. Der bei 126° schmelzende Antheil des Extractes besteht aus denselben Substanzen, die auch durch Extraktion des Korkpulvers mit alkoholischem Kali (s. u.) erhalten werden, nämlich aus Stearinsäure, Phellonsäure und Glycerin. Mit Weingeist wurde nun Gerbsäure ausgezogen.

Verfasser erhielt 5—6 pCt. Extrakt, welches nach Böttinger (*Ann.* 202, 670) Gerbsäure und Phlobaphen ergab, die mit den aus Eichenrinde gewonnenen Substanzen identisch waren. — Werden 200 g des mit Alkohol erschöpften Korkes zweimal mit 50 g Kaliumhydrat in 2 kg Alkohol 2 Tage lang erhitzt und heiss filtrirt, so scheidet sich aus dem erkaltenden Filtrat eine kalihaltige Fällung (A) aus, aus welcher durch Salzsäure und Trennung nach Heintz (*Journ. pr. Chem.* (1855) 66, 7) Stearinsäure (Schmp. 69<sup>o</sup>) und eine neue Substanz, Phellonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub>, gewonnen wurde: letztere ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, schmilzt bei 96<sup>o</sup>, erstarrt zu einer strahlig-nadligen Masse, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem, besser in kochendem Alkohol, in Aether, Chloroform, Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und ist einbasisch (der Aethyläther, das Blei- und Calciumsalz wurden analysirt). Das Filtrat von A enthält Glycerin. Der ungelöste Rückstand des Korkes ist nach dem Trocknen dunkelbraun, spröde, giebt mit Wasser einen schwarzbraunen Auszug, in welchem Salzsäure eine tiefbraune Fällung (Huminsäuren) hervorruft. In dem mit Wasser behandelten Korkrückstand wurde die Cellulose durch Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt und bestimmt. Die Phellonsäure giebt durch Oxydation mit Salpetersäure Cerinsäure. Die quantitative Bestimmung der aufgeführten Substanzen ergab: Chloroformextrakt 13 pCt. [Cerin 2.90, Säuren 10.10], Alkoholextrakt 6, Alkoholisches Kaliextrakt 32.65 [Säuren 30, Glycerin 2.65], wässriges Extrakt 8, Cellulose 22, Wasser 5, Asche 0.50; Summa 87.15 pCt. Der Rest (12.85) wird ganz befriedigend durch Lignin gedeckt, wenn man annimmt, dass wie im Holz auf 64 pCt. Cellulose 36 pCt. Lignin kommen.

Gabriel.

### Physiologische Chemie.

Ueber den Einfluss der Kochsalzinfusion auf den verbluteten Organismus im Vergleich mit anderen zur Transfusion verwendeten Flüssigkeiten von v. Ott (*Arch. f. pathol. Anat.* 93, 114). Infusion von Natriumchloridlösung 0.6 pCt. in das Gefässsystem ist im Stande, ein durch Blutverluste bis zu  $\frac{2}{3}$  der Gesamtblutmenge in Lebensgefahr gerathenes Thier zu retten (Cohnheim, l. c. 45, 338; 1869; Kronecker und Sander, *Berl. klin. Wochenschr.* 1879, 768; E. Schwarz, *Gaz. méd. de Paris* 1879, 101). Verfasser hat auf Vorschlag von Cohnheim die nach der Infusion eintretenden