

durch viel Wasser, doch hört die Zersetzung bei einem Kalkgehalt des Wassers bei 15^o von 0.225 resp. 0.6 pro Mille auf. — Das Eisen und Aluminium sind beim Brennen der Mörtel als Schmelzmittel zur besseren Verbindung des Kalks mit der Kieselsäure von Wichtigkeit. — Die Aufnahme von Kohlensäure ist kein wesentliches Moment beim Erhärten des Cements. Das Calciumcarbonat bildet stets eine dünne oberflächliche Schicht, die aber für die Beständigkeit der Mörtel von Werth ist, denn das Carbonat giebt am wenigsten Kalk (0.0073 pCt.) an Wasser ab.

Gabriel.

Organische Chemie.

Untersuchungen über die specifischen Volumina flüssiger Verbindungen. IV. Normale Fettsäuren und normale Fettalkohole von Albert Zander (*Ann.* 224, 56—95). Aus der umfangreichen Abhandlung, welche die Fortsetzung der ausgedehnten Untersuchungen des Verfassers über die specifischen Volumina der Flüssigkeiten enthält, seien folgende Punkte hervorgehoben. Die specifischen Gewichte der normalen Fettsäuren bei 0^o (die Mittelzahlen aus seiner eigenen und den zuverlässigsten Bestimmungen anderer Autoren hat Verfasser gewählt) nehmen mit wechselndem Kohlenstoff ab und zwar sind die Differenzen zwischen je zwei auf einander folgenden Gliedern abnehmend mit wachsendem Kohlenstoffgehalt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Specifisches Gewicht	Differenz	Specifisches Volumen	Differenz
Ameisensäure	1.2424		41.0	
Essigsäure	1.0712	1712	63.8	22.8
Propionsäure	1.0168	544	85.7	21.9
Buttersäure	0.9764	404	108.2	22.5
Valeriansäure	0.9570	194	129.9	21.7
Capronsäure	0.9445	125	152.6	22.7
Heptylsäure	0.9334	111	174.2	21.6
Octylsäure	0.9281	53	197.6	23.4

Die Differenz in den specifischen Volumen der Säuren ist merklich gleich. Es scheint jedoch die Volumdifferenz zwischen einer

Säure mit paarer Kohlenstoffatomzahl und ihrer nächst niederen homologen Säure grösser zu sein als die Differenz zwischen ihr und ihrer nächst höheren homologen.

Für die normalen Fettalkohole ergibt sich vom Aethylalkohol ab eine Zunahme des spezifischen Gewichts bei 0° mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, die Differenzen nehmen auch hierbei mit wachsendem Kohlenstoffgehalt ab, wie aus folgender Tabelle, in welcher auch die spezifischen Volumen und deren Differenzen aufgeführt sind, ersichtlich ist.

	Specificches Gewicht	Differenz	Specificches Volumen	Differenz
Methylalkohol	0.8122	—	42.6	19.7
Aethylalkohol	0.8063	109	62.3	19.0
Propylalkohol	0.8172	62	81.3	20.5
Butylalkohol	0.8234	56	101.8	21.6
Amylalkohol	0.8290	38	123.4	22.6
Hexylalkohol	0.8328	33	146.0	21.9
Heptylalkohol	0.8361	26	167.9	22.4
Octylalkohol	0.8387		190.3	

Pinner.

Untersuchungen über die spezifischen Volumina flüssiger Verbindungen. V. Untersuchung einiger Kohlenwasserstoffe von W. Lossen und A. Zander (*Ann.* 225, 109). Verfasser haben jetzt die spezifischen Volumen bestimmt von:

	Sdp.	d_0	Spec. Vol.
Hexahydrotoluol . . .	96—97°	0.7741	141.8
Hexahydroisoxylol . .	117.5—118.5°	0.7814	164.8
Naphtalin	217.1°	0.982(d_{79})	147.2
Hexahydronaphtalin . .	200°	0.9419(d_0)	171.2

Durch Vergleichung der spezifischen Volumen von Hexahydroisoxylol (164.8) und dem gleich zusammengesetzten Caprylen (177.2), ebenso von Hexahydrotoluol (141.8) und dem metameren Heptylen (ca. 154.8), endlich vom Hexahydronaphtalin (171.2), welches zwei Benzolringe enthält, mit dem Cymol (184), welches einen Benzolring enthält, kommen die Verfasser zu dem Schluss, dass das spezifische Volum nicht allein von dem Grade der Sättigung der in der Molekel enthaltenen mehrwerthigen Atome, sondern überhaupt von der Verkettung desselben abhängt. Die Hydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe besitzen im Allgemeinen ein weit höheres spezifisches Gewicht und demzufolge ein kleineres spezifisches Volum als die ihnen

gleich zusammengesetzten Olefine. In Bezug auf das spezifische Volum verhalten sich Toluol, Xylol und Naphtalin zu den zugehörigen Hexahydriren gerade so wie andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu den zugehörigen wasserstoffreicheren. — Vom Benzol selbst glauben die Verfasser aus ihren Beobachtungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass ein jedes Kohlenstoffatom desselben mit nur zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist.

Pinner.

Ueber die Eigenschaften des flüssigen Sumpfgases und über seine Anwendung als Kälteerzeuger von S. Wroblewsky (*Compt. rend.* 99, 136). Das aus Bleiacetat und Kalk bereitete und mit ca. 8 pCt. Wasserstoff verunreinigte Sumpfgas zeigt folgende Siedepunkte: — 73.5^o (56.8 Atmosph., kritischer Punkt), — 75.9^o (52.5 Atmosph.) — 98.2^o (24.9 Atmosph.), — 113.4^o (16.4 Atmosph.), — 130.9^o (6.7 Atmosph., — 155 bis — 160^o (1 Atmosph.). Das flüssige Sumpfgas ist durchsichtig, farblos und erstarrt bei — 160^o noch nicht.

Pinner.

Untersuchung der beim Einwirken von Chlor auf die verschiedenen Butylene entstehenden Produkte von M. Scheschukow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884, (I) 478—511). Seine Untersuchung (*diese Berichte* 1883, 1869) über die Einwirkung des Chlors auf das Isobutylene fortsetzend fand Verfasser, dass, — wie die Versuche auch angestellt werden, ob durch Einleiten von Chlor in einen über Wasser umgestülpten und den Kohlenwasserstoff enthaltenden Kolben, oder durch Vermischen der beiden vollkommen trockenen Gase in einem durch Schneewasser abgekühlten Kolben, oder endlich durch Einleiten des Chlors in das flüssige Isobutylene bei — 20^o, sei es nun bei Gasbeleuchtung oder im zerstreuten Tageslichte, — immer ein reichliches Ausscheiden von Chlorwasserstoff stattfindet und dass als Hauptprodukt nicht eine Verbindung $C_4H_8Cl_2$ sondern ein Chlorid von der Zusammensetzung C_4H_7Cl erhalten wird. Um nun genügende Mengen dieses Chlorids zu den weiteren Versuchen zu erhalten, wurde das Chloriren des Isobutylens, das nach der Methode von Butlerow aus dem bei 118.5—120^o siedenden Isobutyljodid dargestellt worden war, auf folgende Weise ausgeführt. Aus einem 20—25 L fassenden Gasometer wurde das Isobutylene erst durch Wasser und dann über Chlorcalcium in einen durch Schneewasser abgekühlten Literkolben geleitet, in welchen gleichzeitig auch das gewaschene und durch Schwefelsäure getrocknete Chlor geleitet wurde. Beide Zuleitungsröhren reichten bis in die Mitte des Kolbens. Eine dritte Bohrung diente zur Aufnahme eines kurzen Ableitungsrohres, das mit einer Woulf'schen Flasche zur Absorption des Chlorwasserstoffs und weiterhin mit einem Gasometer zum Aufsammeln des überschüssigen Isobutylens verbunden war. Auf diese Weise konnten im

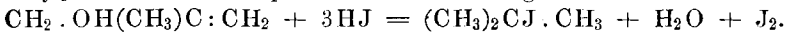
Laufe von 12—13 Stunden ungefähr 150 g des rohen Reaktionsproduktes gewonnen werden. Dasselbe wurde mit Wasser gewaschen über Chlorcalcium getrocknet, längere Zeit hindurch zur Entfernung des gelösten Isobutylens am Rückflusskühler gekocht und dann fraktionirt. Aus 500 g wurden hierbei erhalten: 20 g unter 62°, 140 g zwischen 62—72°, 250 g von 72—75°, 34 g von 78—110° und ungefähr 40 g höher siedender Antheile. Aus dem zweiten Antheile wurden beim weiteren Fraktioniren 2 Portionen erhalten, eine kleinere von 62—65° und eine grössere von 72—75°, welche beide sich als aus zwei isomeren Chloriden, von der Zusammensetzung C_4H_7Cl , bestehend erwiesen. Jede dieser beiden Portionen wurde sodann, zur Trennung der in ihnen enthaltenen isomeren Chloride, in zugeschmolzenen Röhren mit einem Ueberschuss von Wasser bei 80—90° behandelt. Von dem zwischen 62—65° siedenden Antheile lösten sich $\frac{3}{4}$ des in Arbeit genommenen Volums auf, während $\frac{1}{4}$ unverändert blieb; bei dem Antheile 72—75° fand dagegen gerade das Gegentheil statt, d. h. in Lösung ging nur $\frac{1}{4}$ desselben über. In den erhaltenen Lösungen wurden Salzsäure und Isobutyraldehyd aufgefunden. Bei nochmaliger Behandlung der sich nicht lösenden Theile der beiden Antheile mit Wasser fand keine Volumveränderung der auf dem Wasser schwimmenden Schichten mehr statt. Das hauptsächlich oder ungefähr zu $\frac{3}{4}$ in dem Antheile 62—65° enthaltene Chlorid, welches also durch Wasser in Chlorwasserstoff und das Isobutyraldehyd zersetzt wird, erwies sich als das von Oeconomides (*diese Berichte* 1881, 1201) entdeckte Monochlorisobutylen $(CH_3)_2C:CHCl$. Scheschukow bezeichnet es als Isocrotylchlorid. Das andere sich durch seine Unzersetzbarkeit durch Wasser auszeichnende Chlorid, das also die Hauptmenge des Antheils 72—75° bildete, ist dagegen das mit dem ersteren Chloride isomere Isobutenylchlorid von der Formel: $(CH_3)(CH_2Cl):C:CH_2$. Aus diesem Chloride wurde beim Behandeln desselben mit Natriumalkoholat der zwischen 78—85° siedende Aethyläther erhalten, während bei gleicher Behandlung des Isocrotylchlorids der bei 92—94° siedende Aethylisocrotyläther hervorging. Beide Aether gaben aber beim Verseifen ein und dasselbe Aldehyd. Was das Mengenverhältniss anbetrifft, in welchem die beiden isomeren Chloride aus dem Isobutylen entstehen, so scheint bei sorgfältiger Abkühlung mittelst Schnee und Salz das Isocrotylchlorid unter den Reaktionsprodukten vorzuherrschen, bei geringerer Abkühlung dagegen das Isobutenylchlorid.

In dem unter 62° siedenden Antheile des rohen Reaktionsproduktes, das 5 Tage lang gestanden hatte, wurde ausser dem Isocrotylchlorid noch das tertiäre Butylchlorid nachgewiesen. Dieses kann jedoch nicht beim Einwirken des Chlors auf das Isobutylen, sondern erst in-

folge einer vor sich gegangenen allmählichen Verbindung des Isobutylens mit Chlorwasserstoff entstanden sein, da bei sofortigem Verarbeiten des Reaktionsproduktes und weiterem Behandeln des Antheiles bis zu 62° mittelst Pottaschelösung nicht einmal eine Spur von Trimethylcarbinol nachgewiesen werden konnte.

Zur Ueberführung des Isobutenylchlorids in den entsprechenden ungesättigten Alkohol, das Isopropenylcarbinol, bringt man am besten 1 Theil des Chlorids mit 1.5 Theilen Pottasche und 20 Theilen Wasser in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zusammen und erwärmt mässig bis zum Verschwinden des Chlorids. Die erhaltene trübe Flüssigkeit wird dann destillirt und das Destillat mit Pottasche behandelt, wobei das Isopropenylcarbinol aufschwimmt. Getrocknet wurde dasselbe erst über Pottasche und dann über geglühtem Kalke, da mit Baryumoxyd ein verhältnissmässig beständiges, krystallinisches Alkohol entsteht. Der so getrocknete Alkohol siedete bei 112—113.5°, doch wurden bei der Analyse nicht genügend mit der Formel C_4H_8O übereinstimmende Zahlen erhalten, was sich vielleicht durch eine Beimengung von Isobutylalkohol erklären lässt. Diese Annahme fand eine theilweise Bestätigung auch durch das aus dem Alkohol direkt erhaltene unbeständige Bromid, $C_4H_8OBr_2$. Metallisches Natrium löst sich in dem Isopropenylcarbinol sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines Alkoholats. Letzteres gab beim Zerzetzen mit Wasser wieder den Alkohol. Der Essigester des Isopropenylcarbinols wurde durch Erwärmen des Alkohols mit einer äquivalenten Menge von Essigsäureanhydrid erhalten. Er siedete bei 120°. Die den neuen Alkohol aber am besten charakterisirende Eigenthümlichkeit ist die leichte Umwandlung desselben unter dem Einflusse von Säuren in das ihm isomere Isobutyraldehyd. Um diese Isomerisation des Isopropenylcarbinols hervorzubringen, genügt ein Tropfen Säure und Erwärmen. Essigsäure wirkt jedoch nur langsam ein, so dass aus den von Menschutkin erhaltenen Daten über die Aetherifikation des Isopropenylcarbinols geschlossen werden kann, dass man es hier unstreitig mit einem ungesättigten primären Alkohole zu thun hat.

Nach zweitägigem Stehen des bei 0° mit Jodwasserstoff gesättigten Alkohols wurde unter reichlichem Ausscheiden von Jod das tertiäre Butyljodid erhalten entsprechend der Gleichung:



Da in dem Isopropenylcarbinol das Alkoholradikal mit einem Kohlenstoffatome, an dem sich kein Wasserstoff befindet, in Verbindung gedacht ist, so musste angenommen werden, dass ein direkter Uebergang in den entsprechenden Kohlenwasserstoff, das Crotonylen, nicht stattfinden dürfe. In der That wurde auch beim Erwärmen des Chloranhydrides des Isopropenylcarbinols mit einer concentrirten

alkoholischen Kalilösung im zugeschmolzenen Rohre kein Kohlenwasserstoff, sondern nur der Aethyläther erhalten.

Beim Einwirken von Chlorwasserstoff entsteht aus dem Isobutenylchlorid das von Bouvette (*Bull. Acad. Belg.* (3), II 487 und IV, 359) beschriebene, aber auf anderem Wege erhaltene Isobutylchlorid. Zum Ausführen dieser Reaktion wurde das möglichst vom Isocrotylchlorid befreite Isobutenylchlorid unter Abkühlung mittelst Schnee und Salz mit rauchender Salzsäure zusammengebracht, dazu noch mit diesem Gase gesättigt und dann im Rohre bei 100° erwärmt. Das erhaltene Isobutylchlorid, $(\text{CH}_3)\text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, vom Siedepunkt $106-107^{\circ}$ ging beim Behandeln mit einer Pottaschelösung in das entsprechende Isobutylenglycol über.

Einwirkung von Chlor auf reines Pseudobutylene. Das Chloriren des aus dem sekundären Butylalkohole erhaltenen Pseudobutylens wurde auf dieselbe Weise ausgeführt wie das des Isobutylens. Die Reaktion ging unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich, aber ohne Ausscheiden von Chlorwasserstoff. Es fand also hierbei eine direkte Vereinigung beider Gase statt und das gewonnene Produkt erwies sich auch als das Pseudobutylchlorid $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ vom Siedepunkt $112-114^{\circ}$.

Beim Chloriren des nach der Vorschrift von Puchot (*Ann. chim.* (5), XXVIII, 508) dargestellten Butylens, das jedenfalls keine einheitliche Verbindung ist wurde ein Produkt erhalten, in welchem kein Butylchlorid aufgefunden werden konnte.

Jawein.

Ueber die Reinigung des Methylalkohols von J. Regnaud und Villejean (*Compt. rend.* 99, 82). Verfasser reinigen den Methylalkohol in der Weise, dass sie in dem aus dem Oxalat regenerirten Holzgeist 10 pCt. Jod lösen, dann Natronlauge bis zur völligen Entfärbung der Tinctur hinzufügen und nun den Alkohol vorsichtig abdestilliren. Ein solcher Alkohol hat bei 15° die Dichte 0.810 und giebt nicht die geringste Jodoformreaktion mehr. Sie erwähnen ferner, dass sie den beim Hinzufügen von Jod zu wässriger Kalilauge auftretenden Safrangeruch auch wahrgenommen haben, als sie aufs sorgfältigste von allen organischen Substanzen befreite Reagentien anwendeten.

Pinner.

Ueber eine allgemeine Reaktion der mehratomigen Alkohole in Gegenwart von Borax und von metawolframsauren Salzen von D. Klein (*Compt. rend.* 99, 144). Setzt man zu einer Lösung von Dulcit weniger als $\frac{1}{2}$ Molekül Borax, so wird die Flüssigkeit sauer und zwar um so stärker, je weniger Borax man nimmt. Nimmt man mehr als $\frac{1}{2}$ Molekül, so beginnt die Flüssigkeit alkalisch zu reagiren. Erhitzt man ein Gemisch concentrirter Lösungen von Dulcit und metawolframsaurem Natrium zum Kochen, so wird die Flüssigkeit

ebenfalls sauer. Diese Reaktionen zeigen alle einfachen mehratomigen Alkohole, wie die Glycole, Glycerin, Erythrit, Mannit, Glycose, Galactose, nicht aber Rohrzucker, Dextrin. Für die gleiche Menge Borax ist die Menge mehrwerthigen Alkohols, welche zur Hervorbringung der sauren Reaktion nöthig ist, um so grösser, je kleiner die Atomicität des Alkohols ist.

Pinner.

Ueber einen neuen Phosphorsäureäther von A. Geuther (*Ann.* 224, 274). Verfasser hat bei Aufsuchung der Bedingungen, unter welchen die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf alkoholfreies Natriumalkoholat die beste Ausbeute an Phosphorsäureäther ergibt, einen neuen Phosphorsäureäther entdeckt, der namentlich bei Anwendung etwas überschüssigen Natriumalkoholats in reichlicherer Menge entsteht. Das von Alkohol völlig befreite Natriumalkoholat wurde mit absolutem Aether übergossen und mit Aether verdünntes Phosphortrichlorid eintropfen gelassen. Die nach Zusatz des Chlorphosphors noch einige Zeit erwärmte Masse wurde durch Erhitzen im Wasserbade vom Aether etc. befreit und dann im Oelbad bis schliesslich 220° abdestillirt. Dabei wurden als Reaktionsprodukte aufgefunden; Aethylen, Alkohol und der neue bei 155—158° siedende Aether. Derselbe hat die Zusammensetzung $P_2O_8C_{14}H_{36}$, ist eine eigenthümlich ätherisch riechende Flüssigkeit von der Dichte 0.960 bei 14°, zerfällt beim Destilliren allmählich in Phosphorsäureäther, Phosphorsäureäther und Alkohol ($P_2O_8C_{14}H_{36} = P(OC_2H_5)_3 + PO(OC_2H_5)_3 + C_2H_6O$) und wird von Hrn. Geuther als $P(OC_2H_5)_4 \cdot O \cdot PH(OC_2H_5)_3$ constituirt aufgefasst.

Pinner.

Ueber den Propylidendipropyläther von Berthold Schudel (*Monatsh. für Chem.* 5, 245—250). Durch Erhitzen von Propionaldehyd und Propylalkohol mit Essigsäure auf 100° hat Verfasser das Acetal der Propylreihe, den Propylidendipropyläther $C_3H_6(OC_3H_7)_2$ dargestellt und als eine bei 163—164° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.8495 bei 0° erhalten. Mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt wird das Acetal zu essigsaurem Propyl und Propylidendiacetal zerlegt.

Pinner.

Ueber die Anlagerung von Chlorwasserstoff an α - γ -Dichlorcrotonaldehyd von Konrad Natterer (*Monatsh. für Chem.* 5, 251—265). Vor einem Jahre (vergl. *diese Berichte* XVI, 2501) hat Verfasser durch Condensation des Monochloraldehyds ein Dichlorcrotonaldehyd, $CH_2Cl \cdot CH = CCl \cdot CHO$ und durch Addition von Salzsäure zu dieser Verbindung eine dem Butylchloral isomere Substanz, $C_4H_5Cl_3O$, dargestellt. Um die Constitution dieses Trichlorbutyraldehyds, welche entweder $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CHO$ oder $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CHO$ sein kann, aufzuklären, hat Verfasser eine

Reihe von Reaktionen des Aldehyds näher untersucht und zieht aus denselben den Schluss, die zweite Formel gebe die Constitution des Aldehyds wieder. So wurde durch Kochen des Trichlorbutyraldehyds mit Baryumcarbonat und Wasser, dann mit Wasser allein ein amorpher Körper in nicht reinem Zustande erhalten, dem Verfasser die Zusammensetzung $C_4H_6O_3$ und die Constitution $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHO$ zuschreibt, ferner konnte aus der durch Oxydation des Trichlorbutyraldehyds gewonnenen Trichlorbuttersäure durch Einwirkung von Zinkstaub oder von weingeistigem Kalium keine ungesättigte Säure in Folge von Abspaltung zweier Chloratome erhalten werden. Endlich werden durch Soda und Silbercarbonat aus dieser Trichlorbuttersäure Oele in unreinem Zustande gewonnen, welche Verfasser für Lactone hält und woraus er schliesst, dass das in γ -Stellung befindliche Chloratom leichter austauschbar ist als die beiden anderen Chloratome. Jedoch scheinen die Schlüsse des Verfassers nicht auf fester Grundlage zu stehen.

Pinner

Ueber Phosphine aus Aldehyden von A. de Girard (*Ann. chim. phys.* [6] 2, 5—66). (Vergl. *diese Berichte* XV, 727). Phosphoniumjodid verbindet sich mit Aldehyden und zwar wurden dargestellt die Verbindungen mit Aethyl-, Propyl-, Valeryl-, Oenanthyl-, Isobutyl-, Salicyl- und Benzaldehyd, von denen die ersten vier krystallisirt sind: sie enthalten 4 Moleküle Aldehyd auf 1 Molekül Phosphoniumjodid. Das aus Paraldehyd (Aethylaldehyd verwandelt sich durch Jodphosphonium wenigstens theilweis in Paraldehyd) entstehende Tetrahydroxäthylidenphosphoniumjodid, $(C_2H_5O)_4PJ$, schmilzt bei $64-65^\circ$, löst sich nicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform, leicht in Alkohol und Wasser und bildet farblose, unter Abgabe von Jodwasserstoff zerfliessliche Prismen; durch Einwirkung von Kalilauge entsteht neben öligem Tetrahydroxäthylidenphosphoniumhydroxyd Tetrahydroxäthylidenphosphin $(C_2H_5O)_3 \cdot P : C_2H_4O$, welches eine etwas weiche Krystallmasse bildet. Das Hydroxyd liefert mit Silberoxyd: Essigsäure und Phosphorsäure, und mit Kaliumhydrat: Aldehyd, Wasserstoff und unterphosphorige Säure. Tetrahydroxypropylidenphosphoniumjodid stellt rhomboedrische mikroskopische Plättchen dar, schmilzt bei $95-96^\circ$, ist sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether, nicht in Wasser löslich, giebt mit Kaliumhydrat Trihydroxypropylidenphosphoniumhydrat als ein in Aether und Alkohol, wenig in Wasser lösliches, angenehm riechendes Oel. Aus Isobutylaldehyd und Jodphosphonium entsteht ein Oel $[(C_4H_8O)_4PH_4J?]$, $[(C_4H_8O)_5PH_4J?]$. — Tetrahydroxamylidenphosphoniumjodid $(C_5H_{11}O)_4PJ$ (vergl. *diese Berichte* XV, 727) schmilzt bei 119° , bildet rhomboedrische Plättchen und giebt mit Kali Trihydroxamylidenphosphoniumhydrat $(C_5H_{11}O)_3PHOH$,

welches harte, glänzende, bei 125—126° schmelzende Prismen bildet. — Tetrahydroxoenanthyliidenphosphoniumjodid erscheint in kleinen, bei 120—122° schmelzenden Plättchen, welche sich nicht in Wasser und kaltem Chloroform, wenig in Aether, dagegen in Alkohol und warmem Chloroform lösen. — Aus Chloral wurde Dihydroxychloralosphin ($C_2HCl_3O_2PH_3$) in farblosen, glänzenden, bei 143° schmelzenden Prismen gewonnen, welche von Alkohol und Aether aufgenommen werden und durch starke Kalilauge in Ameisen-, unterphosphorige und Salzsäure, sowie Wasserstoff zerfallen. — Dihydroxybutylchloralosphin ($C_4Cl_3H_5O_2PH_3$) ist dem vorigen ähnlich, schmilzt bei 96° und spaltet durch starke Natronlauge in Ameisen-, unterphosphorige, Salzsäure, Wasserstoff und Dichlorpropylen. — Aus dem Aceton wurden ebenso wie aus Salicyl- und Benzaldehyd unkrySTALLINISCHE Verbindungen erhalten.

Gabriel.

Einwirkung der Salpetersäure auf die Amine, Amidosäuren und Amide von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 3, 216 bis 230). (Fortsetzung; vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 167.) Aus Harnstoffnitrat bildet sich ein Gemisch gleicher Volumina Stickoxydul und Kohlensäure, während annähernd die andere Hälfte des Stickstoffs als Ammoniumnitrat auftritt. Monomethylharnstoffnitrat (Schmelzpunkt 126—128°) giebt stets etwas mehr Stickoxydul als Kohlensäure, und etwas mehr salpetersaures Methylamin als Ammoniak, ferner Methylnitrat. Dimethylharnstoffnitrat (symmetrisch), hygroskopisch und beim Schmelzen (ca. 65°) anscheinend veränderlich, giebt wahrscheinlich überwiegend Stickoxydul neben Kohlensäure, ferner Methylamin. Dimethylharnstoffnitrat (unsymmetrisch; der Harnstoff selber krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in harten, süßschmeckenden, wenig ätherlöslichen Krystallen vom Schmelzpunkt 108°) schmilzt bei 101°; es liefert viel Kohlensäure neben wenig Stickoxydul, ferner Nitrodimethylamin. Trimethylharnstoffnitrat (der Harnstoff bildet aus Aether schöne, leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Benzol lösliche, bei 75.5° schmelzende Krystalle) war nicht krystallisirt zu erhalten und ergab als Gas überwiegend Kohlensäure, ausserdem Nitrodimethylamin, Methylamin und Methylnitrat (?). Tetramethylharnstoffnitrat (der Harnstoff siedet bei 177.5° unter 766 mm Druck und hat die Dichte 0.972 bei 15°) scheint flüssig, giebt Kohlensäure, Nitrodimethylamin und Dimethylamin. — Die erwarteten Amidoameisensäuren scheinen demnach sofort in Kohlensäure und Amin zu zerfallen, der Dimethylaminrest schneller als die Amidogruppe, und wenn man nicht locale Ueberhitzung vermeidet, beide Amidreste gleichzeitig angegriffen zu werden.

Gabriel.

Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf Acetamid von J. Ch. Essner (*Bull. soc. chim.* 42, 98). Acetamid wird durch Natrium-

amalgam zum kleinen Theil in Alkohol, hauptsächlich in Essigsäure zerlegt, durch Natrium bei Gegenwart von Natriumbicarbonat bildet sich mehr Alkohol neben Essigsäure, und durch nascirenden Wasserstoff, welcher mittelst des Gladstone-Tribe'schen Kupfer-Zink-elements bereitet wurde, tritt ebenfalls Alkohol, etwas Aldehyd und ein bei der Destillation zerfallendes, anscheinend stickstoffreies Oel auf.

Gabriel.

Die Säuren des Bienenwachses von Fr. Nafzger (*Ann.* 224, 225—258). Durch sorgfältig ausgeführte fraktionirte Fällungen des Magnesiumsalzes, durch Darstellung von Aethern u. s. w., hat Verfasser nachgewiesen, dass die in letzterer Zeit angezweifelte Individualität der Cerotinsäure aufrecht zu erhalten ist, und dass diese Säure entweder die ihr von Brodie zugeschriebene Zusammensetzung $C_{27}H_{54}O_2$ oder $C_{26}H_{52}O_2$ besitzt. Sie schmilzt bei 78.5° , ihr Methyläther (perlmutterglänzende Blättchen) schmilzt bei 60° , ihr Aethyläther (fettglänzende Blättchen) bei $59-60^\circ$. Der Aethyläther wurde der Destillation unterworfen, wobei er sich in Aethylen, Kohlensäure, ein Paraffin und ein Keton spaltet. Von Salzen der Cerotinsäure wurden analysirt, das Natriumsalz, das Kupfersalz (grünblaues Pulver, das oberhalb 110° zusammensintert), das Bleisalz (weisses, bei $112.5-113.5^\circ$ schmelzendes Pulver), das Kaliumsalz, das Magnesiumsalz und das Silbersalz. Ausser der Cerotinsäure wurde noch die schon von Schalfew (*diese Berichte* 9, 278 und 1688) kennen gelehrte bei $89-90^\circ$ schmelzende Säure aufgefunden, welche aber nicht die von Schalfew ihr zugeschriebene Zusammensetzung $C_{34}H_{68}O_2$ besitzt, sondern Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ ist. Dann ist noch neben der Cerotinsäure eine bei ca. $74-75^\circ$ schmelzende Säure im Wachs enthalten, konnte jedoch nicht isolirt werden. Die Cerotinsäure ist nicht identisch mit der bei 80° schmelzenden Lignocerinsäure von Heller. — In dem Myrcin des Wachses, also in den zusammengesetzten Aethern desselben, ist als Säure lediglich die Palmitinsäure gefunden worden. Endlich wurde eine wahrscheinlich der Oelsäure angehörende Säure aufgefunden, deren Bleisalz in Aether löslich ist, und die als der Träger des specifischen Wachseruches angesehen werden kann.

Pinner.

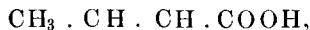
Ueber die Constitution einiger elementaren Cyanverbindungen von G. Calmels (*Compt. rend.* 99, 239). Beim Erhitzen von Jodäthyl mit Cyanquecksilber und Cyanzink entsteht Aethylcarbylamin. Verfasser schliesst daraus, dass die beiden Cyanide die Constitution $Hg \leftarrow \begin{smallmatrix} N \\ C \\ N \end{smallmatrix} C$ und $Zn \leftarrow \begin{smallmatrix} N \\ C \\ N \end{smallmatrix} C$ besitzen. Dagegen besitzt das Jodecyan die Constitution $J \text{---} CN$ weil es mit Aluminiumäthyl lediglich Cyanäthyl (nicht Carbylamin) neben Jodaluminium liefert. Auf Zink- und Queck-

silberäthyl wirkt Jodecyan in der Weise ein, dass Cyanmetall und Jodäthyl entstehen, die dann in höherer Temperatur sich zu Jodmetall und Carbylamin umsetzen.

Pinner.

Ueber die Glycidsäuren von P. Melikow (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1884 (I.), 517—544). Nachdem Verfasser (*diese Berichte* 1880, 271) festgestellt hatte, dass der Glycidsäure einige das Aethylenoxyd charakterisirende Eigenthümlichkeiten zukommen, unternahm er zur Entscheidung der Frage, ob die Fähigkeit zu direkten Verbindungen überhaupt allen Säuren vom Typus der Glycidsäure zukommt, die Untersuchung der Derivate der isomeren Crotonsäuren.

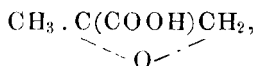
Derivate der normalen Crotonsäure. Diese Säure verbindet sich unter Wärmeausscheidung mit der unterchlorigen Säure, wenn letztere allmählich zu ihrer wässrigen Lösung zugegossen wird. Da die unterchlorige Säure im Ueberschusse angewandt oxydirend wirkt, so muss mit deren Zusatz nur so lange fortgefahren werden, bis die farblose Flüssigkeit gelblich wird. Darauf wird eingedampft und die entstandene Chlorisobuttersäure mit Aether ausgezogen, zur Reinigung mit Zinkcarbonat neutralisirt, mittelst Schwefelsäure aus dem Salze $(C_4H_6ClO_3)Zn$ wieder frei gemacht und wieder mit Aether extrahirt. Der Schmelzpunkt der so gereinigten in langen Nadeln krystallisirenden Chlorisobuttersäure, $C_4H_7ClO_3$, wurde bei $62-63^\circ$ gefunden, während Erlenmeyer und K. Müller (*vergl. diese Berichte* XV, 49) die Temperatur $53-56^\circ$ angeben. Alkoholische Kalilösung wirkt selbst beim allmählichen Zugiessen auf eine Lösung der Säure in Alkohol sehr energisch und man erhält hierbei das Kaliumsalz der β -Methylglycidsäure $C_4H_5KO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, das nach dem Abfiltriren von Kaliumchlorid durch Aether niedergeschlagen wird. Zersetzen dieses Salzes durch Schwefelsäure ergab die freie β -Methylglycidsäure,



O

die durch Umkrystallisiren aus Aether in rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 84° erhalten wurde. Ausser in Aether löst sich diese Säure auch leicht in Wasser. Mit den Haloidwasserstoffsäuren verbindet sie sich unter bedeutender Wärmeausscheidung. Die durch direktes Einwirken von bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure aus ihr erhaltene Chlorisobuttersäure, $C_4H_7ClO_3$, erwies sich als isomer mit der oben beschriebenen. Der Schmelzpunkt lag bei $85-86^\circ$ und das Zinksalz krystallisirte mit 2 Molekülen Wasser $(C_4H_6ClO_3)_2 Zn + 2H_2O$. Durch Einwirken einer alkoholischen Kalilösung konnte diese Chlorisobuttersäure wieder in die β -Methylglycidsäure übergeführt werden. Die ebenso dargestellte Bromisobuttersäure war identisch mit der von Kolbe (*Journ. pr. Chem.* (2), 25, 369) erhaltenen.

Mit Ammoniak vereinigt sich die β -Methylglycidsäure zu der Amidooxybuttersäure und mit Wasser zu der β -Methylglycerinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$. Zur Ausführung der letzteren Reaktion muss aber die wässrige Lösung der Glycidsäure auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die β -Methylglycidsäure ist nämlich beständiger als die Glycidsäure, da letztere schon durch die Feuchtigkeit der Luft in Glycerinsäure übergeht. Die β -Methylglycidsäure bildet eine krystallinische bei 80° schmelzende Masse, die sich leicht in Wasser, aber nur schwer in Aether löst. Von ihren Salzen sind die des Silbers, ($\text{C}_4\text{H}_7\text{AgO}_4$), Kaliums, Baryums, und Calciums dargestellt worden. Derivate der Methacrylsäure. Mit den Elementen der unterchlorigen Säure vereinigt sich diese Säure zu der bei 106 — 107° schmelzenden Chloroxyisobuttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{Cl}$, deren Zinksalz ein krystallinisches Pulver bildet, während das Calciumsalz in Nadeln krystallisiert. Beim Einwirken von alkoholischer Kalilösung spaltet sich Chlorkalium ab und es entsteht das Kaliumsalz der α -Methylglycid- oder Methoxyacrylsäure



welche im freien Zustande eine saure dicke Flüssigkeit darstellt. Mit den Haloidwasserstoffsäuren vereinigt sich die α -Methylglycidsäure gleichfalls unter bedeutender Wärmeausscheidung. Die auf diese Weise entstehende Chloroxyisobuttersäure ist aber identisch mit derjenigen, welche aus der Methacrylsäure mit unterchloriger Säure erhalten wird.

Mit Ammoniak verbindet sich die α -Methylglycidsäure analog den übrigen Glycidsäuren zu der in mikroskopischen Prismen krystallisirenden Amidooxyisobuttersäure. Bei der ausserordentlich leicht vor sich gehenden Verbindung mit Wasser entsteht die α -Methylglycerinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$, die bei 100° schmilzt und deren Salz $\text{C}_4\text{H}_7\text{KO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in feinen Prismen krystallisiert.

Was das Verhalten der Kaliumsalze der Glycidsäuren zu Wasser im Allgemeinen anbetrifft, so fand Melikow, dass für die Salze der Glycidsäure und der α -Methylglycidsäure ein einstündiges Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen vollständig genügt um sie in die entsprechenden Glycerinsäuren überzuführen, während die Lösung des β -methylglycidsauren Kaliums 16 Stunden dazu erforderte. Derivate der Isocrotonsäure. Die schon längst (vergl. diese Berichte XV, 2286 und XVI, 1268) begonnene Untersuchung dieser Derivate hat bis jetzt noch zu keinen bestimmten Resultaten geführt, was wohl theilweise durch die Unbeständigkeit der Isocrotonsäure selbst, als

auch durch die Schwierigkeit der Darstellung der entsprechenden Derivate bedingt ist.

Jawein.

Untersuchungen über Chelidonsäure von L. Haitinger und A. Lieben (*Monatsh. für Chem.* 5, 339—366). Die Darstellung der Chelidonsäure gelingt am besten nach der von Lietzenmeyer angegebenen Methode in folgender Weise. Der ausgepresste, durch Aufkochen mit Eiweiss und Coliren geklärte Saft wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Bleinitrat versetzt. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Waschen mit 10 Theilen Wasser angerührt, mit Calciumsulfhydrat zersetzt, sofort filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, mit Kohle gekocht und eingedampft. Das auskrystallisirte Kalksalz, welches, wenn es nicht völlig farblos sein sollte, mit Hilfe von Salzsäure und Thierkohle umkrystallisirt werden muss, wird in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, mit Silbernitrat gefällt und das Silbersalz in heissem Wasser suspendirt mit Salzsäure zersetzt. Beim Erkalten krystallisirt reine Chelidonsäure. — Zunächst wurden die Aethyläther der Säure durch Einleiten von Salzsäure in die in absolutem Alkohol suspendirte Säure dargestellt und hierbei nur ein Monäthyl- und ein Diäthyläthyläther (entgegen den Angaben von Sandow, der jedenfalls unreine Produkte in Händen hatte) erhalten. Der Diäthyläther, $C_7H_2O_6(C_2H_5)_2$, krystallisirt in grossen, bei 62.7° schmelzenden Prismen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether und wird durch Kochen mit Wasser theilweise verseift. Der Monäthyläther, $C_7H_3O_6 \cdot C_2H_5$, ist ziemlich leicht in heissem Alkohol, sehr schwer in Wasser und Aether löslich und bildet körnige, bei $223-224^{\circ}$ schmelzende Krystalle.

Beim Kochen mit starken Basen zersetzt sich die Chelidonsäure wie durch quantitative Bestimmungen nachgewiesen wurde, glatt gemäss der Gleichung $C_7H_4O_6 + 3H_2O = C_3H_6O + 2C_2H_2O_4$ in 1 Molekül Aceton und 2 Moleküle Oxalsäure, ohne dass zugleich Kohlensäure oder andere Zersetzungsprodukte auftreten. Dagegen bewirken starke Basen in der Kälte den Uebergang der Chelidonsäure in eine neue Säure, welche durch Wasseraufnahme aus ihr entsteht und wegen der Gelbfärbung ihrer Salze den Namen Xanthochelidonsäure erhalten hat. Diese Säure betrachten die Verfasser als vierbasisch, weil ein aus stark essigsaurer Lösung gefälltes Bleisalz die Zusammensetzung $C_7H_2Pb_2O_7 + H_2O$ zeigte, während die in analoger Weise bereiteten Calcium- und Silbersalze als Gemische von drei- und vierbasischen Salzen sich erwiesen. Diese neutralen Salze zersetzen sich, namentlich in feuchtem Zustande, schon beim Aufbewahren in Oxalat (und Aceton?). Ausserdem wurde ein Monokaliumsalz der Xanthochelidonsäure, $C_7H_5KO_7$, als schwach lichtgelber krystallinischer Niederschlag erhalten. Die mit Salpetersäure neutralisirte alkalische

Lösung der Xanthochelidonsäure giebt mit Blei-, Silber-, Quecksilberoxydul-, Zink-, Baryum- und Calciumsalzen gelbe Niederschläge, jedoch sind ihre Salze mit den drei letzten Metallen in Wasser ziemlich löslich. Ihr Silbersalz wird durch Kochen mit Ammoniak reducirt. Mit Kupfersalzen giebt sie eine grünlichgelbe Fällung, mit Eisenchlorid eine braunflockige Fällung, dagegen bei Gegenwart von etwas Alkali oder Säure eine braune Färbung. Bringt man chelidonsaures Calcium mit Kalilauge zusammen, so bildet das entstehende xanthochelidonsaure Calcium-Kalium eine weiche, durchsichtige, lichtgelbe Masse vom Aussehen erstarrter Leimlösungen. — Die freie Xanthochelidonsäure geht äusserst leicht wieder in Chelidonsäure über, so dass ihre Reindarstellung nicht möglich war. — Durch Behandeln der Chelidonsäure mit Zink und verdünnter Essigsäure wird die Säure zu Hydrochelidonsäure, $C_7H_{10}O_5$, reducirt, welche aus Wasser in farblosen, bei 142° schmelzenden Blättern krystallisirt und wenig in Aether, sehr schwer in Benzol, leichter in Alkohol löslich ist. Das Zinksalz bildet kleine, harte, glänzende Täfelchen, die sehr schwer in kaltem Wasser, in heissem Wasser nur unter Abscheidung von etwas basischem Salz, leicht in heisser wässriger Hydrochelidonsäurelösung sich lösen. Es ist $C_7H_8O_5Zn + 3H_2O$ zusammengesetzt. Das Kalksalz, $C_7H_8O_5Ca + H_2O$, bildet weisse Krusten, das Silbersalz, $C_7H_8O_5Ag_2$, ist ein gelatinöser Niederschlag, das Kupfersalz ist ein blaugrüner, das Bleisalz ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Durch Kaliumpermanganat wird die Hydrochelidonsäure zu Oxalsäure, Bernsteinsäure und wahrscheinlich Kohlensäure oxydirt. Durch Erhitzen mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Jodwasserstoffsäure auf $200-210^\circ$ wird die Hydrochelidonsäure zu (wahrscheinlich normaler) Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, reducirt (Schmp. 103°). Dieselbe Pimelinsäure wird auch beim Erhitzen der Chelidonsäure mit Jodwasserstoff auf $200-210^\circ$ erhalten.

Bei der Reduktion der Xanthochelidonsäure, d. h. der gelben Lösung der Chelidonsäure in Natronlauge, mit Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz einer neuen Säure, der Hydroxanthochelidonsäure, $C_7H_{12}O_7$. Das Natriumsalz wurde erst wiederholt aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt und dann fraktionirt in das Silbersalz, $C_7H_8O_7Ag_2$, verwandelt. Die Säure selbst ist ein dicker Syrup, ihre Salze sind amorph. Mit Jodwasserstoff auf 200° erhitzt liefert sie Pimelinsäure.

Erhitzt man Chelidonsäure auf 240° , so spaltet sie Kohlensäure ab und es destillirt ein bei 215° siedender, bei 32.5° schmelzender Körper, der identisch ist mit dem von Ost aus Komansäure erhaltenen Pyrokoman, $C_5H_4O_2$. Aus ihren Untersuchungen leiten die Verfasser folgende Constitutionsformeln ab:

- 1) Chelidonsäure = $\text{COOH} \cdots \text{C} \cdots \text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{COOH}$;
 $\begin{array}{c} \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH} \cdots \text{CO} \cdots \text{CH} \end{array}$
- 2) Xanthochelidonsäure = $\text{COOH} \cdots \text{COH} \qquad \text{COH} \cdots \text{COOH}$;
 $\begin{array}{c} \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH} \cdots \text{CO} \cdots \text{CH} \end{array}$
- 3) Hydrochelidonsäure = $\text{COOH} \cdots \text{CH} \cdots \text{O}$
 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH} \end{array}$
- 4) Pimelinsäure = $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Pinner.

Untersuchung über Chelidonsäure von Jos. Ud. Lerch (*Monatsh. für Chem.* 5, 367—414). Verfasser, welcher die vorliegende umfangreiche Abhandlung als Fortsetzung seiner in den *Annalen* (57, 273) im Jahre 1846 publicirten Mittheilung betrachtet und eine Reihe persönlicher Bemerkungen vorausschickt, hat zum Theil von anderer Seite bereits kennen gelernte Verbindungen beschrieben. So wurde durch Erwärmen von Chelidonsäure mit Schwefelsäure und Alkohol der Diäthyläther der Säure in rhombischen, bei 62° schmelzenden Prismen, und daraus durch Kochen mit Wasser der Monäthyläther in bei 182—184° schmelzenden Nadeln erhalten. Mit Silbernitrat liefert der Monäthyläther das Silbersalz, $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_8\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5)$, in schief rhombischen Prismen. Durch Ammoniak wird der Diäthyläther wahrscheinlich in das Amid übergeführt, welches in weissen Nadelsternen sich abscheidet. — Hr. Lerch betrachtet jetzt ebenfalls die Chelidonsäure als zweibasische Säure und bestätigt den Uebergang derselben durch überschüssige starke Basen in eine neue, gelbgefärbte, unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich bildende, vierbasische Säure, welche er Chelihydronsäure (Xanthochelidonsäure von Lieben) nennt. Er bestätigt ferner den leichten Zerfall der Chelidonsäure durch starke Basen in Oxalsäure und Aceton. Die freie Chelihydronsäure wurde aus dem Calcium-Kaliumsalze derselben dargestellt. Uebergießt man nämlich das in Wasser suspendirte chelidonsaure Calcium mit Kalilauge, so verwandelt sich die ganze Masse allmählich in eine durchsichtige, gelbe, schneidbare Gallerte, die in Wasser vollständig löslich ist. Dieses Salz liefert beim Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit alkoholhaltigem Aether zuerst etwas Chelidonsäure, dann eine nach dem Verdunsten des Aethers als gelbe amorphe Masse zurückbleibende Substanz, die leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether sich löst und mit Basen gelbe Niederschläge giebt. Mit Eisenchlorid giebt sie blutrothe Färbung, wie die Mekonsäure. Mit Ammoniak neutralisirt giebt sie mit Silbernitrat einen gelben, beim Kochen chokoladebraun werdenden Niederschlag. Von Salzen der Chelihydronsäure werden folgende beschrieben: Das Calciumsalz,

$C_7H_2O_7Ca_2$, aus der Kalium-Calciumverbindung durch Neutralisiren mit Essigsäure dargestellt, ist ein citronengelber Niederschlag. Das gelbe Silbersalz, $C_7H_3O_7Ag_3 + 4H_2O$, durch Versetzen des Ammoniumsalzes der Säure mit Silbernitrat dargestellt, ist ein krystallinischer Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit sich in das chokoladebraune Silbersalz, $C_7H_2O_7Ag_4$, umwandelt. Aus dem Kalisalz der Säure wurde in der Kälte das Silbersalz, $C_7H_3O_7Ag_2Ca + 2H_2O$, als gelber Niederschlag erhalten, der beim Kochen der Flüssigkeit sich chokoladebraun färbte und in das Salz $C_7H_2O_7Ag_3Ca$ überging. Das Calciumsalz giebt ferner mit Bleizucker das Salz $(C_7H_2O_7)_2Pb_5Ca_3 + 6H_2O$, mit Chlorbaryum das Salz $C_7H_2O_7BaCa$ als gelbe Niederschläge. Das Kaliumcalciumsalz, durch wiederholtes Fällen aus wässriger Lösung mit Alkohol gereinigt, hat die Zusammensetzung $C_7H_2O_7Ca_3K + 2H_2O$.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chelidonsäure oder deren Salze entsteht die Verbindung $C_7H_5NO_5$ (Oxyppyridindicarbonsäure), von Lerch Chelidammsäure genannt. Aber die aus dem chelidonsauren Kalk mittelst Ammoniak gewonnene Verbindung gab nach dem Uebersättigen mit Salzsäure einen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3O_{10} = C_7H_4NO_5NH_4 + C_7H_5NO_5$ oder, was der Verfasser ebenfalls für möglich hält, $C_7H_4(NH_2)O_4 + C_7H_5NO_5 + H_2O$ besitzt. Erst durch Kochen dieser Substanz mit Kallilauge, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, und nachherigem Abscheiden mit Salzsäure gewinnt man die eigentliche Chelidammsäure, $C_7H_5NO_5 + H_2O$. Die Chelidammsäure krystallisirt in geraden rhombischen Prismen und löst sich in 631 Theilen Wasser, die Ammonverbindung, $C_{14}H_{13}N_3O_{10}$, löst sich erst in 1576 Theilen Wasser und bildet schiefe, sechsseitige Prismen. In Alkohol ist die Chelidammsäure sehr schwer, in Aether kaum löslich, mit Eisenchlorid und Eisenvitriol giebt sie morgenrothe Färbung. Von Verbindungen der Säure sind dargestellt worden: Der Diäthyläther, $C_7H_3NO_5(C_2H_5)_2 + H_2O$, der aus Aether in langen, bei 80 bis 81° schmelzenden Nadeln krystallisirt, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und durch Kochen mit Wasser verseift wird. Das Bleiammoniumsalz, $C_7H_2NO_5 \cdot Pb \cdot NH_4$, aus dem chelidonsauren Blei durch Ammoniak dargestellt, bildet leicht lösliche und leicht verwitternde Nadeln, das Bleisalz, $(C_7H_2NO_5)_2Pb_3$, aus dem vorhergehenden Salz durch Fällen mit Bleiacetat dargestellt, ist ein käseartiger Niederschlag, der sich schnell in lange Nadeln verwandelt. Ein zweites Bleisalz, $C_7H_3NO_5 \cdot Pb$, durch Ansäuern des Bleiammoniumsalzes mit Essigsäure dargestellt, ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag. Aus dem Bleiammoniumsalz wurde ferner durch Fällen dargestellt das Bleisilbersalz, $C_7H_2NO_5PbAg$, und das Bleibaryumsalz, $(C_7H_2NO_5)_2Pb_2Ba + 3H_2O$. Das sekundäre Bleisalz, $C_7H_3NO_5Pb$, löst sich in Alkalien

und Alkalicarbonaten auf, aus ihm wurden durch Lösen in Kaliumcarbonat gewonnen das Bleikaliumsalz, $C_7H_2NO_5PbK + 3H_2O$, als in kaltem Wasser schwer lösliches Salz. Das Silbersalz, $C_7H_3NO_5Ag_2$, entsteht durch Fällen der Chelidammsäure mit Silbernitrat als gallertartiger Niederschlag. — Durch Stehenlassen von chelidonsaurem Kalk mit Ammoniak erhält man zunächst ein schwach gelbliches Salz von der Zusammensetzung $(C_{14}H_8N_3O_{10})_2Ca_5 + 8H_2O$, welches beim anhaltenden Kochen mit Wasser unter Ammoniakentwicklung in sekundäres chelidammsaures Calcium, $C_7H_3NO_5Ca + 2H_2O$ (seidenglänzende Nadelbüschel), übergeht. Letzteres giebt mit Kalkwasser das tertiäre Salz $(C_7H_2NO_5)_2Ca_3$ in durchsichtigen Prismen. Chelidammsaures Ammonium giebt mit Chlorcalcium einen krystallinischen Niederschlag des Calciumammoniumsalses, $C_7H_2NO_5CaNH_4 + 2H_2O$.

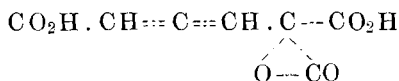
Setzt man Brom zu mit Wasser angerührter Chelidammsäure, so entsteht Bromchelidammsäure, $C_7H_3Br_2NO_5 + 2H_2O$, welche aus warmem Wasser in langen Nadeln oder Prismen krystallisirt, schwer in Wasser sich löst, an der Luft verwittert und beim Erhitzen ebenso wie die Chelidammsäure $2CO_2$ abspaltet und in eine leicht sublimirende, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz (Dibromoxypyridin?) übergeht. Das Silbersalz der gebromten Säure $C_7HBr_2NO_5Ag_2$ entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zur Säurelösung als krystallinischer Niederschlag. Dichlorchelidammsäure, $C_7H_3Cl_2NO_5 + H_2O$, entsteht beim Einleiten von Chlor in die in überschüssiger Kalilauge gelöste Chelidammsäure und bildet verwitternde Nadelbüschel. Beim Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab und liefert ein in Nadeln sublimirbares Produkt. Das Silbersalz, $C_7Cl_2NO_5Ag_3$, und das Bleisalz, $(C_7Cl_2NO_5)_2Pb_3$, sind krystallinische Niederschläge. Dijodchelidammsäure, $C_7H_3J_2NO_5$, durch Eintragen von Jod in die in überschüssiger Kalilauge gelöste Chelidammsäure erhalten, bildet sich leicht verfilzende Nadeln und entwickelt beim Erhitzen Joddämpfe. — Das beim Erhitzen der Chelidammsäure entstehende Oxypyridin nennt Verfasser Chelamin, C_5H_5NO , und beschreibt es als eine mit $1H_2O$ in verwitternden Nadeln oder Prismen krystallisirende, wasserhaltig bei 62° , wasserfrei bei $95-96^\circ$ schmelzende, leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether lösliche Substanz, deren Platinsalz, $(C_5H_5NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, in verwitternden, grossen rhombischen Säulen krystallisirt. Mit Quecksilberchlorid giebt die freie Base die Verbindung $C_5H_5NO \cdot HgCl_2$ als krystallinischen Niederschlag, mit Silbernitrat die Verbindung $C_5H_5NO \cdot HNO_3 \cdot AgNO_3$, welche wasserlöslich ist und in rhombischen Tafeln krystallisirt.

Das Chlorhydrat $C_5H_5NO \cdot HCl$ giebt mit Quecksilberchlorid das Doppelsalz $C_5H_5NO \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ (lange weisse Nadeln).

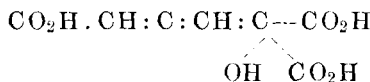
Das Anilinsalz der Chelidonsäure liefert beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung ein Anilid $C_{11}H_{11}NO + 2H_2O$, welches in

langen Nadeln krystallisirt und sich weder mit Platinchlorid, noch mit Quecksilberchlorid, noch mit Silbernitrat verbindet. — Ausserdem erwähnt Verfasser, ohne die entsprechenden Verbindungen näher zu beschreiben, dass durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Chelidonsäure neben der Chelidamsäure in kleiner Menge eine schwefelhaltige Säure entsteht, deren Kalksalz grün gefärbt ist; dass ferner aus der Chelihydronsäure eine schwefelhaltige Säure entsteht, deren Salze roth sind; dass endlich bei Behandlung des chelidonsauren Kalks mit Calciumsulfhydrat das Salz einer dritten schwefelhaltigen Säure entsteht, die bei versuchter Abscheidung aus ihrem krystallisirten Kalksalz in Oxalsäure und einen nach *Asa foetida* riechenden Körper (Schwefelaceton?) gespalten wird. Durch Jodwasserstoff und amorphen Phosphor wird die Chelidonsäure in eine Hydrochelidonsäure übergeführt. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Chelidonsäure in Kohlen- säure und Chelsäure (Pyrokoman).

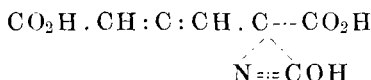
Auf die ausführlichen theoretischen Deduktionen des Verfassers, nach denen der Chelidonsäure die Constitution



der Chelihydronsäure die Constitution



und der Chelidamsäure



zugeschrieben wird, kann hier nicht eingegangen werden. Pinner.

Ueber das Triacetat eines Butylglycerins von L. Prunier (*Compt. rend.* 99, 193). Vor längerer Zeit hat Verfasser durch Einwirkung von Chlor auf das Jodhydrat des Gährungsbutylalkohols ein Trichlorbutan $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$ und aus diesem durch Erhitzen mit Wasser ein Isobutylglycerin dargestellt. Dasselbe wird allmählich fest, destillirt unter dem Druck von 18 mm bei 240° und bildet mit Kalk eine krystallisirbare, durch Wasser zersetzliche Verbindung. Durch erschöpfendes Erhitzen mit Essigsäure wurde aus dem Glycerin eine Verbindung erhalten, welche nahezu die Zusammensetzung eines Triacetats besass. Pinner.

Polarimetrische Untersuchungen über die aus ihren Nitroverbindungen regenerirte und über die mit Schwefelsäure behandelte Cellulose von A. Levallois (*Compt. rend.* 99, 43). Verfasser hat gefunden, dass die aus Schiessbaumwolle und aus Collodium-

wolle mittelst Eisenchlorür regenerirte Cellulose, ebenso die mit Schwefelsäure kurze Zeit behandelte Cellulose (Papierfasern) nahezu dasselbe Drehungsvermögen besitzt, wie reine Cellulose. Die geringen Abweichungen schreibt er im ersten Fall einer theilweisen Hydrürung, im zweiten Fall einer theilweisen Hydratirung zu. Behandelt man Cellulose längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure, so dass in der entstandenen Lösung durch Wasserzusatz kein Niederschlag mehr entsteht, so büsst die durch Alkohol aus der Lösung fällbare Cellulose ihr Drehungsvermögen mehr oder minder stark, je nach der Einwirkungsdauer der Säure, ein.

Pinner.

Ueber Perseït, eine dem Mannit ähnliche Zuckerart von A. Muntz und V. Marcano (*Compt. rend.* 99, 38). Die Früchte von *Laurus Persea*, welche ein fleischiges öliches Pericarpium und holzigen Kern besitzen, sollen nach früheren Untersuchungen von Aréquin und Melsens Mannit enthalten. Es ist jedoch in ihnen eine eigenthümliche, dem Mannit gleich zusammengesetzte Zuckerart vorhanden, welche die Verfasser Perseït ($C_6H_{14}O_6$) nennen. Man zieht die zerstoßenen Kerne entweder mit kochendem Alkohol, oder mit Wasser, welches etwas Bleisubacetat enthält, aus. Der Perseït krystallisirt leicht in kleinen Nadeln, schmilzt bei $183.5-184^{\circ}$ (Mannit bei 164° , Dulcit bei 183.5°), löst sich bei 15° in 16 Th. kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol, ist selbst in concentrirter Lösung optisch inactiv, wird aber auf Zusatz von Borax rechtsdrehend. Auf alkalische Kupferlösung ist er auch nach Behandlung mit verdünnten Säuren ohne Wirkung, durch Hefe kann er nicht in Gärung versetzt werden und durch heisse Salpetersäure wird er in Oxalsäure (nicht in Schleimsäure wie Dulcit) verwandelt. Salpeterschwefelsäure führt ihn in explosives Trinitrat über, welches wenig in kaltem, ziemlich in heissem Alkohol sich löst und daraus in voluminöser Krystallmasse sich absetzt, beträchtlich in Aether löslich ist und in einer Lösung in Alkohol-Aether rechtsdrehend ist. — Bei 250° entwickelt der Perseït, ohne sich erheblich zu färben, Wasser und verwandelt sich theilweise in eine dem Mannitan ähnliche Verbindung. — Die reifen Kerne enthalten 6—8 pCt.; das Pericarp je nach dem Reifezustand 1.8—6.3 pCt., auch die trockenen Blätter des Baumes nahezu 2 pCt. des Zuckers. In den Früchten vermindert sich während des Reifens der Gehalt an Perseït, während der Gehalt an Oel zunimmt. Bei der Keimung verschwindet der Zucker.

Pinner.

Einwirkung des Induktionsfunkens auf Benzol, Toluol und Anilin von A. Destrem (*Compt. rend.* 99, 138). Lässt man den Induktionsfunken durchschlagen durch Benzol u. s. w., so entwickeln sich kleine Gasbläschen und es entsteht neben festen, in der Flüssig-

keit sich lösenden Substanzen Kohle. Die Gase bestehen beim Benzol aus Acetylen (42—43 pCt.) und Wasserstoff (57—58 pCt.), beim Toluol aus Acetylen (23—24 pCt.) und Wasserstoff (76—77 pCt.), beim Anilin aus Acetylen (21 pCt.), Wasserstoff (65 pCt.), Blausäure (9 pCt.) und Stickstoff (5 pCt.).

Pinner.

Ueber einige Derivate des Metaxylois von A. Colson (*Compt. rend.* **99**, 40). Verfasser hat aus reinem Metaxylois das Dibromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, dargestellt und nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther in bei 77.1° schmelzenden Krystallen von der Dichte 1.734 bei 0° , 1.61 bei 90° erhalten. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser, welchem die zur Neutralisation der Bromwasserstoffsäure nöthige Menge Kaliumcarbonat zugesetzt ist, entsteht daraus das Metaxyloxyglycol oder Isophthalylalkohol, $C_6H_4(CH_2OH)_2$, welches aus Aether in farblosen, bitteren, mikroskopischen, bei $45.5—46.2^\circ$ schmelzenden Krystallen erhalten wird. Es löst sich bei 12° in 7 Theilen Aether, viel leichter in Wasser, bildet sehr leicht übersättigte Lösungen und giebt bei der Oxydation Isophthalsäure, beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure das bei 77° schmelzende Dibromid und beim Erhitzen mit Salzsäure bei 34.2° schmelzendes Dichlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$.

Pinner.

Wirkung des Acetylchlorids auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid von J. Ch. Essner und E. Gossin (*Bull. soc. chim.* **42**, 95—98). 1 kg Toluol wird mit 25 g Aluminiumchlorid in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben gebracht und mit 200 g Acetylchlorid in kleinen Portionen versetzt, während man von Zeit zu Zeit kleine Mengen Aluminiumchlorid hinzufügt. Die Mischung erhitzt sich unter heftiger Reaktion auf $60—70^\circ$, wird nach Aufhören der Salzsäureentwicklung in Wasser gegossen, dekantirt, durch Destillation vom Toluolüberschuss befreit und fraktionirt: aus dem bei $218—226^\circ$ siedenden Antheil wird bis zu 10 pCt. der theoretischen Ausbeute *m*-Tolylmethylketon (Acetyltoluol), $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$, isolirt als eine bei $224—225^\circ$ siedende, bei 20° nicht erstarrende, angenehm riechende, klare Flüssigkeit von der Dichte 0.9891 bei 22° ; es liefert bei der Oxydation Isophthalsäure, während die Fraktion $218—226^\circ$ ausserdem kleine Mengen Phtal- und Terephtalsäure giebt, so dass also bei der Reaktion neben *m*-, etwas *o*- und *p*-Tolylmethylketon entstanden ist. Durch siedendes, alkoholisches Kali zerfällt das Keton in Toluol und Essigsäure.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Dimethylparatoluidin und Dimethylanilin auf Aethylenbromid von H. Hübner, Alfred Tolle und Wilh. Athenstädt (*Ann.* **224**, 331—353). Durch erschöpfende

Einwirkung von Jodmethyl auf Paratoluidin wurde zunächst das Jodmethylat des Dimethyltoluidins bereitet und dieses nach dem Umkrystallisiren mittelst Bleioxyd in das Trimethyltolylammoniumhydrat verwandelt, welches schliesslich durch trockene Destillation zu Dimethyltoluidin zersetzt wurde. So gewonnenes reines Dimethyltoluidin (Sdp. 207.5°) wurde mit Aethylenbromid 3—4 Tage lang auf $100-110^{\circ}$ erhitzt, (wobei neben dem Bromid einer Ammoniumbase, Aethylen-ditolyldimethylammoniumbromid, $C_{20}H_{20}N_2Br_2 = C_7H_7N(CH_3)_2 \cdot C_2H_4 \cdot C_7H_7N(CH_3)_2 \cdot Br_2$, auch eine Aminbase, Aethylen-di-tolylmethylamin, $C_7H_7N(CH_3) \cdot C_2H_4 \cdot C_7H_7N(CH_3) = C_{18}H_{24}N_2$, entsteht), die erhaltene Masse durch Kochen mit Wasser von den nicht in Reaktion getretenen Aethylenbromid und Dimethyltoluidin befreit, der Rückstand mit Ammoniak versetzt, wodurch die Aminbase $C_{18}H_{24}N_2$ abgeschieden wird, und die Lösung mit Silbercarbonat zersetzt. Das so erhaltene Carbonat der Ammoniumbase des Aethylen-ditolyldimethylammoniumhydrats wurde in verschiedene Salze verwandelt. Die Quecksilberchloridverbindung $C_{20}H_{30}N_2Cl_2 \cdot 2HgCl_2$ ist ein auf Zusatz von Sublimat zur salzsauren Lösung der Base entstehender weisser, krystallinischer Niederschlag, der bei $159-162^{\circ}$ schmilzt. Die Platinchloridverbindung $C_{20}H_{30}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$ bildet orangerothe Nadeln. Die Zinnchloridverbindung $C_{20}H_{30}N_2Cl_2 \cdot SnCl_4$, durch anhaltendes Kochen des in concentrirter Salzsäure gelösten mittelst Zinnchlorür erhaltenen Niederschlags dargestellt, bildet farblose Nadeln. Das Pikrat, $C_{20}H_{30}N_2 \cdot (C_6H_2N_3O_7)_2$, bildet gelbe, bei $195-197^{\circ}$ schmelzende Nadeln. Die einfachen Salze der Ammoniumbase sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Die Aminbase, das Aethylen-di-methyltolylamin, $C_{18}H_{24}N_2$, entsteht beim anhaltenden Kochen des oben erwähnten Carbonats und krystallisirt in grossen Tafeln oder Säulen, die sehr leicht in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol, wenig in Wasser sich lösen und bei $79.5-80.5^{\circ}$ schmelzen. Ihre Salze zersetzen sich beim Erwärmen unter Abspaltung der Base. Das Chlorhydrat ist äusserst leicht löslich, das Jodhydrat ist leicht löslich, das Chromat ein gelber, schnell braun und harzig werdender Niederschlag, das Oxalat bildet farblose Nadeln, die Quecksilberchloridverbindung $C_{18}H_{24}N_2Cl_2 \cdot HgCl_2$ schwer lösliche, bei 190° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die Platinchloridverbindung $C_{18}H_{24}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$ ist ein gelbes, fast unlösliches Pulver. Die Aminbase vereinigt sich mit ein Jodmethyl zu einem in farblosen Nadeln krystallisirenden, bei 100° sich zersetzenden Jodmethylat, $C_{18}H_{24}N_2 \cdot CH_3J$. Beim starken Erhitzen zersetzt sich das Aethylen-di-methyltoluidin in überdestillirendes Dimethyltoluidin und in zurückbleibendes Triäthylen-tritolyltriamin, $(C_7H_7N \cdot C_2H_4)_3$, welches bei $185-186^{\circ}$ schmilzt

Dimethylanilin, welches in gleicher Weise wie das Dimethyltoluidin in reinem Zustande gewonnen wurde, wurde mit Aethylenbromid 60 Stunden lang im Wasserbade erhitzt und dabei als Hauptprodukt Aethylen-di-phenyldimethylammoniumbromid, $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot C_2H_4 \cdot C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot Br_2$, erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, zerfliesslichen Prismen oder Nadeln, die durch Bleihydrat in das langsam krystallisirende Aethylen-di-phenyldimethylammoniumhydrat umgewandelt werden. Das aus dem Chlorid durch Silbercarbonat hergestellte Carbonat ist eine Krystallmasse, welche bei der trockenen Destillation Dimethylanilin liefert. Das Chlorid, $C_{18}H_{26}N_2Cl_2$, bildet in Alkohol leicht lösliche, zerfliessliche Prismen, das Platinchloriddoppelsalz, $C_{18}H_{26}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, die Quecksilberchloridverbindung $C_{18}H_{26}N_2Cl_2 \cdot 3HgCl_2$ ist ein weisser, krystallinischer, unter Zersetzung bei $174-175^0$ schmelzender Niederschlag. Das Jodid, $C_{18}H_{26}N_2J_2$ bildet sehr leicht lösliche, fettglänzende Blätter, das Pyrochromat, $C_{18}H_{26}N_2 \cdot Cr_2O_7$, ziegelrothe, in heissem Wasser leicht lösliche Nadelbüschel, die bei 190^0 schmelzen und bei 192^0 sich zersetzen; das Pikrat bildet schwer in kaltem Alkohol lösliche, bei 124^0 schmelzende Nadeln. Pinner.

Einwirkung von Eisenchlorid auf Orthophenyldiamin von Friedrich Wiesinger (*Ann.* 224, 353). Verfasser hat den durch Eisenchlorid in einer Lösung von salzsaurem Orthophenyldiamin entstehenden, in rubinrothen Nadeln sich abscheidenden Körper untersucht und seine Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_6O \cdot 2HCl$ gefunden. Er entsteht nach der Gleichung $4C_6H_4(NH_2)_2 \cdot HCl + H_2O + 10FeCl_3 = C_{24}H_{18}N_6O \cdot 2HCl + 2NH_4Cl + 10FeCl_2 + 14HCl$. Die freie Base $C_{24}H_{18}N_6O$ ist ein ockergelber, beim Umkrystallisiren sich zersetzender Niederschlag. Das Chlorhydrat enthält $5H_2O$, von denen es über Schwefelsäure unter Braunfärbung $4H_2O$ verliert. Es ist leicht zersetzlich. Das Sulfat, $C_{24}H_{18}N_6O \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$, ist beständiger und krystallisirt aus Wasser in stark glänzenden, dem Chromsäureanhydrid ähnlichen Nadeln. Das Nitrat ist sehr unbeständig. Pinner.

Ueber Acetonhydrochinon von S. Habermann (*Monatsh. für Chem.* 5, 329). Beim Auflösen von Hydrochinon in warmem Aceton scheidet sich je nach der relativen Menge des angewandten Acetons entweder beim Abkühlen oder beim Verdunsten eine Verbindung beider in schönen Krystallen ab, $C_6H_6O_2 \cdot C_3H_6O$, welche beim Liegen an der Luft sämmtliches Aceton verliert. Pinner.

Ueber einen neuen Alkohol aus dem Vogelleim der Stechpalme von J. Personne (*Compt. rend.* 98, 1585). Der aus *Ilex aquifolium* dargestellte Vogelleim, eine zähe, grünliche Masse, verliert bei 100^0 26—27 pCt. Wasser, enthält ferner 23 pCt. fremder Bestand-

theile (hauptsächlich Calciumoxalat), die durch Auflösen der Masse in Chloroform oder Petroleumäther zu entfernen sind und besteht aus einem Gemisch von Aethern eines eigenthümlichen Alkohols, der dem Benzylalkohol homolog zu sein scheint. Durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift, durch Waschen der Seife mit Wasser, schliesslich mit verdünnter Essigsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, wodurch eine schwerer lösliche Substanz entfernt wird, gereinigt, bildet der Alkohol farblose, bei 175° schmelzende Krystalle, die in kochendem, 90proc. Alkohol, in Aether und Chloroform fast in allen Verhältnissen löslich sind und die Zusammensetzung $C_{23}H_{44}O$ besitzen. Mit Essigsäureanhydrid behandelt giebt der Alkohol ein bei $204-206^{\circ}$ schmelzendes Acetat. Der Alkohol wird als Illicylalkohol bezeichnet.

Pinner.

Ueber die symmetrische Azophenylessigsäure von Wittenberg (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (1) 589). Voraussetzend, dass die von Radziszewski (*diese Berichte* II, 210) beschriebene Azophenylessigsäure keine Azoverbindung sein kann, schlug Verfasser zur Darstellung dieser Säure einen anderen und zwar folgenden Weg ein. Er reducirte die aus dem Nitrobenzylcyanid (*diese Berichte* XIV, 2342) erhaltene Nitrophenylessigsäure mittelst Natriumamalgam, fällte dann die entstandene alkalische Lösung durch Salzsäure und löste den erhaltenen voluminösen, gelben Niederschlag der Azosäure, zur Reinigung derselben, in viel heissem Alkohol. Die symmetrische Azophenylessigsäure, $[C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$, krystallisirte beim Erkalten dieser alkoholischen Lösung in kleinen, gelben Prismen aus. In Wasser, selbst in heissem, in Aether und Benzol erwies sich die Säure als unlöslich, als wenig löslich in Chloroform. Beim Erwärmen bis auf 300° scheint sie sich zu zersetzen. Von ihren Salzen wurden die des K, Na, Ba und Ag dargestellt. Letzteres, $C_{16}H_{22}Ag_2O_4N_2$, bildet einen amorphen, hellgelben Niederschlag.

Jawein.

Ueber die Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure von Joseph Zehenter (*Monatsh. f. Chem.* 5, 332). Durch sechsständiges Erhitzen gleicher Theile Phenol und Hippursäure mit der 2—3fachen Menge Schwefelsäure auf 140° erhält man neben Benzoësäure ein Sulfophenylglycocoll, $C_8H_9NSO_5 = C_6H_4(SO_3H)NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Man verdünnt das Reaktionsprodukt mit Wasser, entfernt die Benzoësäure durch Filtriren und Ausschütteln mit Aether, versetzt die wässrige Lösung mit überschüssigem Bleicarbonat, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft ein. Die neue Säure krystallisirt in monoklinen Platten mit $1H_2O$, das sie beim Erhitzen nicht ohne Zersetzung verliert, schmilzt bei $183-185^{\circ}$, ist leicht löslich in kaltem Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in kaltem

absolutem Alkohol und in Aether und giebt mit Eisenchlorid schwach violett-rothe Färbung. Das Silbersalz, $C_8H_8NSO_5Ag + 3H_2O$, bildet leicht lösliche, äusserst lichtempfindliche Säulen, das Baryumsalz, $(C_8H_8NSO_5)_2Ba + H_2O$, gelbe Prismen, das Kupfersalz blaue Warzen, das Kaliumsalz farblose Prismen. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure unter Bildung von Phenol. Mit Salpetersäure scheint sie Nitroverbindungen zu liefern.

Pinner.

Ueber die Hydroparacumarsäure von E. Stöhr (*Ann.* **225**, 57—94). Verfasser hat die Hydroparacumarsäure synthetisch durch Reduktion des Paranitrozimmtsäureäthers u. s. w. dargestellt und eingehend untersucht. Paranitrozimmtsäureäther vom Schmp. 137—138° wird in der dreifachen Menge Alkohol suspendirt und mit Zinkstaub und Salzsäure ohne Abkühlung behandelt, nach 24stündigem Stehen filtrirt, das Filtrat mit Soda neutralisirt und mit essigsauerm Natron das Zinkdoppelsalz der Paramidohydrozimmtsäure gefällt. Dieses Salz wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die berechnete Menge Natriumnitritlösung nach und nach hinzugefügt und die entstandene Diazoverbindung nach dem Durchleiten von Luft zur Entfernung freier salpetriger Säure langsam in der Lösung erwärmt. Man dampft alsdann ein, extrahirt mit Aether und krystallisirt die nach Verdampfung der ätherischen Lösung zurückbleibende Hydroparacumarsäure, $C_9H_{10}O_3$, mit Hilfe von Thierkohle aus Wasser um. Sie bildet schwach gelbe, monokline Prismen, schmilzt bei 128—129° und reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Das Ammoniumsalz bildet sehr leicht lösliche Krystalle, das Kupfersalz blaugrüne Prismen, das ziemlich leicht lösliche Silbersalz mikroskopische Nadeln. Der Aethyläther ist ein dickes, nach Rhabarber riechendes Oel, das Amid bildet leicht in warmem Wasser lösliche Nadelbüschel. — In wässriger Lösung mit Bromwasser versetzt liefert die Säure Dibromhydroparacumarsäure, $C_9H_8Br_2O_3$, welche aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt, wenig in Wasser, sehr leicht in Eisessig sich löst und bei 107—108° schmilzt. Sie bildet leicht Salze mit 2 Aeq. Basis, von denen die Salze der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser leicht, die der Schwermetalle sehr schwer löslich sind. Das Ammoniumsalz, $C_9H_6Br_2O_3(NH_4)_2$, bildet farblose Nadeln, das Silbersalz, $C_9H_6Br_2O_3Ag_2$, ist ein amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag, das Kupfersalz ein schmutzig gelber, amorpher, das Bleisalz ein weisser, amorpher, das Eisenoxydsalz ein schmutzig grauer, amorpher Niederschlag. — Durch Eintragen in Salpetersäure ($d = 1.4$) wird die Hydroparacumarsäure in eine Dinitroverbindung übergeführt. Die Dinitrohydroparacumarsäure, $C_9H_8(NO_2)_2O_3$, bildet rhombische Krystalle, die bei 137.5° schmelzen, sehr wenig in kaltem, noch weniger in säurehaltigem Wasser, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure

sich lösen und die Haut intensiv gelb färben. Sie ist eine zweibasische Säure, deren saure Salze Carbonate zu zersetzen vermögen. Ihre sauren Aether können durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Säure, ihre neutralen Aether aus dem Silbersalz mittelst Alkyljodid gewonnen werden. Das neutrale Ammoniumsalz verliert beim Trocknen Ammoniak und geht in das saure Salz $C_9H_7(NO_2)_2O_3NH_4$ über, welches rothgelbe, bei 230^0 unter Gasentwicklung schmelzende Nadeln bildet. Aus diesem Salze können die anderen sauren Salze am bequemsten dargestellt werden. Das saure Baryumsalz bildet orangegelbe Nadeln, das saure Calciumsalz rothgelbe Prismen, das Eisensalz rothbraune, amorphe Flocken, das Kupfersalz ist ein hellgelber, allmählich braungelb werdender Niederschlag, das Silbersalz, $C_9H_7(NO_2)_2O_3Ag$, ein rothgelber, flockiger, schnell krystallinisch werdender, in heissem Wasser ziemlich leicht löslicher und daraus in Nadelsternen krystallisirender Niederschlag. — Das neutrale Ammoniumsalz, $C_9H_6(NO_2)_2O_3(NH_4)_2$, fällt auf Zusatz von Ammoniak zur alkoholischen Lösung der Säure in gelben Nadeln aus, das Silbersalz, $C_9H_6(NO_2)_2O_3Ag_2$, bildet dunkelrothe, schwer lösliche Nadeln. Der saure Methyläther, $C_9H_7(NO_2)_2O_3 \cdot CH_3$, ist fast farblos, sehr wenig löslich in Wasser, mit gelber Farbe löslich in Alkohol und bildet lange, bei 87^0 schmelzende Nadeln; der saure Aethyläther, $C_9H_7(NO_2)_2O_3 \cdot C_2H_5$, bildet citronengelbe, sechsseitige, dünne Tafeln, die bei $74-75^0$ schmelzen. Diese Aether zersetzen Carbonate und bilden Salze. So wurden dargestellt mittelst Silbercarbonat das Silbersalz des Methyläthers, $C_9H_6Ag \cdot (NO_2)_2O_3CH_3$, welches in ziemlich leicht löslichen zinnoberrothen Nadeln krystallisirt und das Silbersalz des Aethyläthers, $C_9H_6Ag(NO_2)_2O_3 \cdot C_2H_5$, welches dunkelrothe Nadelbüschel bildet. Aus diesen Silbersalzen wurden die neutralen Aether der Dinitrosäure dargestellt. Der Dimethyläther, $C_9H_6(NO_2)_2O_3(CH_3)_2$, krystallisirt in langen, farblosen, bei 53^0 schmelzenden Prismen, der Methyläthyläther, $C_9H_6(NO_2)_2O_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$, in farblosen, glänzenden, bei 71^0 schmelzenden Nadeln; der Aethylmethyläther, $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot (OC_2H_5) \cdot CH_2CH_2CO_2CH_3$, in farblosen, bei 36^0 schmelzenden Nadeln; der Diäthyläther, $C_9H_6(NO_2)_2O_3(C_2H_5)_2$, in farblosen, flachen, bei $49-50^0$ schmelzenden Nadeln oder Blättern. Beim Verseifen dieser neutralen Aether mit mässig starker Schwefelsäure in essigsaurer Lösung entstehen die Aethersäuren der Dinitrohydroparacumarsäure. So entsteht sowohl aus dem Dimethyl-, wie aus dem Methyläthyläther der Dinitrosäure die Dinitromethylhydroparacumarsäure, $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot (OCH_3) \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$, welche in glänzenden Nadelsternen krystallisirt, sehr wenig in Wasser sich löst und bei 124^0 schmilzt. In gleicher Weise entsteht aus dem Diäthyläther die Dinitroäthylhydroparacumarsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(O C_2H_5)(CH_2CH_2CO_2H)$, welche aus

verdünntem Alkohol in langen dünnen, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Salze dieser Aethersäuren sind meist farblos. Durch Alkalien werden sie leicht zu der Dinitrosäure selbst verseift, ebenso durch längeres Kochen mit Mineralsäuren und durch Erhitzen mit Wasser auf 160° . Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, gegen welche die neutralen Aether sehr beständig sind, gehen die Aethersäuren in die alkylirten Dinitroparoxybenzoësäuren über, die Methyläthersäure z. B. in Dinitroanissäure vom Schmelzp. 180° . — Erhitzt man die Aethersäuren mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° , so entsteht das Ammoniumsalz der Dinitroparamidohydrozimmtsäure, $C_6H_2(NO_2)_2NH_2 \cdot CH_2CH_2CO_2H$, welche auf Zusatz von Säuren gefällt in gelben Nadeln krystallisirt, wenig in Wasser und kaltem Alkohol löslich ist und bei 194° schmilzt. Ihre Salze sind ziemlich schwer in Wasser löslich. Das Ammoniumsalz, $C_8H_6(NO_2)_2 \cdot NH_2 \cdot CO_2NH_4$, bildet rothgelbe Blätter, das Baryumsalz, $[C_8H_6(NO_2)_2NH_2 \cdot CO_2]_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, goldgelbe, breite, beim Erhitzen heftig verpuffende Blätter, das Calciumsalz gelbe, sehr schwer lösliche Nadeln, das Bleisalz gelbe, fast unlösliche Nadeln, das Silbersalz gelbe Nadeln. Der Methyläther, $C_8H_6(NO_2)_2NH_2CO_2CH_3$, durch Erhitzen des Dimethyläthers der Dinitrohydroparacumarsäure mit wässrigem Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, rothgelben, bei 102° schmelzenden Blättern, der Aethyläther, in gleicher Weise dargestellt, in goldgelben, bei 95° schmelzenden Blättern. Durch Erhitzen mit Aetzkalkalien wird die Dinitroamidohydrozimmtsäure in Dinitrohydroparacumarsäure zurückverwandelt. Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung auf sie. — Die Aethersäuren und die neutralen Aether der Dinitrohydroparacumarsäure geben mit alkoholischer Kalilauge intensive Bläufärbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

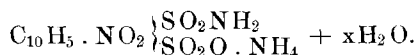
Beim Nitriren der Hydroparacumarsäure mit etwas verdünnterer Salpetersäure bei niederer Temperatur entsteht Mononitrohydroparacumarsäure, $C_9H_9(NO_2)O_3$, welche aus Wasser in orange-gelben, bei 90.5° schmelzenden Nadelbüscheln krystallisirt und intensiv rothe Salze bildet. Der saure Methyläther bildet gelbe, bei 64° schmelzende Nadeln, der Aethyläther bei 31° schmelzende, flache Nadeln. Beide Aether zersetzen noch Carbonate. Die Säure giebt ein unbeständiges Amidprodukt.

Pinner.

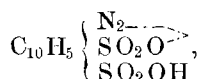
Ueber Mononitronaphtalin - α - disulfonchlorid und einige daraus dargestellte neue Naphtalinderivate von J. E. Alén (*Oefvers. of Kongl. Vet. akad. förh.* 1883, Hft. 8). Wird Naphtalin- α -disulfonchlorid mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure behandelt, entsteht ein Gemenge eines Mono- und eines Dinitrosubstitutionsproduktes. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind vom Verfasser schon früher beschrieben

(diese Berichte XVI, 570). Das erstgenannte Chlorid giebt mit Wasser auf 150° erhitzt, die Mononaphtalin- α -disulfosäure, welche in Wasser leicht löslich ist und in feinen Nadeln krystallisirt. Das Kaliumsalz, dieser Säure enthält 3 Moleküle Wasser, das Natrium-
salz 6 Moleküle, das Silbersalz 3 Moleküle, die Baryum- und Calciumsalze 5 Moleküle, und das Bleisalz 4 Moleküle Wasser.

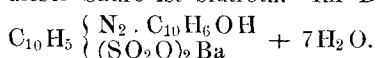
Bei Behandlung mit warmer wässriger Ammoniaklösung giebt das Chlorid zwei Körper; der eine ist Mononitronaphtalin- α -disulfonamid, $C_{10}H_5 \cdot NO_2(SO_2NH_2)_2$, welcher bei 286—287° schmilzt, der andere ist Ammoniummononitronaphtalin- α -sulfonamid-sulfonat,



Monoamidonaphtalin- α -disulfosäure, $C_{10}H_5 \cdot NH_2(SO_2OH)_2$, durch Reduktion mit Schwefelammonium erhalten, ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt aber nicht gut. Das saure Kaliumsalz dieser Säure, welches leicht in warmen, schwer in kaltem Wasser sich löst, krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser. Auch das saure Ammoniumsalz, sowie die neutralen Salze des Silbers, Baryums und Bleies wurden vom Verfasser untersucht. Salpetrige Säure in eine abgekühlte, alkoholische Lösung der Säure geleitet, führt diese in Diazonaphtalin- α -disulfosäure,



über. Die mit Aether ausgefällte Säure bildet kleine, hellgelbe Nadeln. Die Diazoverbindung reagirt mit Phenolen. Das β -Naphtol addirt sich direkt zu der Säure. Es entsteht β -Naphtol-azonaphtalin- α -disulfosäure, $C_{10}N_5 \left\{ \begin{array}{l} N_2 \cdot C_{10}H_6OH \\ (SO_2OH)_2 \end{array} \right.$ Die Lösung



Hjelt.

Ueber Dinitronaphtalin- α -disulfonchlorid und einige daraus dargestellte neue Naphtalinderivate von J. E. Alén (*Oefers. of Kongl. Vet. akad. förh.* 1883, H. 8). Das oben erwähnte Dinitrodisulfonchlorid (Schmp. 218—219°) giebt mit Wasser auf 130° erhitzt die Dinitronaphtalin- α -disulfosäure, welche Verfasser nicht in deutlichen Krystallen erhalten hat. Das Kaliumsalz der Säure wird je nach den Krystallisationsbedingungen entweder wasserfrei oder mit 4 Molekülen Wasser erhalten; das Baryumsalz enthält 5 Moleküle Wasser. Ausser diesen wurden das Ammonium-, Natrium- und Silbersalz analysirt. Sie enthalten sämmtlich ein Molekül Krystallwasser.

Das Amid der Säure, erhalten ganz wie die entsprechende Mononitroverbindung, schmilzt bei 306°. Neben dem Amid entsteht Ammoniumdinitro-naphtalin- α -sulfonamid-sulfonat. Schwefelammonium führt die Nitrosäure in Diamidonaphtalin- α -disulfonsäure über. Das saure Kaliumsalz dieser Säure hat die Zusammensetzung $C_{10}H_4(NH_2)_2(SO_2ONa)_2 + 3H_2O$. Das saure Baryumsalz, welches schwerlöslich ist, enthält 6 Moleküle Wasser.

Hjeit.

Ueber Nitronaphtalin- β -disulfonchlorid und einige daraus dargestellte neue Naphtalinderivate von J. E. Alén (*Oefvers. of Kongl. Vet. akad. förh.* 1883, Hft. 8). Naphtalin- β -disulfonchlorid giebt beim Nitriren nur eine Mononitroverbindung (Schmp. 190—192°). Die aus Benzol erhaltenen Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallbenzol. Diese Verbindung giebt mit Phosphorpentachlorid bei 200° ein neues Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$, welches in Alkohol leicht löslich ist und in kleinen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 112,5—113° und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Zwei Chloratome nehmen dieselbe Stelle ein, wie die in ϵ -Dichlornaphtalin, sie gehören also verschiedenen Kernen an, und einer von ihnen befindet sich in β -Stellung (*diese Berichte* XIV, 1483 und XV, 320). Das dritte Chloratom nimmt α -Stellung ein. Das Sulfonchlorid giebt mit Wasser bei 130—150° die Nitronaphtalin- β -disulfosäure. Sie krystallisirt in kleinen Schuppen. Das neutrale Kaliumsalz der Säure ist wasserfrei, die Salze des Natriums, Silbers, Baryums, Calciums und Bleies krystallisiren mit 2 Molekülen Wasser. Das Amid schmilzt bei 300°. Die durch Reduktion dargestellte Amidonaphtalin- β -disulfonsäure krystallisirt in kleinen Nadeln. Die Wasserlösungen der Säure und Salze zeigen blaue Fluorescenz. Das saure Kalium — saure Ammonium — und das Bleisalz sind wasserfrei. Das Baryumsalz enthält ein und das Calciumsalz 2 Moleküle Wasser. Die Amidogruppe nimmt α -Stellung ein, denn bei Einwirkung von Natriumamalgam entsteht α -Naphtylamin.

Hjelt.

Zur Frage nach der chemischen Constitution des Anthrachinons von E. v. Meyer (*Journ. pr. Chem.* 29, 494—497). Verfasser erhält seine, *Journ. pr. Chem.* 29, 139 ausgesprochene Annahme, das Anthrachinon sei *o*-Phenylphtalid, nicht mehr aufrecht, nachdem V. Meyer (*diese Berichte* XVII, 818) gezeigt hat, dass Hydroxylamin auf Phtalid und Diphenylphtalid nicht einwirkt, während es mit dem Anthrachinon eine Oximidverbindung bildet. — Nach Versuchen des Verfassers wirkt Hydroxylamin auf Oxanthranol wesentlich oxydirend unter Bildung von Salmiak und Anthrachinon; auf Aethyl-oxanthranol unter Bildung der zugehörigen Oximidverbindung.

Schotten.

Ueber die Zersetzung der Sulfonsäuren mittelst wässriger Schwefelsäure von C. Friedel und J. M. Crafts (*Bull. soc. chim.* 42, 66—69). Verfasser haben, wie Armstrong und Miller, die Zersetzung von Sulfonsäuren durch Schwefelsäure beobachtet. Die Sulfonsäure des Naphtalintetrahydrürs giebt mit Salzsäure auf 185° erhitzt Schwefelwasserstoff, Naphtalin und mehr oder weniger Naphtalinhydrür, es findet also Reduktion der Schwefelsäure durch das Naphtalinhydrür statt: diese wird vermieden, wenn man die Sulfonsäure im geschlossenen Rohre 12 Stunden lang auf 157° erhitzt oder noch besser und bequemer, wenn man die Sulfonsäure (oder ihre Salze) mit 3—4 Theilen Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist, vermischt, Wasserdampf hindurchleitet und dabei die Masse bis zur beginnenden Abscheidung des Kohlenwasserstoffs erhitzt, die Zersetzung verläuft schnell bei 160° und selbst bei 175—180° findet keine merkliche Oxydation statt. Ein Gemisch von Naphtalin und Naphtalinhydrür kann man nach Umwandlung in Sulfonsäuren auf diese Weise annähernd trennen, weil Naphtalinsulfonsäure leichter zerfällt und beim Erhitzen auf 160° das Naphtalin grösstentheils zuerst übergeht. Die Sulfonsäuren der Homologen des Benzols besitzen verschiedene Beständigkeit, doch scheiterte die Reinigung des Pentamethylbenzols an der Schwierigkeit, die Sulfonsäure desselben zu erhalten.

Gabriel

Ueber die Constitution der aus dem Brucin stammenden Pyridinbasen von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* 42, 100—104). Zur Ermittlung der Constitution der beiden Lutidine (*diese Berichte* XVI, 796) wurde die Fraktion 155—170° durch 6tägige Digestion bei 95° mit verdünnter Permanganatlösung oxydirt, darnach filtrirt und neutralisirt mit Schwefelsäure. Auf Zusatz von Kupfersulfat fiel ein hellblauer Niederschlag (A), das Filtrat gab beim Einengen der Reihe nach ein hellgrünes, amorphes (B), ein dunkelgrünes, blättriges (C) und schliesslich ein dunkelblaues, amorphes Salz (D). A ist basisch nicotinsaures Kupfer; also ist β -Lutidin vorhanden und selbiges als *m*-Aethylpyridin aufzufassen. B enthält Isonicotinsäure, welche wahrscheinlich aus γ -Lutidin entstanden ist. C ist basisches Kupferformiat, D ein Gemisch von basischem Kupferformiat und -acetat. — Durch langsame (etwa 6 $\frac{1}{2}$ Monat dauernde) Oxydation von 26 g der Fraktion 185—200°, welche α - und β -Collidin enthält, mit 250 g Permanganat in 10 L Wasser wurden in analoger Weise wie oben angegeben, durch Fällung mit Kupferacetat der Reihe nach 4 Salze (A, B, C und D) erhalten; B enthielt Homonicotinsäure, C Cinchomeronsäure, A Isocinchomeronsäure oder ein Gemisch von Cinchomeron- mit Homonicotinsäure, D war basisches Kupferacetat. Diese Resultate sprechen ebenfalls zu Gunsten der Annahme, dass

β -Collidin als Methyläthylpyridin, $C_5H_3N \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$, aufzufassen ist, so dass bei der Oxydation zunächst Homonicotinsäure, $C_5H_3N:CH_3 \cdot COOH$, dann Cinchomeransäure, $C_5H_3N:(COOH)_2$ auftritt.

Gabriel.

Ueber Chinin und Homochinin von O. Hesse (*Ann.* 225, 95). Verfasser bestätigt wiederum, dass in der *China cuprea* (von *Remijia pedunculata*) Chinin enthalten ist (siehe *diese Berichte* IV, 818), und dass neben dem Chinin Homochinin darin vorkommt (vergl. *diese Berichte* XV, 857). Dagegen schreibt er jetzt auf Grund von Analysen der freien Base dem Homochinin die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2$ zu. Diese Base krystallisirt mit $2-2\frac{1}{2} H_2O$ in zarten Blättchen oder in platten rhombischen Nadeln, verwittert an der Luft, schmilzt wasserhaltig noch nicht bei 100° , wird bei 120° wasserfrei, schmilzt bei 177° und erstarrt dann amorph. In Aether ist es etwas schwerer als das Chinin löslich und seine Lösung gelatinirt nicht beim Verdunsten. Es löst sich leicht in Alkohol und bleibt beim Verdunsten der Lösung amorph zurück. In Chloroform ist es leicht, schwieriger in Benzol, wenig in Petroleumäther löslich. Seine alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter und reagirt stark basisch. Es neutralisirt starke Säuren. In überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst zeigt es blaue Fluorescenz, welche durch Chloride aufgehoben wird und mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es die dunkelgrüne Färbung. Es dreht nach links. Das neutrale Chlorhydrat ist leicht löslich und amorph, das saure Chlorhydrat bildet ziemlich leicht lösliche farblose Prismen, das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, ist ein blassgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in orangerothe Prismen umwandelt; das Sulfoeyanat ist amorph und wenig löslich in kaltem Wasser, das neutrale Sulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 6H_2O$, ist sehr wenig in kaltem, ziemlich (in 30 Theilen) in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol löslich und krystallisirt in kurzen, sechsseitigen, farblosen Prismen, die nur wenig verwittern. Das Drehungsvermögen dieses Salzes ist genau so gross wie das des Chininsulfats. Das Tartrat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$, bildet schwerlösliche zarte Nadeln. Durch wiederholtes Fällen des Homochinins aus saurer Lösung mit Natronlauge wird dasselbe vollständig in Chinin umgewandelt. Hr. Hesse kommt daher zu dem Schluss, dass das Homochinin eine Modification des Chinins sei.

Pinner.

Ueber Colchicin von S. Zeisel (*Compt. rend.* 98, 1587). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass das von Houdé vor Kurzem beschriebene krystallisirte Colchicin (vgl. *diese Berichte* XVII, Ref. 357) nicht die reine Base ist, sondern eine Verbindung derselben mit Chloroform, die nicht an der Luft, wohl aber durch kurzes Kochen mit Wasser in ihre beiden Bestandtheile sich zerlegt. Verdünnte Mineral-

säuren zerlegen Colchicin in Colchiceïn und Methylalkohol, das Colchiceïn seinerseits wird durch concentrirte Mineralsäuren bei 110—120° in Apocolchiceïn, Methylalkohol und Essigsäure zerlegt. Das Colchicin liefert ein gut krystallisirendes Oxydationsprodukt, dagegen nur amorphe Reduktionsprodukte. Eine Formel giebt Verfasser für das Colchicin nicht, erwähnt aber, dass die bis jetzt angenommene Zusammensetzung der Base nicht richtig ist.

Pinner.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Lupinin von Georg Baumert (*Ann.* 224, 313). Um nachzuweisen, dass im Lupinin, welchem Verfasser die Zusammensetzung $C_{21}H_{40}N_2O_2$ zuschreibt, beide Sauerstoffatome als Hydroxyle enthalten sind, hat derselbe mit Erfolg das Alkaloid acetylirt und sowohl mit Acetylchlorid wie mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung erhalten, welche ölförmig ist, durch Natronlauge sehr leicht verseift wird und deren Platinsalz $C_{21}H_{38}N_2O_2 \cdot (C_2H_3O)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, ein feinpulveriger, bei versuchtem Umkrystallisiren sich zersetzender Niederschlag, analysirt wurde.

Pinner.

Ueber die Zusammensetzung der mittels Salzlösung dargestellten Eiweisskörper der Saubohnen (*Vicia Faba*) und weissen Bohnen (*Phaseolus*) von H. Ritthausen (*Journ. prakt. Chem.* 29, 448—456). Aus den geschälten Saubohnen wurde durch Extraktion mit 2procentigem Salzwasser und Fällen mit Salzsäure oder Essigsäure dieselbe Menge Proteïnsubstanz gewonnen, wie durch Extraktion mit reinem Wasser. Diese Substanz ist ein Gemisch von Conglutin und Legumin (*diese Berichte* XVI, 429). Die aus weissen Bohnen durch Extraktion mit Salzwasser oder reinem Wasser gewonnene Proteïnsubstanz ist kein Gemenge. Sie hat die Zusammensetzung des Albumins; nur ist sie ärmer an Schwefel, wie das thierische Albumin. Es wurden gefunden durchschnittlich: C = 52.7, H = 7.1, N = 16.2, S = 0.41.

Schotten.

Ueber das Vorkommen des Berberins in *Orixa Japonica* (Thunb.) von J. F. Eykman (*Rec. trav. chim.* 3, 202—203). Verfasser isolirte aus dem holzigen Theile des Stammes und der Wurzel genannter Pflanze, welche zu den Rutaceen gehört, Berberin.

Gabriel.

Ueber die wirksamen Bestandtheile der *Skimmia Japonica* (Thunb.) von J. F. Eykman (*Rec. trav. chim.* 3, 204—213). *Skimmia Japonica*, eine Rutacee, giebt, mit Wasserdampf destillirt, ein schwach gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch, welcher an das ätherische Oel von *Citrus bigaradia* und von *Juniperusarten* erinnert. Es hat die Dichte 0.8633 bei 15°, ist leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, dreht in 1 dem langer Schicht das polarisirte Licht um + 7° 45'.

Bei der Destillation erhält man Skimmen, $C_{10}H_{16}$, Siedepunkt $170-175^{\circ}$, ferner eine vielleicht campherartige Substanz, $C_{10}H_{16}O$, zwischen $225-235^{\circ}$ übergehend, während ein über 250° siedender, beim Erkalten erstarrender Körper im Kolben verbleibt. — Das alkoholische Extrakt aus der Skimmia scheidet auf Wasserzusatz ein grünschwarzes Harz ab, während sich aus der verbleibenden Lösung nach längerer Zeit ein krystallinischer Absatz bildet, welcher gereinigt in farblosen, langen Nadeln anschießt und Skimmin, $C_{15}H_{16}O_8$, darstellt; selbiges löst sich wenig in kaltem, besser in heissem Wasser und Alkohol, kaum in Aether und Chloroform, ziemlich leicht (mit blauer Fluorescenz) in Alkalien, schmilzt bei 210° , scheint nicht giftig zu sein und giebt mit basischem Bleiacetat eine Fällung. Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt Skimmin in einen Zucker, $C_6H_{12}O_6$, und Skimmetin, $C_9H_6O_3$, nach der Gleichung: $C_{15}H_{16}O_8 \cdot H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_3$. Der Zucker hat die Drehung $[\alpha] = +24^{\circ} 5'$. Das Skimmetin bildet farblose, spitze Nadeln, welche sich fast gar nicht in kaltem, etwas besser in warmem Wasser (0.022 pCt. bei 11° , 0.03 bei 23°), und in verdünnten Alkalien sowie concentrirter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz, ferner in Aether, Chloroform und Eisessig lösen. Es schmilzt bei 223° , färbt sich mit Eisenchlorid blau, mit Goldchlorid rosa, dann violett und blau. Skimmin und Skimmetin sind dem Scopolin und Scopletin sehr ähnlich, Scopolin und Skimmin ähneln dem Aesculin und Daphnin, Skimmetin scheint mit Umbelliferon identisch. (Am Schlusse der Abhandlung findet sich eine tabellarische Zusammenstellung der Unterscheidungsmerkmale der verschiedenen verwandten Körper.) — Ausserdem liess sich aus der Pflanze Skimmetin als solches, aber nur schwierig, isoliren, ferner wurden bei 244° schmelzende, schwer in Alkohol lösliche Krystalle beobachtet; das in der Pflanze enthaltene, stark wirkende Gift konnte nur als bräunliche, amorphe Substanz gewonnen werden, welche sich wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser und leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löste.

Gabriel.

Ueber die wirksamen Bestandteile der *Nandina domestica* (Thunb.) von J. F. Eykman (*Rec. trav. chim.* 3, 197—201). Die Wurzeln der genannten, zu den Berberideen gehörigen Pflanze wurden mit Wasser ausgezogen, der Auszug eingeengt, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und die nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibende Masse mit Wasser und Ammoniak vermischt, wodurch ein Harz ausfiel, welches mit Aether erschöpft wurde. Nach Verdunsten des Aethers restirte eine braune, amorphe Substanz, welche an verdünnte Essigsäure ein Alkaloid abgab; letzteres wurde mit Ammoniak gefällt, in Essigsäure gelöst, nach Zusatz von Bleiacetat mit Schwefelwasserstoff entfärbt und mit Ammoniak fraktionirt gefällt: Verfasser

nennt es Nandinin, $C_{19}H_{19}NO_4$, und beschreibt es als amorphes, weisses, im feuchten Zustande sich bräunendes Pulver, welches sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und verdünnten Säuren löst, nicht krystallinische Salze giebt, giftig ist und mit den üblichen Alkaloidreagentien Fällungen giebt. Alkalien, Quecksilberchlorid, Tannin, Mayer's Reagens, Kaliumcadmium- und Wismuthjodid rufen weisse, Kaliumbichromat und Pikrinsäure gelbe, Platinchlorid gelbliche Fällungen hervor; Schwefelsäure erzeugt rothviolette, auf Zusatz von Salpetersäure schön blaue, Selen- und Tellursäure grüne, dann blaue, Chlor- und Bromwasser grüne Färbungen. Das Platinsalz zeigt die Formel $(C_{19}H_{19}NO_4HCl)_2PtCl_4$; die Base erscheint als Homologes des Hydroberberins $C_{20}H_{21}NO_4$; in den Extrakten wurde Berberin nachgewiesen.

Gabriel.

Ueber die Alkaloide der *Macleya cordata* (R. Br.) von J. F. Eykman (*Rec. trav. chim.* 3, 182—189). Die Wurzel der genannten Pflanze (Papaveracee) wurde mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol extrahirt, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Ammoniak übersättigt und die getrocknete Fällung mit Aether geschüttelt, so lange er sich roth färbte. Die Aetherlösung gab mit Salzsäure Sanguinarinchlorhydrat; der in Aether unlösliche Antheil ward mit Alkohol ausgezogen, letzterer verdunstet und der Rückstand mit schwach überschüssiger Essigsäure und Wasser versetzt und filtrirt: das Filtrat gab Macleyin, welches frisch gefällt viel stärker als in krystallinischem Zustande von Aether aufgenommen wird, und fast gar nicht in Wasser, verdünntem Alkali und kaltem Alkohol (900 Th.), wenig in Aether (1000 Th.), kaltem Benzol, ziemlich in Chloroform (15 Th.) löslich ist. Es bildet Platten oder Nadeln, ist geruchlos, schmeckt bitter, nachher sauer und kühlend, schmilzt bei 201° und gab bei der Analyse C = 67.64—67.98, H = 5.38—5.48, N = 4.19—4.15 pCt., woraus sich die Formeln $C_{20}H_{19}NO_5$ oder $C_{40}H_{40}N_2O_{10}$ oder $C_{21}H_{19}NO_5$ berechnen. Verfasser beschreibt die Farbenreaktionen der Base und das Aussehen ihrer Salze resp. Doppelsalze. Das Chromat, $(C_{20}H_{19}NO_5)_2Cr_2O_7$, stellt rothe, wasserlösliche Prismen, das Platinsalz, $(C_{20}H_{19}NO_5)_2PtCl_4 + 2H_2O$, einen hellgelben Niederschlag dar. Die Base ähnelt Hesse's Protopin (*Ann.* 200, 117, Suppl. VIII, Heft 3).

Gabriel.

Ueber die giftigen Bestandtheile der *Scopolia Japonica* von J. F. Eykman (*Rec. trav. chim.* 3, 169—181). Die Wurzel der Pflanze (Solaneae), welche im Handel zuweilen als japanische Belladonna bezeichnet wird, wurde mit Alkohol extrahirt, wobei sich eine flüssige Fettsubstanz abschied; letztere ward mehrere Tage mit Bleioxyd behandelt, eingedampft und mit Chloroform ausgezogen, die Auszüge destillirt und dem Rückstande das Alkaloid mit verdünnter

Schwefelsäure entzogen. Dabei beobachtete man eine Abscheidung von Krystallen aus dem concentrirten Chloroformauszuge, welche, aus Wasser und verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Scopoletin darstellt. Die Substanz bildet feine oder derbe Nadeln löst sich wenig in Aether und kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und Chloroform, fast garnicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, beträchtlich in heissem Alkohol und Essigsäure, zeigt in wässriger und alkoholischer Lösung blaue Fluorescenz, röthet schwach Lakmus, löst sich in Alkali und wird selbst einer alkoholischen Lösung durch Thierkohle fast völlig entzogen. Es reducirt bei Gegenwart von Kali Silber- und Kupferlösungen, schmilzt bei 198° , sublimirt, höher erhitzt, in feinen Nadeln und besitzt die Formel $C_{12}H_{10}O_5$ (gefunden C = 61.1, H = 4.18 pCt.). — Das Alkaloid, Scopolein genannt, wurde mit Thierkohle entfärbt und mit Chloroform ausgeschüttelt; es giebt, in verdünnten Säuren gelöst, Niederschläge mit den üblichen Alkaloidreagentien, wirkt mydriatisch und bildet kleine, aus Nadeln bestehende Warzen; es scheint ein Gemisch verschiedener Tropeine, vielleicht von Hyoscyamin und Hyoscin, zu sein, denn es giebt, mit Barytwasser erhitzt, Atropasäure. — Die ursprüngliche, mit Bleioxyd behandelte und mit Chloroform extrahirte Lösung (s. o.) schied nach langem Stehen eine krystallinische Materie, Scopolin, $C_{24}H_{30}O_{15} \cdot 2H_2O$, ab, welche nach dem Umkrystallisiren weisse, ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Chloroform lösliche Nadeln bildet und bei 218° schmilzt; es zerfällt durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Scopoletin und Glucose nach der Gleichung $C_{24}H_{30}O_{15} \cdot 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{10}O_5$.

Gabriel.

Ueber den Bromnitrocampher von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* 42, 69–70). 400 g rauchende Salpetersäure werden $\frac{1}{2}$ Stunde mit 100 g Monobromcampher gekocht: der Rückstand beträgt 200 g, wird mit Wasser gefällt, mit Ammoniak von Säuren befreit und die restirende teigige Masse mit Alkohol versetzt, wodurch Bromnitrocampher ausfällt, welcher aus Alkohol in farblosen Prismen anschießt, nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether löslich ist und bei 103 – 104° schmilzt (vgl. R. Schiff, *diese Berichte* XIII, 1402). Der Bromnitrocampher dreht links (wie α -Chlornitrocampher, vgl. *diese Berichte* XVII, Ref. 141) und zwar beträgt $[\alpha]_D^{20} = -27^{\circ}$ für eine Lösung von 0.5 g in 50 ccm Alkohol.

Gabriel.

Ueber Camphoronsäuren v. J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. f. Chem.* 5, 415). Verfasser theilen vorläufig mit, dass durch fortgesetzte Einwirkung von Königswasser auf die Camphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, neben einer flüchtigen Substanz zwei isomere Verbindungen, $C_9H_{12}O_6$, und durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure neben

Kohlensäure und Essigsäure eine bei 222° unter Kohlensäureabspaltung schmelzende Säure $C_8H_{12}O_4$ entstehen.

Pinner.

Untersuchungen über die Hemialbumose oder das Propepton von Robert Herth (*Monatsh. f. Chem.* 5, 266—327). In der sehr ausführlichen Wiedergabe seiner Untersuchungen über die von Schmid-Mühlheim als Propepton, von Kühne als Hemialbumose bezeichneten, durch kurze Pepsinverdauung aus Fibrin u. s. w. entstehende Eiweisssubstanz gelangt Verfasser zu folgenden Schlüssen: Die Hemialbumose ist ein einheitlicher Körper, der ebenso wenig wie coagulirtes Eiweiss in reinem Wasser löslich ist, der ferner, wenn einmal im reinen Zustand ausgeschieden, in Kochsalzlösung unlöslich ist, aber von Kochsalz in der Weise in Lösung gehalten wird, dass die Löslichkeit bis zu einer bestimmten Grenze mit steigendem Kochsalzgehalte der Lösung zunimmt, von da ab jedoch sinkt. Die Hemialbumose verbindet sich leicht mit Säuren und mit Alkalien. Eine solche Säureverbindung ist der durch Kochsalz und Säure erzeugte Niederschlag. Die Coagulirbarkeit der Eiweisskörper durch Wärme ist an den Lösungen der Hemialbumose erhalten und nur graduell geändert. Die Zusammensetzung der Hemialbumose ist dieselbe wie die des Eiweisskörpers, aus dem diese bereitet worden ist, daher kann auch die Hemialbumose nicht als durch Spaltung der Eiweisssubstanz entstehend betrachtet werden.

Pinner.

Ueber die Darstellung animalischer Farbstoffe aus Eiweissstoffen von W. Michailow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1884 (I.) 584—588). Wird Glycocholsäure stark mit Essigsäure angesäuert und dann mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entstehen gelb- orange-farbige oder orange-rothe Lösungen mit blattgrüner Fluorescenz, aus denen sich beim Zusetzen einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ammon und der nöthigen Menge dieses Salzes in Pulverform braun-orange farbige Flocken eines Farbstoffes ausscheiden, die allmählich eine grüne und bei längerem Stehen eine bläuliche und violette Farbe annehmen. Beim Extrahiren dieser flockigen Niederschläge erhielt nun Michailow einen in Alkohol und Eisessig löslichen Farbstoff, der beim Oxydiren mittelst Salpetersäure den Regenbogenfarben-Uebergang zeigte, der dem längere Zeit hindurch mit concentrirter Schwefelsäure behandelten Biliverdin oder dem sogenannten Biliprasin eigenthümlich ist. Die Lösung, die nach dem Extrahiren dieses Biliverdins zurückgeblieben war, enthielt — sowohl ihrem Verhalten zu Säuren und Alkalien nach, als auch nach ihren spectral-analytischen Eigenschaften zu urtheilen — einen Ueberrest von Urobilin, das noch nicht in das Biliverdin übergegangen war.

Analoge mit der Taurocholsäure angestellte Versuche ergaben keine bestimmten Resultate. Jedenfalls ist aber die soeben beschriebene

Entstehung (beim Behandeln von Glycocholsäure nach der Methode von Adamkiewicz vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 255) einer stickstoffhaltigen Verbindung mit den das Biliverdin charakterisirenden Eigenschaften ein Beweis dafür, dass die farblosen Eiweissstoffe und deren farblose Derivate als Material zur Darstellung von Gallenpigmenten dienen können. Es ist also hierdurch ein im Organismus vor sich gehender Process simulirt worden, — womit freilich noch nicht gesagt ist, dass derselbe im Organismus selbst nicht vielleicht in andrer Weise verläuft.

Jawein.

Analytische Chemie.

Bemerkungen zu einer Mittheilung C. Winkler's über einen Absorptionsapparat für die Elementaranalyse von W. Mathesius (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 345). C. Winkler hat (*diese Berichte* XV, Ref. 2925) die Anwendung von Schwefelsäure als Trockenmittel an Stelle von Chlorcalcium bei der Elementaranalyse empfohlen. Verfasser hat nun beobachtet, dass Schwefelsäure von 1.84 g specifischem Gewicht sowohl, als auch eine verdünntere von 1.71 g specifischem Gewicht erhebliche Substanzmengen an die durchstreichende Luft abgeben, so dass sehr ins Gewicht fallende Zunahmen der Kohlensäureabsorptionsapparate beim Durchgehen kohlensäurefreier Luft constatirt wurden. Bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid als Trockenmittel änderten bei Leergang des Apparates die Natronkalkröhren ihr Gewicht nicht.

viii.

Zur Bestimmung des Arsens von C. Holthof (*Zeitschr. anal. Chem.* 23, 378). Arsensäurehaltige Lösungen lassen sich, wie der Verfasser durch eingehende Versuche zeigt, mit Salzsäure zur Trockne abdampfen, ohne dass ein merklicher Arsenverlust etwa wegen Bildung von Arsenchlorür entsteht. Der Rückstand lässt sich leicht vollständig und ohne Verlust durch Einwirkung von schwefliger Säure zu arseniger Säure reduciren. Man kann daher das Arsen, welches vom Antimon am besten nach Bunsen (*diese Berichte* XI, 1464) getrennt wird, in der dasselbe als Arsensäure enthaltenden Lösung leicht so bestimmen, dass man sie auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft, den Rückstand mit überschüssiger schwefliger Säure aufnimmt, längere Zeit bis fast zum Kochen erhitzt und dann nach vollständiger Verjagung der schwefligen Säure mit Jodlösung nach Mohr titirt.

viii.