

doch essigsäures Natron zu, so dass auf 3 Atome Uran 1 Atom Kupfer und 1 Atom Natrium vorhanden sind, so erhält man smaragdgrüne durchsichtige Krystalle des sechsgliedrigen Systemes, eine Verbindung der Doppelsalze des essigsäuren Uranylkupfers mit dem essigsäuren



Organische Chemie.

Zur Kenntniss des Dichloräthers von Konrad Natterer (*Monatsh. f. Chem.* 5, 491). Da der Dichloräther die Constitution $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ besitzt, hat Verfasser eine Spaltung desselben in $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ durch Erhitzen herbeizuführen versucht. In geschlossenem Rohr auf 180° erhitzt, verwandelt sich der Dichloräther in Chloräthyl und eine schwarze, pechartige Masse, während beim Durchleiten seines Dampfes durch eine auf 200° erhitzte Röhre der Dichloräther keine sichtbare Veränderung erleidet. Verfasser glaubt daher die Zersetzung des Aethers im geschlossenen Rohr einer Spur Wasser zuschreiben zu müssen. Wasser zerlegt bekanntlich den Aether sofort in Salzsäure, Alkohol und Chloraldehyd. Im geschlossenen Rohr würden aus der Salzsäure und dem Alkohol Chloräthyl entstehen und das Wasser wieder regenerirt werden, so dass eine minimale Menge desselben hinreichen würde, allmählich den gesammten Dichloräther zu zersetzen. — Ein Versuch, aus dem Dichloräther durch Kochen mit Natriumoxalat Monochloraldehyd zu gewinnen, lieferte unter Salzsäureentwicklung neben Chloraldehyd Monochloracetal. — Der Monochloraldehyd vereinigt sich mit Alkohol zu einem dickflüssigen, nicht krystallisirenden Alkoholat, dessen Zusammensetzung deshalb nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Dieses Alkoholat wird durch Salzsäuregas in Dichloräther übergeführt: $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HCl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$, durch überschüssigen Alkohol in Monochloracetal, während andererseits Monochloracetal durch Salzsäuregas in Dichloräther verwandelt wird. — Versuche, durch Einwirkung von Baryumhydrat auf Dichloräther den Oxyaldehyd $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}$ darzustellen, führten nicht zum Ziel. Es wurde zwar ein ammoniakalische Silberlösung reducirender Körper erhalten, der aber nicht isolirt werden konnte, ausserdem entstand eine organische Säure, deren Isolirung gleichfalls nicht gelang. — Beim Eingiessen von Dichloräther in wässriges Ammoniak scheint Chloraldehyd-

ammoniak zu entstehen, welches durch Aether der wässerigen Lösung entzogen werden kann, es ist jedoch vom Verfasser nicht näher untersucht worden.

Pinner.

Ueber zwei organische Zinnverbindungen von Otto W. Fischer (*Monatsh. für Chem.* 5, 426). Verfasser hat das beim Eintropfenlassen von Zinnchlorid in absoluten Alkohol in Blättchen sich ausscheidende Produkt, über welches verschiedene Angaben vorliegen, nochmals untersucht und seine Zusammensetzung gleich $\text{SnCl}_3 \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ gefunden. Bei der Einwirkung von Zinnchlorid auf Natriumalkoholat entsteht $\text{Sn}(\text{OH})_3 \text{OC}_2\text{H}_5$, das beim Verdunsten des alkoholischen Filtrats amorph zurückbleibt und wie die vorhergehende Verbindung durch Wasser in Zinnsäure zersetzt wird.

Pinner.

Wirkung der Blausäure und verdünnten Schwefelsäure auf Aldol; von C. A. Lobry de Bruyn (*Bull. soc. chim.* 42, 161—166). Eine schwach angesäuerte Lösung von 12 g Cyankalium und eine ätherische Lösung von 10 g Aldol werden in einen Kolben zusammengossen und dazu 23 g 33procentige Salzsäure getropft. Verdunstet man darnach die abgehobene Aetherschicht und befreit das dabei hinterbleibende Oel mit Wasser von überschüssigem Aldol, so zeigt der Oelrückstand einen Stickstoffgehalt, welcher auf eine Verbindung von 2 Molekülen Aldol mit 1 Molekül Blausäure hindeutet. Lässt man flüssige Blausäure (2 Volumen) auf Aldol (1 Volumen) wirken, so bildet sich bei 113—114° schmelzendes Isodialdan, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, welches nach Wurtz entsteht, wenn man Aldol auf 125° erhitzt, dann in Vacuum fractionirt und den bei 10 mm Druck über 160° übergehenden Antheil mit Wasser in Berührung lässt. Durch Einwirkung von (30 g) Schwefelsäure (spec. Gewicht = 1.32) auf (5 g) Aldol entstehen Verbindungen, deren Analysen auf die Formeln $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (Trialdan) deuten.

Gabriel.

Ueber einige Aldehyd- resp. Aethylidenabkömmlinge und über die Grösse der „Kohlenoxydaffinitäten“ des Kohlenstoffs, von Robert Rübenkamp (*Ann.* 225, 267). Wie im vorhergehenden Referat erwähnt, hat Verfasser Verbindungen von Aldehyd mit verschiedenen Säurechloriden nach der Methode von Simpson dargestellt und auf diese Silbersalze einwirken lassen. Der Aldehyd wurde mit dem betreffenden Chlorid im Wasserbad erhitzt, das erhaltene Additionsprodukt gereinigt und mit dem unter Aether befindlichen fein zerriebenen Silbersalz erwärmt. Das schon bekannte Aethylidenacetochlorhydrin $\text{CH}_3\text{CHCl}.\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$ ist, wie Franchimont angegeben, eine bei 121.5° siedende farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.114 bei 15°, das Aethylidendiacetat siedet, wie Geuther

angegeben, bei 188.4⁰ (corr.). Das aus Aldehyd und Propionylchlorid bereitete Aethylidenpropiochlorhydrin, $\text{CH}_3\text{CHCl} \cdot \text{OC}_3\text{H}_5\text{O}$, ist eine an der Luft rauchende, bei 135⁰ siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.071 bei 15⁰; das mittelst Silberpropionat daraus bereitete Aethylidendipropionat siedet bei 188—190⁰ und hat das specifische Gewicht 1.020 bei 15⁰.

Aethylidenbutyrochlorhydrin, $\text{CH}_3\text{CHClOC}_4\text{H}_7\text{O}$, siedet bei 149⁰, raucht an der Luft und hat die Dichte 1.038 bei 15⁰, das Aethylidendibutyrat siedet bei 215.5⁰ (corr.) und hat das specifische Gewicht 0.9855 bei 15⁰.

Aethylidenvalerchlorhydrin, $\text{CH}_3\text{CHCl} \cdot \text{OC}_5\text{H}_9\text{O}$, siedet bei 162⁰, $D = 0.997$ bei 15⁰, Aethylidendivalerianat, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_9\text{O})_2$, siedet bei 225⁰ (corr.), $D = 0.947$ bei 15⁰.

Die vermischten Aethylidenäther mit organischen Säuren, welche Verfasser dargestellt hat, sind in folgender Tabelle zusammengestellt, zugleich aber die erwähnten Aether hinzugefügt worden:

	Siedepunkt corr.	D bei 15 ⁰	Brechungs- exponent bei 15 ⁰
Aethylidendiacetat	168.4 ⁰	1.073	1.399
Aethylidenacetatpropionat	178.6 ⁰	1.046	1.402
Aethylidenpropionatacetat	178.7 ⁰	1.042	1.4015
Aethylidendipropionat	192.2 ⁰	1.020	1.407
Aethylidenacetatbutyrat	192.4 ⁰	1.016	1.4065
Aethylidenbutyratacetat	192.8 ⁰	1.013	1.4065
Aethylidendibutyrat	215.5 ⁰	0.9855	1.411
Aethylidenacetatvalerianat	194—199 ⁰	0.991	1.408
Aethylidenvalerianatacetat	194—199 ⁰	0.991	1.4075
Aethylidendivalerianat	225 ⁰	0.947	1.414

Einer Zunahme um CH_2 im Säurerest entspricht eine Erhöhung des Siedepunkts um ca. 14⁰ (mit Ausnahme der Valerianatverbindung). Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nehmen die specifischen Gewichte der Verbindungen ab, die Brechungsexponenten zu. Bei den gemischten Aethylidenäthern ist die Reihenfolge, in welcher die Säureradicalie eintreten, ohne Einfluss auf die Natur der Verbindung. Pinner.

Ueber β -Bromtetrachlorpropionsäure von Charles F. Mabery (*Amer. chem. journ.* 6, 155—157). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Brompropionsäure in Chloroform konnte Verfasser Bromdichloracrylsäure (vergl. Mabery und Robinson *diese Berichte* XVI, 2920) nicht wiedererhalten: lässt man aber die Einwirkung einige

Stunden andauern, so scheidet sich β -Bromtetrachlorpropionsäure, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CCl}_2\text{COOH}$, als krystallinische Materie aus, welche spärlich in kaltem Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich ist, nach dem Reinigen bei 225° schmilzt, äusserst unbeständige Salze bildet und mit Baryumhydrat eine klare Lösung giebt, aus welcher sich bald ein Oel, wahrscheinlich Tetrachloräthylen, abscheidet. Gabriel.

Ueber α - und β -Chlordibromacrylsäuren von Charles F. Maberly und Rachel Lloyd (*Amer. chem. journ.* 6, 157—165). Um ein von überschüssigem Brom freies Monochlorbrom zu erhalten, sättigten Verfasser Brom bei 0° mit Chlor, lösten das Produkt in Chloroform und sättigten die Lösung bei 0° mit Chlor. Hierzu ward in Portionen Brompropionsäure gefügt (vergl. Maberly und Robinson, *diese Berichte* 16, 2919), nach einer halben Stunde das Chloroform verdunstet und der Rückstand, α -Chlordibromacrylsäure, $\text{C}_3\text{HClBr}_2\text{O}_2$, aus heissem Wasser umkrystallisirt; die Säure löst sich in warmem Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform, schmilzt bei 104° , bildet trikline Prismen ($a : b : c = 0.7981 : 1 : 0.7207$; $XY 104^\circ 43$, $YZ 71^\circ 06$, $XZ 71^\circ 10$) und löst sich zu 5.18 resp. 5.68 pCt. in Wasser von 20° . Dargestellt wurden: das Baryumsalz, $\text{Ba}(\text{C}_3\text{ClBr}_2\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in langen flachen Prismen löslich zu 20.46 resp. 20.70 pCt. bei 20° , das Calciumsalz, $2.5\text{H}_2\text{O}$ enthaltend, in verzweigten Nadeln, das Kaliumsalz in zerfliesslichen Krusten, das Silbersalz als käsiger, lichtbeständiger Niederschlag. — β -Chlordibromacrylsäure, $\text{CBrCl} : \text{CBr} \cdot \text{COOH}$, wird aus Chlortribrompropionsäure (1 Molekül) und Alkali-, besser Baryumhydratlösung (1 Molekül Ba O enthaltend) erhalten, wenn man das Hydrat langsam zur gekühlten Lösung zufügt, nach vollendeter Reaktion schwach alkalisch macht und 24 Stunden stehen lässt; die β -Säure wird nach dem Ausfällen mit Salzsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt, löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol, weniger in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und schmilzt bei 99° ; die Krystalle sind denen der β -Säure sehr ähnlich, doch beträgt ihre Löslichkeit 2.69 resp. 2.50 pCt., und diejenige des Baryumsalzes ($3\text{H}_2\text{O}$ enthaltend) 25.9 resp. 26.04 pCt. in Wasser von 20° . Das Calciumsalz enthält $4\text{H}_2\text{O}$, ein Silbersalz war nicht herzustellen, vielmehr fand sofort Bildung von Bromsilber statt. Der α -Chlordibromacrylsäure kommt, da sie sich von der β -Säure unterscheidet, offenbar die Constitutionsformel $\text{CBr}_2 : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ zu.

Gabriel.

Ueber β -Dibromdichlorpropionsäure und β -Bromdichloracrylsäuren von Charles F. Maberly und H. H. Nicholson (*Amer. chem. journ.* 6, 165—170). β -Dibromdichlorpropionsäure wird aus Chlor und β -Dibromacrylsäure am besten bei 100° (vergl. Maberly und Robinson, *diese Berichte* 16, 2919) erhalten (nach 8 Stunden

96 pCt.); sie lässt sich aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren, löst sich spärlich in Wasser, ferner in Chloroform, leicht in Aether und Alkohol, bildet schiefe Prismen, schmilzt bei 100° und sublimirt bei höherer Temperatur. Das Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_3\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_2\text{H})_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ bildet Nadeln, das Kaliumsalz enthält $2\text{H}_2\text{O}$. Diese Säure (1 Molekül) geht in Berührung (24 Stunden) mit einem geringen Ueberschuss über die berechnete Menge Barytlösung (1 Molekül) in β -Bromdichloracrylsäure, $\text{CBrCl}:\text{CCl}.\text{COOH}$, über und wird gewonnen, wenn man die resultirende Lösung ansäuert und mit Aether extrahirt; sie löst sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform und heissem Wasser, bildet perlmutterglänzende, bei $75\text{---}78^{\circ}$ schmelzende Platten und löst sich zu 4.77 pCt. in Wasser von 20° . Das Baryumsalz (mit $3\text{H}_2\text{O}$) sowie das Kaliumsalz krystallisirt in Prismen, das Calciumsalz (mit $3\text{H}_2\text{O}$) und das Silbersalz in rhombischen Platten.

Gabriel.

Ueber einige Reaktionen des Cyansilbers von Charles L. Bloxam (*Chem. News* 50, 155). Wird Cyansilber mit Salpetersäure erwärmt und die Flüssigkeit vor vollständiger Auflösung des Cyanides abgegossen, so scheiden sich aus derselben Nadeln des Doppelsalzes $\text{AgCN} \cdot 2\text{AgNO}_3$ aus. Auch bei längerem Stehen unter concentrirter Salpetersäure in der Kälte wird Cyansilber theilweise in diese Verbindung umgewandelt. — Wird Cyansilber mit concentrirten Lösungen von Natrium- oder Kaliumcarbonat gekocht, so wird es krystallisch. Aus der alkalischen Lösung scheiden sich Nadelchen aus. Diese sowie der ungelöste Rückstand bestehen aus reinem Cyansilber.

Schertel.

Zur Kenntniss des Knallquecksilbers von A. Ehrenberg (*Journ. pr. Chem.* 30, 38—68). Dem *diese Berichte* XV, 1445 und XVI, 2504 Mitgetheilten ist das Folgende nachzutragen. Wässrige Salzsäure zersetzt das Knallquecksilber unter Bildung von Hydroxylamin und Ameisensäure. Da beide Stickstoffatome in Hydroxylamin übergeführt werden, ist es nicht wahrscheinlich, dass die Knallsäure die Cyangruppe enthält. Gegen die Auffassung der Knallsäure als Nitroacetonitril spricht auch noch der Umstand, dass die ätherische Lösung der im freien Zustande nicht existenzfähigen Knallsäure nach Zusatz von Alkali bei der Destillation kein Methylamin, sondern nur Ammoniak liefert. Beim Eintragen der ätherischen Lösung, in welcher Knallquecksilber durch Salzsäuregas zersetzt wurde, in wässriges Ammoniak, bildet sich eine gelbe Lösung, aus welcher sich nach einigen Tagen Krystalle abgeschieden haben. Diese Krystalle sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. In Natronlauge lösen sie sich ohne Entwicklung von Ammoniak; beim Verdampfen einer Lösung in Salzsäure oder Salpetersäure erscheinen sie unverändert wieder.

Sie haben die Zusammensetzung $C_3H_4N_4O_2$, sind demnach vielleicht Fulminuramid. Mit Silbernitrat und ammoniakalischer Kupferlösung liefern sie krystallinische Niederschläge von der Zusammensetzung $(C_3H_4N_4O_2)_2AgNO_3$, resp. $(C_3H_4N_4O_2)_2 \cdot CuO \cdot (NH_3)_2$. — Aus der von den Krystallen des Fulminuramids abfiltrirten Flüssigkeit wurde eine Isofulminursäure in folgender Weise gewonnen. Die durch Kochen von freiem Ammoniak befreite und von etwas Knallquecksilber abfiltrirte Lösung wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. In die letzten Extrakte ging die Säure ziemlich rein über; der Abdampfrückstand der ersten Extrakte musste mit Aether gewaschen werden. Die Isofulminursäure ist eine weisse krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Mit Silbernitrat geben selbst verdünnte Lösungen einen amorphen Niederschlag. In kochendem Wasser ist derselbe in etwa 100 Theilen löslich und fällt beim Erkalten nahezu vollständig und zwar in Nadeln aus von der Formel $C_3H_2N_3O_3Ag$. Mit Kupferammonlösung, neutralem und basischem Bleiacetat und mit Quecksilberchlorid giebt die Lösung der Säure keine Niederschläge. Das krystallinische Ammonsalz ist in Wasser leicht, das gleichfalls krystallinische Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich. Es ist nicht unmöglich, dass die Isofulminursäure auch bei der gewöhnlichen Darstellung der Fulminursäure entsteht und beim Umkrystallisiren des Ammonsalzes in den Mutterlaugen bleibt. — Bei der Behandlung von Knallquecksilber mit wässriger Rhodanwasserstoffsäure bilden sich unter Entwicklung von Kohlensäure wohl ausgebildete, aber hygroskopische Krystalle des Doppelsalzes $Hg(CNS)_2 + 2(NH_4CNS)$, welches beim Uebergiessen mit Ammoniak in Quecksilberammoniumrhodanid übergeht (Fleischer, *Ann.* 179, 225). Wird Knallquecksilber in eine erwärmte wässrige Lösung von Rhodanammon eingetragen, so entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure und Ammoniak und Abscheidung von wenig Schwefelquecksilber und Merkurammoniumoxyrhodanid ein krystallisirtes Doppelsalz, aus 3 Molekülen Rhodanquecksilber und 2 Molekülen fulminursaurem Ammon bestehend. Dasselbe scheidet beim Erwärmen mit Wasser Rhodanquecksilber ab, während sich aus den Mutterlaugen krystallisirte Doppelsalze gewinnen lassen mit immer weniger Rhodanquecksilber.

Schotten.

Ueber einige Derivate des Knallquecksilbers von Scholvien (*Journ. pr. Chem.* 30, 90. Vorl. Mitth. Wird Knallquecksilber in Gegenwart von Wasser so lange mit Natriumamalgam versetzt, bis die Lösung frei von Quecksilber geworden ist, so lassen sich aus dieser nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether zwei krystallisirte Säuren extrahiren, die sich durch ihre verschiedene Löslich-

keit in Aether trennen lassen und die beide wahrscheinlich Polymere von der Cyansäure sind. Durch Fällen der oben erwähnten Knallnatriumlösung durch salpetersaures Silber entsteht Knallsilber, welches mit dem aus metallischem Silber dargestellten in allen Eigenschaften übereinstimmt. Schwefelharustoff wirkt heftig auf Knallquecksilber unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelquecksilber, Harnstoff und krystallisirten Verbindungen von Schwefelharustoff und Rhodanquecksilber, welche letztere durch Salzsäure in das schwer lösliche Schwefelharustoffquecksilberchlorid, $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{HgCl}_2$, verwandelt werden.

Schotten.

Ueber die Propenylglycolsäure von C. A. Lobry de Bruyn (*Bull. soc. chim.* 42, 159—161). Verfasser digerirte ein Gemisch gleicher Volume Crotonaldehyd und Blausäure bei circa 40° 15 Tage und Nächte, dann bei 70 — 80° 10 Tage, liess darnach die überschüssige Blausäure verdunsten, behandelte das Reaktionsprodukt mit Salzsäure und extrahirte mit Aether aus der verdünnten Lösung eine braune, mit Wasser mischbare Säure, welche der Entstehung nach und nach Maassgabe der Analyse des krystallisirten Baryumsalzes als Propenylglycolsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, bezeichnet wurde.

Gabriel.

Ueber Betaïn aus Pressrückständen der Baumwollsamensamen von H. Ritthausen und F. Weger (*Journ. pr. Chem.* 30, 32—38). Die Mutterlaugen der Melitose aus Baumwollsamensamen (*diese Berichte* XVII, Ref. 323) gaben, in 90 proc. Spiritus gelöst, auf Zusatz von Platinchlorid beträchtliche krystallinische Niederschläge, aus welchen sich Betaïn isoliren liess. Dasselbe wurde als salzsaures Platin- und Golddoppelsalz analysirt. Ob das Betaïn in den Baumwollsamensamen präformirt ist oder im Verlauf der verschiedenen Operationen aus einem anderem Körper, z. B. dem von Böhm in denselben Samen gefundenen (noch in keiner Zeitschrift publicirt) Cholin, entsteht, sollen erst weitere Versuche lehren.

Schotten.

Einwirkung von arseniger Säure auf Glycerin von Edward E. Berry (*Chem. news* 50, 45). Verf. constatirt, dass Jackson's Verbindung, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{As}$ (*diese Berichte* XVII, Ref. 350) bereits von H. Schiff (*Bull. soc. chim.* 1867, VIII, 99) entdeckt worden ist.

Gabriel.

Ueber die Zusammensetzung des Chelidonins von J. F. Eykman (*Rec. trav. chim.* 3, 190—196). Verfasser verwirft auf Grund mehrerer Analysen von deutschem sowie japanischem Chelidonin, welche im Mittel $\text{C} = 63.36$, $\text{H} = 5.68$, $\text{N} = 4.09$ pCt. ergaben die übliche Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$; die gefundenen Zahlen entsprechen den Formeln $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_6$, $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{12}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_6$. Die Base schmilzt bei 135 — 136° , giebt nur sehr schwer (gegen 130°) Wasser ab, dessen

Menge auf die Formel $C_{19}H_{17}NO_6 + H_2O$ resp. $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ stimmt. Das Platinsalz besitzt die Zusammensetzung $(RHCl)_2PtCl_4$.

Gabriel.

Ueber Mannit, I, von F. W. Dafert (*Ztschr. Ver. Rbzcchr.-Ind.* **21**, 574—603). Die früher (*diese Berichte* XVII, 227) nur vermuthungsweise ausgesprochene Identität der Mannitose mit Lävulose wird nunmehr unter Beifügung von Beweismaterial dargethan.

Gabriel.

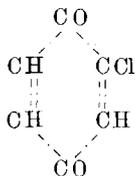
Ueber das Verhalten des Stärkekorns beim Erhitzen von Stanislaus Schubert (*Monatsh. f. Chem.* **5**, 472). In der im Auszuge schwer wiederzugebenden Abhandlung bespricht Verf. die Veränderungen, welche Stärkekörner beim Erhitzen für sich auf Temperaturen bis 190° während verschieden langer Zeit und beim Erhitzen mit Glycerin, wodurch die Stärke nach den Untersuchungen von Kabsch und von Zulkowsky in lösliche Stärke umgewandelt wird, erleiden. Das Glycerin betrachtet Verf. in diesem Falle nur als Temperaturregulator. Die Form- und Strukturveränderungen (anfangs nach dem Erhitzen auf 160° erscheinen unter dem Mikroskop die bekannten kleinen Gasblasen im Centrum der Stärkekörner; nach dem Erhitzen auf 175° werden die Gasblasen grösser, zugleich treten die Schichten deutlicher hervor; nach dem Erhitzen auf 180 — 190° scheint das Korn aus Schalen zusammengesetzt zu sein, die durch Verlust der Zwischensubstanz den gegenseitigen Zusammenhang mehr oder weniger eingebüsst haben) schiebt Verfasser nicht nur auf den Wasserverlust des Kornes, sondern auch auf das verschiedene physikalische und chemische Verhalten der einzelnen Schichten. Es werden einzelne Schichten mehr oder weniger angegriffen, so dass bei Zutritt von Wasser durch Auslaugung bestimmter Schichtenreihen und durch verschiedene Einlagerung der Wassertheilchen jene Erscheinungen hervortreten. Behandelt man das erhitzte in heissem Wasser lösliche Korn mit kaltem Wasser, so geht der in Dextrin und lösliche Stärke verwandelte Theil der Granulose in Lösung, während ein organisirter Rest, vorwiegend aus Cellulose bestehend und die ursprüngliche Form des Kornes bewahrend, zurückbleibt. Dieser letztere Theil der Stärke, der in heissem Wasser sich löst, besitzt ebenfalls starkes Drehungsvermögen nach rechts, wenn auch geringeres als die lösliche Stärke.

Pinner.

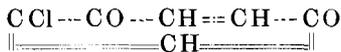
Ueber die Trichlorphenomalsäure und die Constitution des Benzols von August Kekulé und Otto Strecker (*Ann.* **223**, 170). Die Verfasser haben die von Carius bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Benzol neben anderen Reaktionsprodukten erhaltene als Trichlorphenomalsäure bezeichnete Substanz, welcher von demselben die Zusammensetzung $C_6H_7Cl_3O_5$ zugeschrieben worden ist und welche bei der Behandlung mit Barytwasser in Fumarsäure

(zuerst von Carius als Phenakonsäure, $C_6H_6O_6$, angesprochen) übergehen soll, einer erneuten Untersuchung unterzogen. Dabei hat sich herausgestellt, dass die beste Ausbeute an der von Carius beschriebenen Substanz erhalten wird, wenn man im Uebrigen nach der Vorschrift von Carius verfahren den Kolbeninhalt nicht sehr stark schüttelt, sondern nur durch eine schwingende Bewegung zum Rotiren bringt. Die Temperatur steigt dabei, wenn das Kaliumchlorat in sehr kleinen Antheilen und sehr allmählich eingetragen wird, nur selten über 25° , so dass äussere Kühlung nicht erforderlich ist. Die Trichlorphenomalsäure besitzt die von Carius angegebenen Eigenschaften. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, krystallisirt daraus in kleinen glänzenden, bei $131-132^{\circ}$ schmelzenden Blättchen, löst sich leicht in Benzol und Chloroform, sublimirt grösstentheils unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie besitzt angenehmen Geruch. Die Lösungen ihrer Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden zersetzen sich bald unter Bildung von Chloriden. Allein die Säure besitzt nicht die von Carius ihr zugeschriebene Zusammensetzung, vielmehr ist sie $C_5H_3Cl_3O$, d. h. $CCl_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ zusammengesetzt. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt sie zunächst in Chloroform und Maleïnsäure: $C_5H_3Cl_3O_3 + H_2O = CCl_3H + C_4H_4O_4$, aber ein grosser Theil des Chloroforms wird durch das Baryumhydrat in Chlorbaryum etc. übergeführt. Daher konnte Carius, welcher den Chlorgehalt der Säure viel zu niedrig gefunden und aus seinen Analysen die Formel $C_6H_7Cl_3O_3$ berechnet hat, die Zersetzungsgleichung $2 C_6H_7Cl_3O_5 + 2 H_2O = 3 C_4H_4O_4 + 6 HCl$ annehmen, abgesehen davon, dass er die aus dem Baryumsalz durch Salzsäure freigemachte Maleïnsäure durch eben diese Säure (HCl) in Fumarsäure umwandelte. Denn das Baryumsalz der aus der Phenakonsäure entstehenden Säure $C_4H_4O_4$ enthält $1 H_2O$, nicht $3 H_2O$ wie fumar-saurer Baryt, ebenso krystallisirt das aus dem Baryumsalz dargestellte Silbersalz in dünnen Täfelchen und endlich bildet die aus letzterem Salz durch Schwefelwasserstoff dargestellte Säure eine bei 132° schmelzende Krystallmasse. Als ungesättigte Säure addirt die Trichlorphenomalsäure, $C_5H_3Cl_3O_3$ langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen 2 Atome Brom und verwandelt sich in das Dibromid, $C_5H_3Cl_3Br_2O_3$, welches gar nicht in kaltem, schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist und aus Chloroform in triklinen, bei 90° erweichenden, bei 97.5° schmelzenden Krystallen krystallisirt, leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Beim Kochen mit Kalkwasser spaltet diese Säure ebenfalls Chloroform ab und liefert das Kalksalz der inactiven Weinsäure. Die Trichlorphenomalsäure ist demnach β -Trichloracetylacrylsäure und ihr Bromadditionsproduct β -Trichloracetyldibrompropionsäure. Reduktionsversuche, um aus der Trichlorpheno-

malsäure Lävulinsäure, γ -Oxyvaleriansäure, resp. deren Lacton, endlich Normalvaleriansäure zu gewinnen, lieferten bei der leichten Zersetzlichkeit der Säure keine entscheidenden Resultate. Bei Behandlung des Chinons mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure entsteht ebenfalls Trichlorphenomalsäure. Was die Entstehung der Trichlorphenomalsäure aus Benzol betrifft, so nehmen die Verfasser als wahrscheinlich an, dass zunächst ein gechlortes Chinon entsteht,



und dass aus diesem das zwischen CCl und CO befindliche CH durch die Einwirkung von chloriger Säure in CO_2 verwandelt austritt, während das CCl in CCl_3 , das CO in CO_2H übergeht: $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClO}_2 + 2\text{HClO}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.



geht über in $\text{CCl}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} \text{COOH}$ und CO_2 .

Pinner.

Einwirkung des Benzoylchlorids auf Isodurolo bei Gegenwart von Aluminiumchlorid von J. Ch. Essner und E. Gossin (*Bull. soc. chim.* 42, 170—174). Isodurolo (aus Chlormethyl und Toluol bereitet, bei 185—190° siedend) wird mit dem halben Gewicht Benzoylchlorid unter Zusatz von Chloraluminium bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird abgewaschen und destillirt von 250—360°; aus dem Destillat scheidet sich Benzoylisodurolo, $\text{C}_6\text{H} \cdot (\text{CH}_3)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in Krystallen ab, welche bei 62—63° schmelzen und gegen 300° sieden. Auch aus einem Gemisch von Isodurolo und Durolo entsteht fast lediglich dieselbe Verbindung. Durch Behandlung mit Blausäure und dann mit Salzsäure erhält man aus dem Keton Phenylisodurolylglycolsäure als weisses, in Wasser, Aether und Alkohol lösliches Pulver. Das Keton giebt durch 6stündige Digestion mit Jodwasserstoff bei 250° Benzyltetramethylbenzol (Benzoylisodurolo) eine farblose, gegen 300° siedende Flüssigkeit, und durch Behandlung mit Natriumamalgam ein über 360° siedendes, gelbes Oel, anscheinend Phenylisodurolylcarbinol, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$, welches eine bei 75° schmelzende, in farblosen Krystallen auftretende Benzoylverbindung und einen öligen, über 360° siedenden Acetylkörper liefert. Durch Kaliumpermanganat wird Benzoylisodurolo oxydirt und zwar anscheinend zu Benzoylbenzoltetracarbonsäure.

Gabriel.

Ueber nitrirte *p*-Kresylbenzyläther von Paul Frische (*Ann.* 224, 137—155). In derselben Weise wie Kumpf (*diese Berichte* XVII, 1073 und *Ann.* 224, 96—137) hat Verfasser Benzyl- und Nitrobenzyläther des *p*-Kresols aus dem Kalium- oder Silbersalz des bei 33⁰ schmelzenden Nitroparakresols und des Dinitroparakresols dargestellt. Das Nitrokresol wurde nach der Methode von Hofmann und Miller durch Nitriren von *p*-Kresol mit Salpetersäure von der Dichte 1.4 in essigsaurer Lösung, das Dinitrokresol in gleicher Weise aber mit stärkerer Säure ($d = 1.5$) gewonnen. Der Nitrokresylbenzyläther bildet breite, durchsichtige, bei 54⁰ schmelzende Nadeln, die leicht in Benzol, Petroleumäther und Aether löslich sind. Der Dinitrokresylbenzyläther, aus dem Silbersalz des Dinitrokresols bereitet, bildet weisslich gelbe, bei 109⁰ schmelzende Blättchen, die am Licht sich braun färben. — Kresylnitrobenzyläther, aus Kresolkalium und Nitrobenzylchlorid bereitet, bildet bei 91⁰ schmelzende Blättchen. — Nitrokresylnitrobenzyläther, aus Nitrokresolkalium u. s. w. bereitet, bildet seidenglänzende, bei 163⁰ schmelzende, schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol lösliche Nadeln — Dinitrokresylnitrobenzyläther, aus Dinitrokresolsilber und Nitrobenzyljodid bereitet, schmilzt bei 186.5⁰.

Beim Nitriren der theilweis nitrirten Kresylbenzyläther entsteht stets in mehr oder minder reichlicher Ausbeute derselbe bei 186⁰ schmelzende Dinitrokresylnitrobenzyläther, ausserdem aber Dinitrokresol und Nitrobenzylnitrat. Durch alkoholisches Ammoniak wird der Nitrokresylbenzyläther bei 180—200⁰ nur spurenweise zu Nitro-*p*-Toluidin und Benzylalkohol, der Dinitrokresylbenzyläther schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur zu Dinitrotoluidin und Benzylalkohol zerlegt. Der Kresylnitrobenzyläther und der Nitrokresylnitrobenzyläther werden durch Ammoniak nicht verseift (letzterer verkohlt bei 140⁰), der Dinitrokresylnitrobenzyläther dagegen wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Dinitrotoluidin und Nitrobenzylalkohol verseift. — Alkoholische Kalilauge wirkt auf alle Aether zersetzend ein, doch entstehen hierbei leicht braune Körper. — Versuche, aus den Nitrokörpern die entsprechenden Amidverbindungen zu erhalten, führten bei der grossen Zersetzlichkeit der letzteren zu keinem Resultat.

Pinner.

Ueber die Phenyl- und Kresyläther der Phosphorsäure und ihre Nitrirung von Martin Rapp (*Ann.* 224, 156—178). Verfasser hat Phenylphosphorsäure, Diphenylphosphorsäure, welche übrigens bei 50⁰ schmelzende Krystalle bildet, sehr leicht aber in überschmolzenem Zustande bleibt und daher von früheren Forschern stets nur als Oel erhalten werden konnte, und endlich Triphenylphosphorsäureäther nitriert. Aus Monophenylphosphorsäure erhält man Nitrophenyl-

phosphorsäure, $C_6H_4(NO_2) \cdot OPO_3H_2$, welche nach vorsichtigem Verdampfen der Salpetersäure gelbe, bei 112^0 schmelzende Blättchen bildet, löslich in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser und Eisessig ist und bei der Verseifung mit Kali Paranitrophenol liefert. Versuche, diese Nitrophenylphosphorsäure weiter zu nitriren, liefern lediglich Pikrinsäure und Phosphorsäure. — Die Diphenylphosphorsäure liefert bei der Nitrierung Dinitrodiphenylphosphorsäure, $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot O)_2PO_2H$, welche aus Alkohol in bei 133.5^0 schmelzenden Nadelbüscheln krystallisiert und die Nitrogruppe ebenfalls in der Parastellung enthält. — Der Triphenylphosphorsäureäther lieferte beim Nitriren Trinitrotriphenylphosphorsäureäther, $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot O)_3PO$, welcher durch Wasser gefällt, aus Eisessig in bei 155^0 schmelzenden schiefen Säulen oder Warzen krystallisiert und unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Eisessig ist. Beim Kochen mit Alkohol setzt er sich um zu Dinitrodiphenylphosphorsäureäthyläther, $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot O)_2PO_2C_2H_5$, welcher weisse, bei 135^0 schmelzende Nadeln bildet. Derselbe Trinitrotriphenylphosphorsäureäther wurde auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf *p*-Nitrophenolkalium erhalten. Dagegen konnten weder die nitrierte Monophenyl- oder Diphenylphosphorsäure aus *p*-Nitrophenol und Phosphoroxychlorid, noch die entsprechenden Aether aus *o*-Nitrophenol oder höher nitrierten Phenolen und Phosphoroxychlorid erhalten werden.

Ferner hat Verfasser durch Einwirkung gleicher Moleküle *p*-Kresol und Phosphoroxychlorid auf einander das Monokresylphosphorsäurechlorid, $C_7H_7OPOCl_2$, als eine bei 255^0 (733 mm B.) siedende, stark lichtbrechende, bei -79^0 noch nicht erstarrende Flüssigkeit und daraus durch Wasser die Kresylphosphorsäure, $C_7H_7OPO_3H_2$, in bei 116^0 schmelzenden Blättchen dargestellt. Dikresylphosphorsäurechlorid konnte nicht gewonnen werden. Mit Leichtigkeit lässt sich jedoch der Trikresylphosphorsäureäther, $(C_7H_7O)_3PO_4$, aus Parakresol und Phosphoroxychlorid in bei 76^0 schmelzenden Blättchen (A. Wolkow giebt den Schmelzpunkt zu $67-69^0$) darstellen. Diese beiden Phosphorsäureäther des Kresols liessen sich nicht nitriren. Verfasser erhielt lediglich nitrierte Kresole und Phosphorsäure. Ebenso wenig konnten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Nitro-*p*-kresole oder deren Kaliumsalze nitrierte Kresylphosphate erhalten werden. Dass beim Nitrokresol die Nitrogruppe zum Hydroxyl in Orthostellung sich befindet, scheint die Entstehung von Phosphaten zu verhindern. Verfasser hat deshalb aus Orthokresol und Phosphoroxychlorid das Tri-*o*-kresylphosphat, $(C_7H_7O)_3PO$, welches nach der Destillation im Vacuum ein gelbliches, schweres Oel ist, dargestellt und zu nitriren versucht, dabei jedoch nur das bei 70^0 schmelzende *o*-Nitro-*o*-kresol,

$C_6H_3 \cdot N^6O_2 \cdot OH \cdot CH_3^2$ und Phosphorsäure erhalten. Ferner wurde durch Nitriren von reinem Orthokresol das bei 70^0 schmelzende *o*-Nitro-*o*-kresol und Dinitro-*o*-kresol, $C_6H_2(N^4O_2)_2 \cdot OH \cdot CH_3^3$ (Schmp. 86^0) dargestellt und mittelst Phosphoroxychlorid in die Phosphate zu verwandeln gesucht. Allein beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat keine Reaktion ein, beim Erhitzen über freiem Feuer dagegen erfolgte eine nicht zu mässige und mit Verkohlung endende Reaktion.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Acetamid auf Phenylcyanamid von Franz Berger (*Monatsh. f. Chem.* 5, 451). Verfasser hat durch Erhitzen von Acetamid mit Phenylcyanamid eine Reihe complicirt zusammengesetzter Reaktionsprodukte erhalten, deren Formeln nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnten. Bei der Reaktion traten ammoniakalisch und nach Nitrilen riechende Dämpfe auf, ferner entstand ein Sublimat, welches als Ammoniumcarbonat sich erwies. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst mit kochendem Wasser ausgezogen, welches beträchtliche Mengen Acetanilid löste, der Rückstand mit kochendem Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung stark eingeeengt und mit Salzsäuregas das Chlorhydrat einer Base gefällt, welches nach der Analyse $C_{39}H_{37}N_{11} \cdot 2HCl$ zusammengesetzt ist, mit $3\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallalkohol krystallisirt und aus welchem durch Kalilauge die freie Base $C_{39}H_{37}N_{11}$ in bei 222^0 schmelzenden Nadeln erhalten wurde. In essigsaurer Lösung liefert die Base ein Bromsubstitut $C_{39}H_{31}N_{11}Br_6$, mit Salzsäure bei 150^0 behandelt theilweise Anilin. Aus dem alkoholischen Filtrat des Salzes $C_{39}H_{37}N_{11} \cdot 2HCl$ wird durch Wasser eine zweite Verbindung gefällt, die bei 212^0 schmelzend ein Chlorhydrat $C_{15}H_{16}N_6 \cdot HCl$ liefert. Ausser diesen Verbindungen entsteht noch eine in fast allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, deren Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Anhydropropionylphenylendiamin von Erastus G. Smith (*Amer. chem. journ.* 6, 172—178). *o*-Nitropropanilid, aus *o*-Nitranilin und der berechneten Menge Propionylchlorid bereitet und bei 63^0 schmelzend, giebt durch Reduktion, am besten mit Zinn und Eisessig, Anhydropropionylphenylendiamin (= Wundt's Propenylphenylendiamin (*diese Berichte* XI, 829)). Verfasser analysirte ausser dem Platin- und salzsauren Salz noch das Pyrochromat, $(C_9H_{10}N_2)_2H_2Cr_2O_7$, und die Quecksilberverbindung $C_9H_{10}N_2 \cdot HgCl_2$. Durch Zusatz von Bromwasser zu einer verdünnten, wässrigen Lösung der Base, bis die Färbung 12 Stunden bestehen bleibt, erhält man Propenyl- und tribromphenylendiamin, welche bei $224—226^0$ resp. $257—262^0$

schmelzen und von denen ersteres leicht, letzteres schwer in Alkohol löslich ist; das Chlorhydrat des ersteren enthält 1, das des letzteren 2 Moleküle Krystallwasser; das Nitrat und Chloroplatinat des ersteren krystallisiren wasserfrei.

Gabriel.

Ueber einige gemischte Aether des Resorcins von Gustav Spitz (*Monatsh. f. Chem.* 5, 488). Verfasser hat nach den Angaben von Habermann bereitetes Monomethylresorcin durch Erhitzen mit alkylschwefelsaurem Kali und Kaliumhydrat auf 170° in neutrale Aether mit verschiedenen Alkylresten übergeführt. Es sind farblose, in Wasser unlösliche Oele von eigenthümlichem Geruch, mit Wasserdämpfen flüchtig und unzersetzt destillirbar.

Das Methyläthylresorcin siedet bei 216° , das Methylpropylresorcin bei 226° , das Methylisobutylresorcin bei 234° , das Methylisomylresorcin bei 236° .

Pinner.

Eine neue Klasse phtaleinartiger Körper glaubt Ira Remsen (*Amer. chem. journ.* 6, 180—181) durch Einwirkung von *o*-Sulfobenzoësäure (resp. deren Substitutionsprodukten) auf Resorcin bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten zu haben; die entstandenen Färbungen sind von denjenigen des Fluoresceïns — abgesehen von etwas rötherer Färbung im durchfallenden Licht — kaum zu unterscheiden. Die genauere Untersuchung dieser Sulfonphtaleïne, welche an Stelle eines CO des Phtaleïns ein SO₂ enthalten dürften, bleibt vorbehalten.

Gabriel.

Zersetzung der Sulfonsäuren durch Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat von C. Friedel und J. M. Craffts (*Amer. chem. journ.* 6, 182—184; vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 438).

Gabriel.

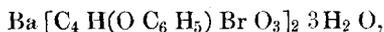
Untersuchungen über die Keimung des Leinsamens und der süßen Mandeln von A. Jorissen (*Bull. Roy. Acad. Sci. Belg.* [3] 7, 736—745). Bei der Fortsetzung früherer (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 171) Versuche findet Verfasser, dass mit der weiteren Entwicklung des Keimes der Leinsamen die Blausäuremenge zunimmt (20 g ungekeimter Samen gaben bis zu 0.002 g, nach dem Keimen bis zu 0.014 g Blausäure). Auch bei der Keimung von süßen Mandeln wurde Blausäure beobachtet und zwar rührt selbige von Amygdalin her, welches sich, wie weitere Versuche darthaten, beim Keimen bildet. Die im gekeimten Leinsamen beobachtete Blausäure ist daher vielleicht ebenfalls auf Amygdalinbildung zurückzuführen. Das bei der Keimung auftretende Amygdalin repräsentirt möglicherweise einen aus dem Molekül der Proteïnkörper herrührenden Atomcomplex.

Gabriel.

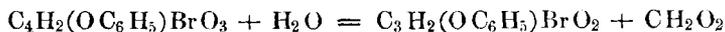
Ueber die Zersetzung des Benzonnitrils mittels rauchender Salpetersäure von Fr. Gumpert (*Journ. pr. Chem.* 30, 87—90). Lässt man unter Abkühlung rauchende Schwefelsäure (7 g) zu Benzo-

nitril (10 g) tropfen und behandelt nach 24stündigem Stehen mit Wasser, so scheidet sich ein reichlicher Niederschlag ab, der sich nach dem Umkrystallisiren aus Toluol und Benzol als Dibenzamid (Schmp. 148°) ausweist, identisch mit dem von Barth und Senhofer (*diese Berichte* IX, 975) und von Fischer und Troschke (*diese Berichte* XIII, 148) und ferner mit dem Benzimidobenzoat von Pinner und Klein (*diese Berichte* XI, 764). Kyaphenin hatte sich entgegen der Erfahrung von Pinner und Klein nicht oder nur spurenweise gebildet. Das Dibenzamid geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° ziemlich glatt in Benzamid über. Aus der vom Dibenzamid abfiltrirten sauren Lösung lässt sich durch Ammoniak, zumal wenn jede Erwärmung vermieden und das Produkt möglichst rasch mit Wasser vermischt wurde, ein weisser Niederschlag fällen, der nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol bei 105.5° schmilzt. Dieser Körper wird als Benzimidobenzamid, $C_6H_5C(NH).C_6H_5CO.NH$, aufgefasst, geht bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in das oben besprochene Dibenzamid über und ist identisch mit dem Dibenzimidooxyd von Pinner und Klein. Schotten.

Ueber Mucophenoxybromsäure von Henry B. Hill und Edward K. Stevens (*Amer. chem. journ.* 6, 187—194. Vergl. *diese Berichte* XVII, 240). Wird eine Lösung von 25 g Phenol, 17.5 g Kali in 30 g Wasser mit 20 g Mucobromsäure versetzt, so scheidet sich bald mucophenoxybromsaures Kalium, $KC_4H(OC_6H_5)BrO_3$, in rhombischen Krystallen ab. Die freie Säure schießt aus Wasser in kleinen, flachen Prismen vom Schmelzpunkt 104 — 105° an, löst sich in heissem Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Aether, nahezu garnicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, und reducirt in wässriger Lösung Silberoxyd. Das Baryumsalz,



bildet rhombische Blätter. — Bringt man 1 Th. Mucophenoxybromsäure mit 1 Th. Kali, in je 1 Th. heissem Wasser gelöst, zusammen, so scheidet sich phenoxybromacrylsaures Kalium in rhombischen Tafeln ab:



(die Ameisensäure ward nachgewiesen). Die Phenoxybromacrylsäure, $C_3H_2(OC_6H_5)BrO_2$, bildet seidenglänzende, bei 138° schmelzende Nadeln, ist selbst in kochendem Wasser nur spärlich, in Alkohol und Aether sehr leicht, ferner in warmem Benzol und Chloroform löslich.

Das Baryum- sowie Calciumsalz enthalten 5 Mol. Krystallwasser und krystallisiren in Prismen resp. Nadeln, das Silbersalz, welches wasserfrei ist, in Nadeln. — Erwärmt man Mucophenoxybromsäurelösung mit Silberoxyd, wobei Silber reducirt wird, und fällt

die siedende Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich aus dem erkaltenden Filtrat Phenoxybrommaleinsäure, $C_4H_2(O C_6H_5)BrO_4$, in verfilzten, bei $103 - 104^0$ schmelzenden Nadeln aus, welche schon beim Trocknen theilweis in das Anhydrid (wie Dibrommaleinsäure) übergeht; das Silbersalz tritt in rhombischen Tafeln auf. — Unter Annahme der Formel $COH.CBr : CBr.CO OH$ für Mucobromsäure leitete Verfasser für Mucophenoxybrom- resp. Phenoxybromacrylsäure die Formeln $COH.CBr : C(OC_6H_5).CO OH$ resp. $CHBr : C(OC_6H_5).CO OH$ ab.

Gabriel.

Ueber α -Jodtoluolsulfonsäure wird von Charles F. Mabery und George H. Palmer (*Amer. chem. journ.* 6. 170—172) bereitet, indem sie zu *o*-Jodtoluol frisch bereitetes Schwefelsäureanhydrid zunächst unter Kühlung fügen und dann einige Zeit erhitzen. Anscheinend entsteht nur eine Säure; ihr Baryumsalz (Nadelbüschel) enthält 1.5, das Calciumsalz 2.5, das Bleisalz 2 Mol. Krystallwasser. Gabriel.

Vergleichende Untersuchungen über die Gerbstoffe der *Nymphaea alba* und *odora*, *Nuphar luteum* und *advena*, *Caesalpinia coriaria*, *Terminalia Chebula* und *Punicum Granatum* von Alexander Fridolin (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1884, 393—404, 409—419, 425—429, 441—444, 457—467, 473—476, 489—493, 505—517, 521—527, 537—546, 553—562, 569—578, 585—591). Verfasser theilt ausführlich mit, in welcher Weise er die Gerbsäuren aus den genannten Pflanzen abgeschieden und zur Analyse vorbereitet hat. In seinem Resumé (pg. 569 ff.) stellt er die empirischen Formeln der in Fraktionen abgeschiedenen Gerbsäuren zusammen. Es wurden z. B. erhalten: aus *Nymphaea alba*: $2(C_{54}H_{54}O_{36})H_2O$; $C_{54}H_{50}O_{34}$; $2(C_{54}H_{46}O_{32})H_2O$; $C_{54}H_{46}O_{32}$; $C_{54}H_{42}O_{30}$; $C_{54}H_{44}O_{35}$; $C_{54}H_{46}O_{34}$; $C_{54}H_{44}O_{34}$; $C_{54}H_{46}O_{36}$. Aus *Nymphaea odora*: $C_{54}H_{46}O_{36}$; $C_{54}H_{46}O_{34}$; $C_{54}H_{46}O_{33}$ u. s. w. u. s. w. Sämmtliche beschriebenen Gerbsäuren liefern, mit 1.5procentiger Schwefelsäure zersetzt, Gallussäure und Ellagsäure, deren Mengen vom Verfasser angegeben werden; bei den Granatgerbsäuren entsteht ausserdem noch Glycose. Verfasser bestimmte ferner den Wirkungswerth der verschiedenen Gerbsäuren gegen Kaliumpermanganat und gegen Kupfersalz (Fällung mit Kupferacetat). Im Anhang (pg. 540 ff.) beschreibt Verfasser die Chebulinsäure, $C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$, welche sich in Myrobalanen (*Terminalia Chebula*) neben Gerbsäure vorfindet, und wie diese durch Chlornatrium niedergeschlagen wird; die Chebulinsäure bildet süssschmeckende, rhombische Prismen, löst sich sehr leicht in Alkohol und heissem, schwer in kaltem (1626 Th.) Wasser, sowie in (88 Th.) Aether, stimmt nur in wenigen Reaktionen mit Gallussäure überein, verliert bei 100^0 Krystall-

wasser, geht bei 125° in das Anhydrid, $C_{28}H_{22}O_{18}$, über, und zerfällt mit Wasser bei 100° nach der Gleichung:



Das Kupfersalz, $C_{28}H_{14}O_{19}Cu_5 + 5H_2O$, ist schwarzbraun, das Bleisalz, $C_{28}H_{12}O_{19}Pb_6 + 6H_2O$, weiss, der Aethyläther, $C_{28}H_{20}(C_2H_5)_4O_{19}$, bildet wawellitähnliche Krystalle, das Acetylderivat, $C_{28}H_8(C_2H_3O)_{16}O_{19}$, ist ein hellgraues, das Bromprodukt, $C_{28}H_{19}O_{19}Ba_5(?)$ ein gelbliches Pulver.

Gabriel.

Ueber Isatin von H. Kolbe (Vorl. Mitth. *Journ. pr. Chem.* **30**, 84—87). Das Isatin, welches Kolbe als Stickstoffbenzoylformyl auffasst (*diese Berichte* XVI, 2305), wird in einer Lösung von Eisessig und Essigsäureanhydrid durch Chromsäure ziemlich glatt zu Stickstoffbenzoylcarbonsäure, $C_6\left\{ \begin{smallmatrix} H_4 \\ N \end{smallmatrix} \right\} CO \cdot COOH$, oxydirt, welche einstweilen Isatosäure genannt wird. Dieselbe ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich, leichter in den heissen Flüssigkeiten, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, aus siedendem Alkohol in gelben, rhombischen Tafeln. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Ausgabe von Kohlensäure. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht ausser Kohlensäure eine neue, in Nadeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Säure. Dieselbe scheint mit der beim Erhitzen von Isatosäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) im Kochsalzbad entstehenden identisch zu sein. Der Versuch, die Isatosäure in alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas zu ätherificiren, führte zu einer krystallisirten Verbindung von Salzsäure mit einem flüssigen Aether (wahrscheinlich $C_6H_4N \cdot CO_2C_2H_5$) und einer sublimirbaren Säure, vermuthlich $C_6H_4N \cdot C(OH_2)CO_2H$. — Die Isatosäure, welche sich auch direkt aus reinem Indigblau durch Oxydiren mit Chromsäure unter Eisessig darstellen lässt, erweist sich dem Beobachter, wo man dieselbe auch anfasst, durch Eröffnung von oft ganz unerwarteten Ausblicken dankbar und soll einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden, welche sich der Verfasser durch diese vorläufige Mittheilung reserviren möchte.

Schotten.

Notiz über die Herstellung des Ditolylphtalids von Paul de Berchem (*Bull. soc. chim.* **42**, 168—169). 100 g Phtalylehlorid und 450 g Toluol wurden auf 100° erhitzt, 40 g Aluminiumchlorid portionsweise hinzugefügt, das Gemisch ca. 5—6 Stunden digerirt, dann mit Wasser und Kalilauge gewaschen und der Toluolüberschuss abdestillirt. Der schwarze Rückstand giebt durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle Ditolylphtalid $C_8H_4O_2 \cdot (C_7H_7)_2$, in klinorhombischen Krystallen (Prismenwinkel 63.15°),

welche bei 116° schmelzen und sich in den üblichen Lösungsmitteln lösen.

Gabriel.

Ueber die Zersetzung der Jodalkylate von Pyridinbasen durch Alkali von Oechsnerⁿ de Coninck (*Bull. soc. chim.* 42, 177—180). Werden die Jodäthylate oder -methylate der von Brucin oder Cinchonin stammenden Pyridinbasen mit geringem Ueberschuss von Kali und bei Gegenwart einer geringen Wassermenge destillirt, so bilden sich zunächst neutrale Substanzen (Farbstoffe), darnach Hydropyridinkörper und schliesslich (bei hoher Temperatur) brennbare Gase. Die Farbstoffe gehen mit dem Wasser über und lassen sich aus dem Destillat mit Aether ausschütteln. Die Färbung ihrer alkoholischen Lösung wird lebhafter durch Säure, durch Alkalilauge schmutzig roth und zuweilen tritt Fluorescenz durch Säure oder auch spontan ein. Die aus Brucin- und Cinchoninbasen stammenden Stoffe färben Seide strohgelb, orange bis hellbraun und ähnlich, nur schwächer färben die aus Theerbasen erhältlichen Farben. Die Farbreactionen der aus α -Picolin β - und γ -Lutidin und α - und β -Collidin erhältlichen Stoffe werden darnach einzeln beschrieben.

Gabriel.

Ueber Carbonsäuren synthetisch erhaltener Pyridinbasen von Richard Michael (*Ann.* 225, 121). Verfasser hat nach der Methode von Hantzsch Collidindicarbonsäureäther (siehe *diese Berichte* XV, 2912) dargestellt, diesen Aether in Collidinmonocarbonsäure $C_5H(CH_3)_3NCO_2H$ übergeführt und letztere Säure durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in Lutidindicarbonsäure, Picolintricarbonsäure und Pyridintetracarbonsäure verwandelt. Collidindicarbonsäureäther wird mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge durch Erwärmen am Rückflusskühler zu dem sauren Aether $C_5(CH_3)_3N \cdot CO_2C_2H_5 \cdot CO_2H$, Collidindicarbonäthersäure verseift. Diese Säure wird aus dem entstandenen Kaliumsalz durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und von dem gebildeten Chlorkalium durch Alkohol getrennt. Sie krystallisirt aus Wasser, worin sie sehr leicht löslich ist, mit $2H_2O$ in leicht verwitternden Prismen, aus Alkohol in Nadelsternen, ist sehr schwer in Aether löslich und schmilzt bei 157°. Sie bildet ein charakteristisches saures Silbersalz $C_{12}H_{14}NO_4Ag \cdot C_{12}H_{15}NO_4 + H_2O$, durch Kochen der Säure mit Silberoxyd darstellbar. Das Zinksalz $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Zn + 5H_2O$ bildet leicht in heissem Wasser lösliche, glashelle Prismen, das Cadmiumsalz $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Cd + 4H_2O$ seidenglänzende Prismen, das Kupfersalz $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Cu$ mikroskopische Schüppchen, das Kaliumsalz $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Ca + 3H_2O$ leicht lösliche Krystallkrusten, das Baryumsalz $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Ba + 3H_2O$ etwas schwerer lösliche Krusten, das Kaliumsalz eine zerfliessliche, strahlige Krystallmasse. Das

salzsaure Salz $C_{12}H_{15}NO_4 \cdot HCl$ bildet auch in Alkohol leicht lösliche, würfelförmliche, bei 178° unter Aufschäumen schmelzende Krystalle; das Platindoppelsalz $(C_{12}H_{15}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in grossen, breiten Prismen, aus Alkohol in stark glänzenden rothen Tafeln und schmilzt wasserfrei bei 219° unter starkem Schäumen. — Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die Aethersäure in Kohlensäure und Collidinmonocarbonsäureäther $C_5H(CH_3)_3N \cdot CO_2C_2H_5$, welcher ein schwach aromatisch riechendes, bei $255-256^\circ$ siedendes, farbloses Oel vom specifischen Gewicht 1.0315 bei 15° ist, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Sein Platindoppelsalz $(C_{11}H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in dicken rothgelben Prismen, die bei 193° schmelzen. — Der Aether vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl zu einem in weissen Nadeln krystallisirenden, bei 128° schmelzenden, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Jodmethylat. — Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird der Aether verseift. Die freie Collidincarbonsäure $C_9H_{11}NO_2 + 2H_2O$ ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in anscheinend tetragonalen Prismen, schmilzt wasserhaltig bei 110° , wasserfrei bei 155° . Das Kaliumsalz $C_9H_{10}NO_2K$ ist zerfliesslich, das Kalksalz $(C_9H_{10}NO_2)_2Ca + H_2O$, ein leicht lösliches Pulver. Das Chlorhydrat $C_9H_{11}NO_2 \cdot HCl$ bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche zu Warzen vereinigte Nadeln, das Platindoppelsalz $(C_9H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, schwer in Alkohol, leicht in Wasser lösliche gelbrothe Tafeln. — Mit der berechneten Menge (2 Mol.) Kaliumpermanganat erwärmt geht die Collidincarbonsäure über in Lutidindicarbonsäure $C_5H(CH_3)_2N(CO_2H)_2$. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird mit Salpetersäure neutralisirt, mit Bleinitrat gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, kaum in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in leicht verwitternden glänzenden harten Prismen. Sie schmilzt bei 245° und zersetzt sich bei stärkeren Erhitzen. Das Silbersalz ist eine gelatinöse, beim Kochen in der Flüssigkeit krystallinisch werdende Fällung, das Bleisalz ein krystallinischer Niederschlag, das Kalksalz ist wasserfrei und leicht löslich, das Magnesiumsalz enthält $3H_2O$. Das Platindoppelsalz $(C_9H_9NO_4HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$ bildet rothgelbe, glänzende, im Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. — Picolintricarbonsäure $C_5H(CH_3)N(CO_2H)_3$, durch Erwärmen der Collidincarbonsäuren mit 4 Molekülen Kaliumpermanganat dargestellt und wie die vorhergehende Säure isolirt, krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen Nadeln, färbt sich bei ca. 200° gelb, bei $210-220^\circ$ braun und schwarz und schmilzt bei 238° unter starkem Schäumen. Das Silbersalz $C_3H_4NO_6Ag_3$ ist ein

voluminöser Niederschlag, das Baryumsalz $(C_9H_4NO_6)_2Ba_3$, ist amorph. Endlich entsteht beim Erwärmen der Collidincarbonsäure mit 6 Molekülen Kaliumpermanganat die Pyridintetracarbonensäure $C_5HN(CO_2H)_4$, welche aus ihrem Kupfersalz abgeschieden mit $2H_2O$ in feinen Nadelchen krystallisirt, sehr leicht in Wasser, sehr schwer Alkohol und Aether löslich ist und bei 188^0 unter starkem Schäumen schmilzt. Mit Eisenchlorid giebt sie eine flockige Fällung. Das Kupfersalz $C_9HNO_8Cu_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ ist ein hellblaugrüner, das Baryumsalz $C_9HNO_8Ba_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ ein weisser flockiger Niederschlag.

Pinner.

Zur Kenntniss der Dichinolye von Otto W. Fischer (*Monatsh. f. Chemie* 2, 417). Nach der Methode von Skraup hat Verfasser durch Erhitzen von 14 g Benzidin mit 9.6 g Nitrobenzol, 4.8 g Glycerin und 40 g Schwefelsäure, Dichinolyl $C_{18}H_{12}N_2$ dargestellt. Nach Verjagung der mit Wasserdampf auch nach dem Alkalischemachen der Masse flüchtigen Produkte wurde das zurückbleibende schwarze Harz mit Benzol ausgekocht, die Benzollösung eingedampft, die auskrystallisirte Base in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. So wurde das Dichinolyl in farblosen, perlmutterglänzenden, bei $175-176^0$ schmelzenden Blättchen erhalten, die sublimirbar sind, oberhalb 360^0 unter theilweiser Zersetzung destilliren und ziemlich leicht in heissem Alkohol und Benzol, schwieriger in Aether löslich sind. Die Base bildet zwei Reihen von Salzen. Das Chlorhydrat $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 4H_2O$ bildet lange seidenglänzende Nadeln, das saure Sulfat $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2H_2SO_4$ durch Wasser zersetzbar lange Nadelbüschel, das neutrale Sulfat $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$ wird aus alkoholischer Lösung gefällt, zersetzt sich durch Wasser und bräunt sich beim Liegen, wie das vorhergehende Salz. Das Platinsalz $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ist ein orangegelber Niederschlag, das Chromat $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ ein röthlichgelber Niederschlag, das Pikrat $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ ein lichtgelber Niederschlag. Mit der berechneten Menge Jodmethyl zusammengebracht, bildet die Base das Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$ in Form lichtgelber Krystalle, während sie beim Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl das Dijodmethylat $C_{18}H_{12}N_2(CH_3J)_2$ (hellgelbe Krystalle, die bei 380^0 erweichen, oberhalb 290^0 schmelzen) bildet. Dieses Dichinolyl ist identisch mit dem von Weidel (*diese Berichte* XIV, 2262) durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin dargestellten α -Dichinolyl.

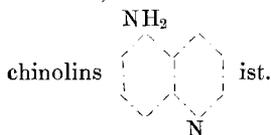
Verfasser hat auch versucht, durch Leiten von Chinolin durch glühende Röhren ein Dichinolyl zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg (vergl. übrigens *diese Berichte* XVII, 1965, über pyrogene Bildung von Dichinolin).

Pinner.

Ueber das Methylphenanthrolin von Z. d. H. Skraup und O. W. Fischer (*Monatsh. f. Chem.* 5, 523). Mit Hilfe der bekannten Glycerinmethode haben die Verfasser das aus gewöhnlichem Dinitrotoluol ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$) bereitete Toluylendiaminchlorhydrat durch Erhitzen mit Nitrobenzol, Schwefelsäure und Glycerin in Methylphenanthrolin, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$, umgewandelt. Die mit Natronlauge aus dem Reaktionsprodukt ausgefällte Harzmasse wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft und durch Zusatz von Alkohol das langsam auskrystallisierende Chlorhydrat der Base erhalten, während in den Mutterlaugen das amorphe Salz einer harzigen Base zurückbleibt. Das krystallisirte Chlorhydrat wurde in das Chromat übergeführt und aus diesem das Methylphenanthrolin als eine oberhalb 360° siedende, in bei $95-96^\circ$ schmelzenden Prismen krystallisierende, in kaltem Wasser etwas leichter als in heissem lösliche Masse erhalten. Das basische Chlorhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt selbst bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure in langen durchsichtigen Nadeln, die sehr leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich sind. Das Chromat, $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, bildet gelbe, in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Nadeln, das Platindoppelsalz, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist ein lichtgelber, krystallinischer Niederschlag, die Pikrinsäureverbindung ein in kochendem Alkohol sehr schwer löslicher, unter vorhergehender Bräunung bei 253° schmelzender Niederschlag. — Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure wird das Methylphenanthrolin in Phenanthrolincarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, übergeführt, welche kaum in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser, schwer in Alkohol und Essigsäure, leicht in Alkalien und Mineralsäuren löslich ist, unter Zersetzung bei 277° schmilzt und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Reaktion giebt. Ihr Kalksalz, $2[(\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}] + \text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, bildet undurchsichtige Nadeln, die beim Erhitzen zu Phenanthrolin sich zersetzen.

Pinner.

Eine neue Bildungsweise des Phenanthrolins von Z. d. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 5, 531). Verfasser hat mittelst der Glycerinsynthese aus β -Amidochinolin ausschliesslich Phenanthrolin erhalten, so dass wahrscheinlich die Constitution des β -Amidochinolins



Pinner.

Ueber ein neues Resorcinblau von R. Benedikt und P. Julius (*Monatsh. f. Chem.* 5, 534). Beim Erhitzen von Resorcin mit salpetrigsaurem Natron auf 130° entsteht ein in Wasser mit schmutzig

blauvioletter, in Alkohol schwer mit blauer, in Schwefelsäure ebenfalls mit blauer Farbe löslicher neuer blauer Farbstoff, der durch Zinkstaub reducirt an der Luft schnell wieder blau wird. Pinner.

Ueber Homochinin aus Cuprea-Rinde von B. H. Paul und A. J. Cownley (*Pharm. Journ.* 1884, 221—222). Verfasser konnten Homochinin durch wiederholte Behandlung seiner Lösung mit Natronlauge und Aether niemals vollständig (vergl. dagegen Hesse, *Ann.* 225, 105 f.), sondern nur etwa zur Hälfte in Chinin (ev. dem Chinin sehr ähnliche Base) verwandeln; letzteres geht in die Aetherschicht über. Die alkalische Schicht lässt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, ein krystallinisches Sulfat ausfallen; das darin enthaltene Alkaloid, Cupreïn, schießt aus Aether leicht in rhombischen Platten an, welche sich von den Homochininkrystallen unterscheiden und durch Behandlung mit Natronlauge nicht in Chinin übergehen. Homochinin scheint somit nicht eine Modifikation des Chinins zu sein. Gabriel.

Hymenodictyonin, ein Alkaloid aus Hymenodictyon excelsum, von W. A. H. Naylor (*Pharm. Journ.* 1884, 195—196. Vergl. diese Berichte XVI, 2771). Die Base wird durch sehr langsame Verdunstung der ätherischen Lösung in mikroskopischen Nadeln erhalten, giebt mit Schwefelsäure eine citrongelbe, später dunkel weinrothe Lösung mit bronzefarbenem Reflex und zeigt die Zusammensetzung: $C_{23}H_{40}N_2$ (früher $C_{24}H_{40}N_2$); das Chlorhydrat, $C_{23}H_{40}N_2 \cdot 2HCl$, und das Platinsalz, $C_{23}H_{40}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, sind amorph. Durch Digestion mit Alkohol und Jodäthyl bei 100° liefert sie lange, zu Rosetten vereinte Nadeln von Hymenodictyonindiäthyljodid, $C_{23}H_{40}N_2 \cdot 2C_2H_5J$, woraus sich ein Platinsalz, $C_{27}H_{50}N_2 \cdot PtCl_6$, bereiten lässt. Gabriel.

Ueber die Rinde von Remijia Purdieana Wedd. und ihre Alkaloide von O. Hesse (*Ann.* 125, 211—262). Die vom Verfasser in diesen Berichten XVI, 62, angekündigte ausführliche Untersuchung über die Alkaloide der falschen Chinacuprea-Rinde liegt jetzt vor. Das von Arnaud in dieser Rinde entdeckte Cinchonamin, welches durch die geringe Löslichkeit seines Nitrats charakteristisch ist, wird vom Verfasser bestätigt, dagegen ist nach Herrn Hesse neben diesem Alkaloid ausser dem von Arnaud aufgefundenen Cinchomin eine ganze Reihe anderer Basen in der Rinde enthalten.

Verfasser giebt zunächst eine genaue pharmakognostische Beschreibung der Rinde, dann seine Methode der Isolirung der einzelnen Basen. Die zerkleinerte Rinde wird mit heissem Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft, der Rückstand mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Zu der ätherischen Lösung wird überschüssige verdünnte Schwefelsäure gesetzt und die Masse gut durch-

geschüttelt. Dabei scheidet sich eine käsige, blassgelbe Masse ab (A), welche die Sulfate mehrerer Basen (Concuscamin, Chairamin, Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin genannt) enthält, während in der sauren, gelben Lösung neben geringen Mengen dieser Basen die Sulfate von Cinchonin und Cinchonamin sich befinden. Diese gelbe Lösung wird mit verdünnter Salpetersäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht und so das Cinchonamin gefällt. Die Alkaloide der Gruppe A werden zunächst durch Digeriren ihrer Sulfate mit verdünnter Sodalösung in Freiheit gesetzt, nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft in heissem Alkohol gelöst und zu der Lösung mit Alkohol vermischte Schwefelsäure im Verhältniss von 8 Theilen Alkaloïd auf 1 Theil Schwefelsäure gefügt, wodurch das Concusconin als Sulfat gefällt wird. Zu der abgesaugten Mutterlauge setzt man etwas concentrirte Salzsäure, wodurch salzsaures Chairamin abgeschieden wird, das Filtrat wird so lange mit kleinen Mengen Rhodankalium in der Wärme versetzt, als ein Niederschlag, Conchairamin, entsteht. Zu der Mutterlauge setzt man so lange Rhodankalium, bis die Lösung hellbraun geworden, filtrirt die abgeschiedene dunkle pechartige Masse ab, fügt überschüssiges Ammoniak hinzu und zieht mit warmem Benzol aus. Der Benzollösung werden durch Schütteln mit verdünnter Essigsäure die Alkaloïde entzogen, zur sauren Lösung eine gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat gesetzt, dadurch Chairamidin- und Conchairamidinsalz gefällt und schliesslich diese beiden durch Umkrystallisiren aus Wasser von einander getrennt.

Das Cinchonamin wird aus dem oben erwähnten Nitratniederschlage in reinem Zustande dadurch erhalten, dass der Niederschlag mit verdünnter Natronlauge zersetzt und in heissem verdünnten Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten krystallisirt Cinchonamin heraus, welches in heisser alkoholischer Lösung in Sulfat verwandelt wird. Letzteres wird schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt und mit Ammoniak zersetzt. Die Zusammensetzung ist die schon von Arnaud gefundene, $C_{19}H_{24}N_2O$. Die Base bildet farblose glänzende Nadeln, die bei $184-185^{\circ}$ (nach Arnaud 194°) schmelzen, leicht in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger in kaltem Alkohol, spärlich in Benzin und Wasser löslich sind, mit Eisenchlorid, ebenso mit Chlor und Ammoniak keine Reaction geben, nach rechts drehen (bei $p = 2$, $t = 15^{\circ}$ in 97procentigen Alkohol $[\alpha]_D = +121.1^{\circ}$) und in concentrirter Schwefelsäure mit röthlichgelber, in concentrirter Salpetersäure mit intentiv gelber, in concentrirter Salzsäure nicht löslich sind. Das Chlorhydrat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl$, ist wasserfrei und ziemlich leicht in Alkohol und heissem Wasser, woraus es in farblosen Blättchen krystallisirt, sehr wenig in kaltem Wasser löslich. Das Platindoppelsalz ist ein gelber, flockiger, sehr wenig

löslicher Niederschlag. Es ist wasserfrei. Das Golddoppelsalz ist ein rehfarbener flockiger Niederschlag, der schnell etwas Gold abscheidet. Das Bromhydrat ist wasserfrei, wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in langen platten Nadeln. Das Jodhydrat bildet sehr wenig lösliche, wasserfreie, lange farblose Prismen. Das Sulfoeyanat bildet wasserfreie, äusserst wenig in Wasser lösliche farblose Blättchen oder Prismen. Das Nitrat ist wasserfrei, schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich und schmilzt bei circa 195° . Das neutrale Sulfat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4$ bildet leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliche Prismen, deren Drehung in wässriger Lösung bei $p = 2$, $t = 15^{\circ}$ $[\alpha]_D = +36.7^{\circ}$, $p = 6$, $[\alpha]_D = 39.8^{\circ}$ und bei 2 Molekülen H_2SO_4 und $p = 2$ $[\alpha]_D = 39.6^{\circ}$ ist. Das saure Sulfat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot H_2SO_4$ bildet wasserfreie Prismen, deren Drehung in wässriger Lösung bei $p = 2.4$, $t = 15^{\circ}$, $[\alpha]_D = 34.9^{\circ}$, bei $p = 6$, $[\alpha]_D = 37.4^{\circ}$ ist. Das Thiosulfat $C_{19}H_{24}N_2O \cdot H_2S_2O_3$ bildet farblose, ziemlich schwer in kaltem Wasser lösliche Prismen. Das Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2C_4H_6O_6$ scheidet sich allmählich auf Zusatz von Seignettesalz zur Sulfatlösung (beide in concentrirtem Zustande) in anscheinend monoklinen Prismen ab. Das Oxalat ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und wurde als amorpher Rückstand erhalten. Das Acetat wird beim Verdunsten der essigsäuren Lösung des Alkaloids als basisches Salz erhalten. Lässt man Cinchonamin in Essigsäureanhydrid gelöst 24 Stunden lang stehen, so bildet sich Acetylcinchonamin, $C_{19}H_{23}N_2O \cdot C_2H_3O$, welches nach Uebersättigung der Lösung mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether beim Verdunsten des Letzteren amorph zurückbleibt, bei 65° zusammenbackt, zwischen $80-90^{\circ}$ schmilzt und ziemlich leicht in Essigsäure, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform sich löst, wenig in verdünnter Salzsäure. — Löst man Cinchonamin in kleinen Antheilen (je 1 g) in warmer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.06 und giesst die intensiv gelb gewordene Lösung in überschüssiges Ammoniak, so erhält man eine durch Lösen in Weingeist, Ansäuern der Lösung mit Essigsäure und nach dem Verdünnen mit Wasser durch abermaliges Fällen mit Ammoniak rein zu erhaltende Substanz, Dinitrocinchonamin, welche gelbe Flocken bildet, bei ca. 118° schmilzt und in höherer Temperatur leicht verpufft. Sie ist leicht in Essigsäure, etwas schwieriger in verdünnter Salzsäure löslich, sehr leicht in Aether, Chloroform und Alkohol. Ihr Platinsalz $[C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$ ist ein gelber, flockiger Niederschlag. — Cinchonamin verbindet sich in methylalkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl und das so entstandene Cinchonaminmethyljodid $C_{19}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$ krystallisirt aus Weingeist mit $1H_2O$ in farblosen Prismen, die wenig in heissem

Wasser, leicht in Holzgeist und Weingeist sich lösen und erst bei 120° wasserfrei werden. Das mittelst Chlorsilber daraus dargestellte Chlorid ist amorph und ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Das Platindoppelsalz $(C_{19}H_{24}N_2O \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ ist ein gelber, krystallinischer, sehr schwer in Wasser und Salzsäure löslicher Niederschlag. Das aus dem Chlorid mittelst Silberoxyd dargestellte Hydrat hinterbleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung als amorphe, sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Chloroform und Aether lösliche Masse die Kohlensäure aus der Luft anzieht. Kocht man das Hydrat oder eins seiner Salze in alkoholischer Lösung mit Natronlauge, so entsteht Methylcinchonamin $C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O$, welches wiederholt in Essigsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt ein amorphes Pulver ist, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, kaum löslich in Wasser, bei 139° schmilzt und ein Platindoppelsalz $[C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$ als gelben flockigen Niederschlag liefert. Seine Salze sind amorph, meist flockige Niederschläge. — Mit Jodäthyl am Rückflusskühler gekocht, giebt das Cinchonamin das Cinchonaminäthyljodid $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5J$, welcher als farbloser Firniß erhalten wurde. Das aus ihm dargestellte Chlorid krystallisirt in farblosen, leicht in Alkohol und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslichen Prismen; das Platindoppelsalz $(C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ ist ein orangefarbener amorpher, bald in glänzende Krystalle sich unsetzender Niederschlag; das Sulfat $(C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_2H_5)_2SO_4$ ist eine amorphe, leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösliche Masse, aus welcher durch Barytwasser das Hydrat als leicht lösliche stark basische Substanz gewonnen wird, die schon beim Verdunsten ihrer Lösung zum Theil in Aethylcinchonamin $(C_{19}H_{23}(C_2H_5)N_2O$ übergeht. Letztere Verbindung entsteht sehr leicht beim Kochen der mit etwas Natronlauge versetzten alkoholischen Lösung des Jodids und ist ein amorphes Pulver, das lufttrocken $1H_2O$ enthält und dieses erst bei 130° verliert. Es schmilzt bei $75-78^{\circ}$, wird bei 100° , indem es etwas Wasser abgiebt, wieder fest und schmilzt dann bei ca. 140° . In concentrirter Schwefelsäure ist es mit röthlicher, in molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure mit smalteblauer Farbe löslich. Sein Platinsalz $[C_{19}H_{23}(C_2H_5)N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4 + 3H_2O$ ist ein röthlich gelber flockiger Niederschlag. Seine salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen flockigen weissen, mit Goldchlorid einen braunen, schnell purpurroth werdenden Niederschlag.

Concusconin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2O$, wird, wie oben angegeben, zunächst als neutrales Sulfat erhalten und wird daraus durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet farblose oder schwach gelblich gefärbte monokline Krystalle, ist ziemlich schwer in kochenden, noch weniger in kaltem Alkohol,

leicht in Aether, Chloroform und Benzol, wenig in Benzin, nicht in Wasser löslich, schmilzt wasserhaltig bei ca. 144° , verliert sein Wasser und wird wieder fest, um dann bei $206-208^{\circ}$ zu schmelzen, verwandelt sich aber schon bei $140-150^{\circ}$ zum kleinen Theil in amorphes Concusconin, dessen Sulfat in Alkohol leicht löslich ist, giebt mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat, ist rechtsdrehend (bei $p = 2$, $t = 15^{\circ}$, ist in 97 procentigem Alkohol $[\alpha]_D = 40.8^{\circ}$), giebt in essigsaurer oder salzsaurer Lösung mit concentrirter Salpetersäure dunkelgrüne Färbung, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner, beim Erwärmen olivengrün werdender Farbe und giebt mit Kaliumchromat und Schwefelsäure intensiv dunkelgrüne Lösung. Für sich ist es geschmacklos, seine Auflösung in Säuren schmeckt bitter. Seine Salze scheiden sich aus ihren Lösungen meist gallertig ab. Löst man die Base in heisser Salzsäure, so gesteht die Lösung beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte. Das Platinsalz, $(C_{23}H_{26}N_2O_4HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$, ist ein voluminöser, flockiger Niederschlag, der bald dicht und anscheinend krystallinisch wird. Das Acetat, Jodhydrat und Oxalat, $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2C_2H_2O_4$, sind Gallerten, das neutrale Sulfat, $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2H_2SO_4$, bildet weisse Prismen, die in Wasser und Alkohol kaum in der Kälte, schwer in der Hitze löslich sind, das saure Sulfat ist eine Gallerte, die bei 100° sich intensiv grün färbt. — Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Gallerte, die beim Erwärmen zum Theil in ein weisses krystallinisches Pulver sich umwandelt, zum Theil sich löst und beim Erkalten sich wieder gallertartig abscheidet. Beim Erwärmen löst sich diese Gallerte wieder auf, ohne wieder ein krystallinisches Pulver zu liefern. Verfasser bezeichnet daher die krystallinische schwer lösliche Verbindung als α -Jodmethylat, die gallertige als β -Jodmethylat. Das α -Jodmethylat, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3J$, ist ein aus sechsseitigen Prismen bestehendes weisses Pulver, kaum in heissem Alkohol, mässig in kochendem Wasser löslich; das daraus dargestellte Chlorid, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl$, bildet mikroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, das Platinsalz $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, ist ein gelblich rother, in kaltem Wasser unlöslicher, amorpher Niederschlag. Das Goldsalz ist ein schmutzig gelber Niederschlag, der bald Gold abscheidet. Das Sulfat, $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3)_2SO_4$, ist amorph, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und besitzt in wässriger Lösung ($p = 3.764$, $t = 15^{\circ}$) das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +73^{\circ}$. Das Sulfat wird durch Alkalien nicht zersetzt. Durch Barytwasser erhält man daraus das Hydrat, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3OH$, welches beim Verdunsten seiner Lösung in glasglänzenden Würfeln krystallisirt, leicht in Alkohol und heissem Wasser löslich ist und $5H_2O$ als Krystallwasser enthält. — Das β -Jodmethyl, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3J$, ist

eine hornartige, leicht in Alkohol lösliche Masse, das daraus gewonnene Chlorid, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl$, ist eine amorphe, leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Salzsäure lösliche Masse, das Platinsalz, $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$, ist ein röthlich gelber, in kaltem Wasser unlöslicher, amorpher Niederschlag, das Sulfat ist eine braune, leicht in Wasser lösliche Masse, das daraus dargestellte Hydrat, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3OH + 2\frac{1}{2}H_2O$, eine braune, leicht in Wasser und Alkohol lösliche, kaum basisch reagierende Masse.

Chairamin, $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$, wird, wie oben erwähnt, als Chlorhydrat isolirt, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol durch Ammoniak zersetzt wird. Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zarten weissen Nadeln, schmilzt wasserhaltig bei ca. 140° , wasserfrei bei 233° , ist leicht in Aether und Chloroform, schwer in Alkohol löslich, dreht nach rechts und giebt mit reiner und mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure zuerst eine farblose, allmählich intensiv grün werdende Lösung. Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl + H_2O$, bildet farblose Nadeln, die wenig löslich in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in verdünnter Salzsäure sind. Das Platinsalz, $(C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet gelbe, in Wasser und Alkohol unlösliche Nadeln. Das Sulfat, $(C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot H_2SO_4)$, bildet wenig in kaltem Wasser und Alkohol lösliche Nadelgruppen; das Sulfoeyanat bildet in kaltem Wasser unlösliche zarte Nadeln.

Conchairamin, $C_{22}H_{26}N_2O_4$, welches zunächst als Sulfoeyanat isolirt wird, wird aus diesem wiederholt aus Alkohol umkrystallisirten Salz durch verdünnte Natronlauge in Freiheit gesetzt und krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden Prismen, welche die Zusammensetzung $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$, besitzen. Wird die Base nach dem Trocknen bei 100° in Essigsäure gelöst und mit Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt, so erhält man sie in krystallinischen Flocken, welche nur $1 H_2O$ enthalten. Uebrigens entweichen der Krystallalkohol und das Krystallwasser bei verschiedenen Temperaturen und es zeigt deshalb die Base drei Schmelzpunkte, zuerst $82-86^\circ$, dann $108-110^\circ$ und schliesslich circa 120° . Sie ist leicht in heissem Alkohol, in Aether und Chloroform, wenig in kaltem Alkohol löslich und dreht nach rechts (bei $p = 2$, $t = 15$ in 97procentiger alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = 68.4^\circ$); sie löst sich in reiner wie in molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure mit bräunlicher, bald dunkelgrün werdender Farbe. Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl + 2H_2O$, bildet glasglänzende Blättchen, die wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in verdünnter Salzsäure löslich sind; das Platinsalz $(C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$, ist ein dunkelgelber flockiger Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser. Das Jodhydrat, $C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot HJ + H_2O$,

bildet farblose Nadeln und ist wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Kochsalz- oder Jodkaliumlösung; das Sulfoeyanat, $C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot CHNS + H_2O$, bildet farblose Nadeln, die sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen; das Sulfat $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2 \cdot H_2SO_4$, bildet lange, glasglänzende Prismen, die ziemlich leicht in kochendem Wasser sich lösen. Das Nitrat bildet sehr schwer in Wasser lösliche Blättchen oder Nadeln. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base zu dem Jodmethylat, $C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3J$, welches entweder mit $1 H_2O$ in farblosen Prismen oder mit $3 H_2O$ krystallisiren. Das daraus durch Chlorsilber gewonnene Chlorid, $C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl + 2 H_2O$, krystallisirt in farblosen, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Rhomboëdern, das Platinsalz, welches in orangefarbenen, in kaltem Wasser unlöslichen Nadeln ausfällt, scheint eine Verbindung des neutralen mit dem sauren Salz zu sein $(C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot CH_3Cl)_3 \cdot HCl \cdot 2 PtCl_4 + 14 H_2O$. Das Nitrat ist wasserfrei und bildet glänzende, wenig in kaltem Wasser lösliche Blättchen. Das aus dem Chlorid mittelst Silberoxyd dargestellte Hydrat ist eine amorphe, leicht in Wasser, nicht in Aether lösliche Masse, die in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner, allmählich gelbbraun werdender Farbe, in concentrirter Salzsäure mit gelbbrauner Farbe sich löst.

Chairamidin, $C_{22}H_{26}N_2O_4$, dessen Sulfat gemengt mit Conchairamidinsulfat zuerst, wie oben erwähnt, abgeschieden wird, wird in der Weise isolirt, dass das Gemenge in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mehrere Tage stehen gelassen wird, nach welcher Zeit die beim Erkalten gelatinös erstarrende Lösung sich mit Krystallen durchsetzt hat. Man erwärmt nun die Masse auf 40° , dadurch löst sich der gelatinös gebliebene Theil (Chairamidinsulfat), saugt rasch ab und lässt erkalten. Das nach 24 Stunden abfiltrirte amorphe Salz wird mit Ammoniak zersetzt. Die freie Base ist ein amorphes weisses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, sehr schwach rechtsdrehend (in 97procentigem Alkohol bei $p = 3$, $t = 15^\circ$ ist $[\alpha]_D = 7.3^\circ$), enthält $1 H_2O$, welches schon im Exsiccator entweicht, und schmilzt bei $126\text{--}128^\circ$ zu einer dunklen Masse. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher, allmählich dunkelgrün werdender Farbe. Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$, bildet gelbe amorphe Flocken. Seine Salze sind meist gallertartige Massen, die leicht in warmem, wenig in kaltem Wasser sich lösen.

Conchairamidin, $C_{22}H_{26}N_2O_4$, enthält ebenfalls $1 H_2O$, welches es schon im Exsiccator verliert, sickert bei 102° zusammen und schmilzt bei $114\text{--}115^\circ$. Es ist sehr leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton löslich und krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in zarten weissen Nadeln.

Es ist linksdrehend (bei $p = 3$, $t = 15^{\circ}$ und in 97 procentigem Alkohol ist $[\alpha]_D = 60^{\circ}$). In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgrüner Farbe, mit Kaliumchromat und Schwefelsäure färbt es sich erst braun, dann dunkelgrün. Sein Chlorhydrat, $C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl + H_2O$, krystallisirt in langen farblosen Nadeln. Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{26}N_2O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$, ist ein gelber flockiger, anscheinend krystallinischer Niederschlag. Das Rhodanat ist ein weisser flockiger, sehr wenig in kaltem Wasser löslicher Niederschlag. Das Sulfat, $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2H_2SO_4 + 14H_2O$, krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die ziemlich leicht in kochendem, sehr wenig in kaltem Wasser sich lösen.

Auf die am Schlusse der Abhandlung befindlichen theoretischen Deductionen des Verfassers über die Beziehungen der Alkaloide von Remijia Perdiciana zu einander und zu anderen Alkaloiden sei an dieser Stelle nur verwiesen.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Untersuchungen über die Intensität der chemischen Respirationerscheinungen in den sauerstoffreichen Atmosphären von L. de Saint-Martin (*Compt. rend.* 98, 241—243). Ueber die Aufnahme des Sauerstoffs bei erhöhtem Procentgehalt desselben in der Luft von Erwin Herter (*Fortschritte der Medicin* 2, 274—276). Ueber die Aufnahme von Sauerstoff bei erhöhtem Procentgehalt desselben in der Luft von S. Lukjanow (*Zeitsch. physiol. Chem.* 8, 313—355). Lavoisier und Séguin (*Mémoire* 1789) sowie Regnault und Reiset (*Ann. chim. phys.* [3] 26, 1849) beobachteten keine Veränderung im respiratorischen Gaswechsel der Thiere, wenn dieselben in sauerstoffreicheren Gasgemischen gehalten wurden. Dagegen fand P. Bert (*Pression barométrique* 831, 1878) in zwei Versuchen an einer Ratte und an drei Fröschen bei Athmung in Luft mit 48.7 resp. 56.3 pCt. Sauerstoff eine höhere Sauerstoffaufnahme als bei Athmung in gewöhnlicher Luft oder in 87.5 resp. 92.5 pCt. Sauerstoff; er schloss daraus, dass die respiratorischen Oxydationsprocesse durch Erhöhung des Sauerstoffgehaltes der Luft gesteigert werden bis zu einem Maximum, welches wahrscheinlich bei über 40 pCt. liegt, und dass bei weiterer Erhöhung dieselben herabgesetzt werden. Die er-