

hitzt, dann filtrirt und erkalten lässt; dieselbe Verbindung liess sich nicht auf trockenem Wege bereiten. $\text{HgCy}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ tritt in weissen, körnigen Krystallen auf, wenn man gewöhnliches Ammoniak mit Cyanquecksilber sättigt, $\frac{1}{10}$ desselben Ammoniaks zusetzt und nun bei 0° krystallisiren lässt.

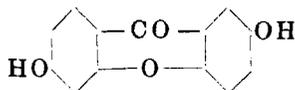
Gabriel.

Ueber die Nitrification des Ammoniaks, von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 109, 883—887). Wie der Verfasser vor Kurzem (*diese Berichte* XXII, Ref. 700) gezeigt hat, vollzieht sich der Uebergang des Ammoniaks in Salpetersäure im Erdboden, ohne dass freier Stickstoff in wesentlicher Menge abgeschieden wird. Letzterer tritt jedoch, wie die vorliegenden Versuche ergaben, in erheblichen Mengen auf, wenn man dem Erdboden beträchtliche Mengen Ammoniumcarbonats einverleibt: so verloren je 200 g Boden, welche 209.4 resp. 370.9 mg Ammoniakstickstoff enthielten, 3.4 resp. 8.7 pCt. ihres Stickstoffs. Ob die gleichzeitig beobachtete Entstehung von Salpetrigsäure im Zusammenhange steht mit der Abscheidung des freien Stickstoffs, liess sich nicht mit Sicherheit ermitteln.

Gabriel.

Organische Chemie.

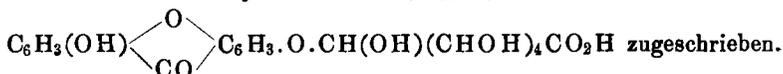
Ueber die Euxanthongruppe, von C. Graebe (*Lieb. Annal.* 254, 265—303). Dass das Euxanthon durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von β -Resorcylsäure und Hydrochinoucarbonsäure synthetisirt werden kann, also die Constitution



besitzt, ist nebst einigen anderen Beobachtungen vom Verfasser in aller Kürze bereits in *diesen Berichten* (XXII, 1405) mitgetheilt worden. Die vorliegende umfangreiche Abhandlung zerfällt in die folgenden 9 Abschnitte, aus denen zur Ergänzung der früheren Notiz Folgendes angeführt werden soll. I. Indischgelb (Indian yellow oder Piuri) wird in Monghyr, einer Stadt in Bengalen, aus dem Harn von Kühen gewonnen, welche man mit Blättern des Mangobaumes füttert; den Harn erhitzt man, wobei sich der Farbstoff absetzt. Letzterer wird abgepresst, zu Kugeln geformt, über Kohlenfeuer, dann an der Sonne getrocknet und in den Handel gebracht. Die innen schön

gelben, aussen braunen bis dunkelgrünen Kugeln enthalten in dem unzersetzten Theil nur Euxanthinsäure als Magnesium- und Kalksalz, in dem zersetzten Theil dagegen Euxanthon. In den verschiedenen Sorten Jaune indien wurden 72.3 bis 33 pCt. Euxanthinsäure und 9 bis 34 pCt. Euxanthon gefunden¹⁾.

II. Euxanthinsäure, $C_{19}H_{18}O_{11}$, ist krystallinisch, hellgelb, zersetzt sich zwischen $160-180^{\circ}$ und schmilzt zuvor bei 156 bis 158° , was aber der beginnenden Zersetzung wegen schlecht zu beobachten ist. Sie bildet wesentlich zwei Reihen von Salzen, nämlich $C_{19}H_{17}O_{11}M$ und $C_{19}H_{16}O_{11}M_2$. Angesichts ihres Zerfalls in Euxanthon und Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, wird ihr die Constitution



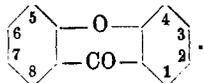
III. Xanthon²⁾ (Diphenylenketonoxyd). Ueber die Darstellung desselben vergl. u. A. *diese Berichte* XXI, 501. Die Substanz siedet bei $249-250^{\circ}$ unter 730 mm Druck. Charakteristisch für das Xanthon ist seine Ueberführbarkeit in Methylendiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 100.5° (R. Richter, *diese Berichte* XVI, 3069) und in Dioxycbenzophenon (R. Richter, Feer, Graebe).

IV. Gebromte Xanthone. Das beim Bromiren des Xanthons entstehende Dibromderivat vom Schmp. 212° (Behr und van Dorp) hat die Constitution $Br:Br = 2:7$, da es der Verfasser auch durch Erhitzen von Bromsalicylsäure, $(CO_2H:OH:Br = 1:2:5)$, mit Essigsäureanhydrid bereiten konnte.

V. Nitroxanthone. Durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen von 30 g Xanthon mit 90 ccm rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade gewinnt man 38 g nitrirtes Product, welches beim Behandeln mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Benzol α -Dinitroxanthon vom Schmp. 190° (gelbe Nadeln) abgibt, während β -Dinitroxanthon vom Schmp. 260° ungelöst bleibt. Letzteres enthält die Nitrogruppen in den Stellungen 2.4-, 2.5- oder 2.7-, da es auch aus Dinitrosalicyl-

¹⁾ In der Tabelle *diese Berichte* XVI, 864 lies 0.5 statt 11.5 (freies Euxanthon).

²⁾ Verfasser nennt das dem Euxanthon zu Grunde liegende Diphenylenketonoxyd, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} C_6H_4$, Xanthon und bezeichnet die Stellung der Substituenten in demselben durch Zahlen nach Maassgabe des folgenden Schemas:



säure erhältlich ist, welche sicher 1NO_2 in *p*-Stellung zu OH enthält. β -Diamidoxanthon schmilzt noch nicht bei 300° und liefert die gelbgefärbten Salze $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ und $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_2(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ und eine farblose Tetracetylverbindung vom Schmp. 246° . Das α -Diamidoxanthon krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 209° , giebt ein hellgelbes Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_2(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ und ein krystallisiertes Acetylproduct vom Schmp. 233° . Beide Diamidverbindungen geben beim Behandeln mit Salpetersäure und Erhitzen der Lösung auf 100° alkalilösliche, braune Körper, welche sich in ihrer Zusammensetzung dem Euxanthon nähern.

VI. Oxyxanthon, meta (OH bei 3), entsteht aus Salicylsäure und β -Resorcyssäure und ist identisch mit dem sogenannten Salicylresorcinäther, welchen Michael aus Salicylsäure und Resorcin erhalten hat.

VII. Euxanthon (Sdp. 240° corr.) und Euxanthonsäure (Schmp. $200\text{—}202^\circ$). Darstellung des Euxanthons aus Jaune indien, siehe Original. Synthese des Euxanthons sowie sein Verhalten gegen Salpetersäure und Kali, siehe *diese Berichte* XXII, 1405.

VIII. Isoeuxanthone. 1. β -Isoeuxanthon (2.4-, 2.5- oder 2.7-) entsteht aus dem Dinitroproduct vom Schmp. 260° (s. oben) und liefert ein Diacetylproduct in farblosen Nadeln vom Schmp. 175° . 2. 3.6-Isoeuxanthone von Bistrycki und von Kostanecki (*diese Berichte* XVIII, 1988) aus β -Resorcyssäure schmilzt bei 246° (corr.), bildet ein Acetylproduct vom Schmp. $124\text{—}130^\circ$ und giebt bei der Kalischmelze Isoeuxanthonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, vom Schmelzpunkt 200° .

IX. Uebersicht der bekannten Xanthonderivate, siehe Original. Die Arbeit ist mit Unterstützung von C. Früh und C. Arbenz ausgeführt.

Gabriel.

Ueber die Xylose oder den Holzzucker, eine zweite Pentaglycose, von H. J. Wheeler und B. Tollens (*Lieb. Annal.* 254, 304—320). Verfasser haben den von Koch (*diese Berichte* XX, 145) aus Holzgummi durch Hydrolyse mittelst verdünnter Säure bereiteten Holzzucker (Xylose) aus Buchenholzspänen dargestellt (Beschreibung s. im Orig.) und diesen, sowie das Holzgummi (s. d. folg. Abhdlg.) genauer untersucht. Die Xylose zeigt $[\alpha]_D = +18$ bis 19° , und starke Multirotation (5 Minuten nach der Auflösung war $(\alpha)_D = 85.86^\circ$). Die Xylose verhält sich wie die Arabinose; beide geben nämlich 1. beim Erhitzen mit Mineralsäuren nicht Lävulinsäure wie die eigentlichen Kohlenhydrate, sondern erhebliche Mengen Furfurol; 2. bei der Oxydation mit Salpetersäure weder Schleimsäure noch Zuckersäure und 3. mit Phloroglucin und Salzsäure in der Wärme eine kirschrothe

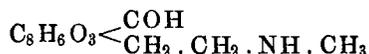
Färbung (vergl. d. folg. Ref.); die Phenylosazone beider schmelzen bei 160°. Die Prüfung nach dem Raoult'schen Verfahren hat denn auch ergeben, dass die Xylose mit Arabinose isomer ist, d. h. die Formel $C_5H_{10}O_5$ (nicht $C_5H_{12}O_6$, Koch) besitzt; beide sind also Pentaglycosen. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird Xylose in Trioxylglutarsäure und Trioxybuttersäure übergeführt; Arabinose liefert unter diesen Umständen nach Kiliani (*diese Berichte* XXI, 3006) Trioxybuttersäure.

Gabriel.

Untersuchungen über das Holzgummi, von denselben (*Lieb. Annal.* 254, 320—333). Die Versuche der Verfasser ergeben, dass Holzgummi in grösserer Ausbeute (4—5 pCt.) aus Buchenholz, in geringerer Ausbeute aus Tannenholz und Jute erhalten wird. Mit Hilfe des Phloroglucin-salzsäurereagens (bestehend aus gleichen Volumen salpetersäurefreier Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht und Wasser, welche mit mehr Phloroglucin, als sich beim Schütteln löst, versetzt sind) liessen sich die Pentaglycosen in folgenden Stoffen durch Erwärmen an der kirschrothen Färbung erkennen. a) Arabinose liefernde Stoffe: Arabinose, Gummiarabicum, Kirsch- und Traganthgummi, Birtreber, Weizenkleie, ausgelaugte Rübenschnitzel, Rübenmark, Quittenschleim. b) Xylose liefernde Stoffe: Xylose, Jute, Holzgummi (aus Buchenholz, aus Tannenholz), Birtreber, Tannenholz; bei Anstellung der Reaction werden die genannten Materialien, wenn sie einigermaassen löslich sind, direct mit dem Reagens erwärmt; anderenfalls werden sie mit warmer, verdünnter Salzsäure ausgezogen und der Auszug geprüft. Unterschied zwischen Lignin und Holzgummi: das oben genannte Reagens färbt Holzgummi beim Erwärmen und in Lösung, Lignin dagegen in der Kälte und in ungelöstem Zustande roth.

Gabriel.

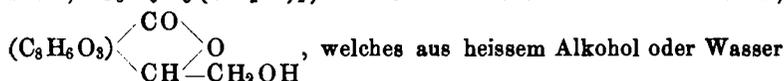
Untersuchungen über das Narcotin, von W. Roser [V. Abhandlung] (*Lieb. Ann.* 254, 334—358). Die vorliegende Untersuchung ist ausgeführt, um die in der IV. Abhandlung (*diese Berichte* XXII, Ref. 27—28) für das Cotarnin aufgestellte Constitutionsformel



zu stützen und die Constitution des im Cotarnin und in der Cotarnsäure enthaltenen Radicals $C_8H_6O_3$ aufzuklären.

1. Zur Kenntniss des Cotarnins und seiner nächsten Derivate. Cotarnin bildet als secundäre Basis (s. obige Formel) ein Monobenzoylproduct, $C_{12}H_{14}NO_4(C_7H_5O) + \frac{1}{2}H_2O$, welches aus heissem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123° anschießt und mit Hydroxylaminchlorhydrat in Benzoylcotarninoxim, $C_{12}H_{14}O_3N(NO)(C_7H_5O)$ [aus Alkohol in spitzen Krystallen vom

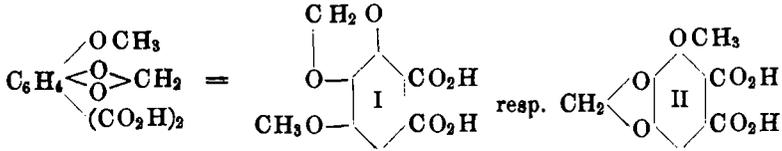
Schmp. 165—166°] übergeht. Auch aus dem Cotarnin selber erhält man mit salzsaurem Hydroxylamin ein Oxim und zwar zunächst das Chlorhydrat $C_{12}H_{15}NO_3(NO_2) \cdot HCl$, in gelblichen Nadeln, aus welchem durch Soda das freie Cotarninoxim, $C_{12}H_{15}NO_3(NO_2)$ gewonnen wird; dieses krystallisirt aus Alkohol in Prismen, welche bei 150° gelb werden, bei 165—168° unter Zerfall schmelzen und ein flockiges, später krystallinisch werdendes Platinsalz, $(C_{12}H_{16}N_2O_4)_2H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$, ergeben. — Durch mehrstündiges Erwärmen von 2 g Cotarninmethylijodid $(C_8H_6O_3)^{II}(COH)(CH_2CH_2N[CH_3]_3J)$ mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin erhält man feine, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösliche Krystalle des Nitrils des Cotarninmethylchlorids, $C_{14}H_{19}N_2O_3Cl + 2\frac{1}{2} aq.$ [= $(C_8H_6O_3)^{II}(CN)(CH_2CH_2N[CH_3]_3Cl) + 2\frac{1}{2} aq.$], welches beim Erwärmen seiner Lösung mit Natronlauge plötzlich in Trimethylamin, Salzsäure und Cotarnonitril $(C_8H_6O_3)^{II}(CN)^I \cdot (CH:CH_2)^I$ zerfällt. Das Nitril ist unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 160° und giebt in Chloroform mit Brom versetzt ein Dibromid, $(C_8H_6O_3)^{II}(CN)^I(CHBr \cdot CH_2Br)^I$, welches aus Alkohol in gelblichen Prismen vom Schmp. 140° anschießt. — Wenn man Cotarnon $(C_8H_6O_3)^{II}(COH)^I(C_2H_5)^I$ (10 g in 1 L. Wasser) mit Chamäleon (10 g in 4procentiger Lösung) allmählich versetzt, so entsteht nicht direct das früher genannte Oxydationsproduct der Cotarnsäure, $C_8H_6O_3(CO_2H)_2$, sondern zunächst Cotarnlacton,



in Prismen vom Schmp. 154° anschießt; seine Lösung in Natronlauge giebt auf Säurezusatz ein Oel, welches beim Erwärmen in das Lacton zurückgeht, also wohl die entsprechende Lactonsäure $(C_8H_6O_3)^{II}(CO_2H)(CHOH \cdot CH_2OH)$ darstellt. Das Barytsalz der letzteren $C_{11}H_{11}O_7Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ wird aus dem Lacton und Barythydrat in Krystallkrusten erhalten. Das Acetyl- bzw. Benzoylcotarnlacton, $C_{13}H_{13}O_7$ bzw. $C_{18}H_{14}O_7$, schmilzt bei 174° resp. 184°.

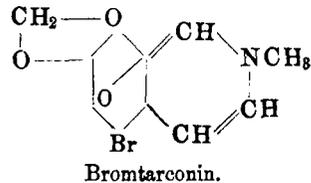
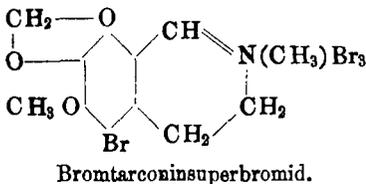
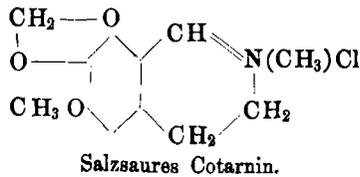
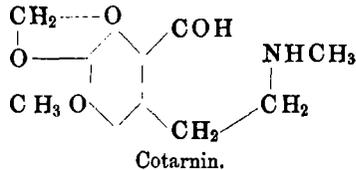
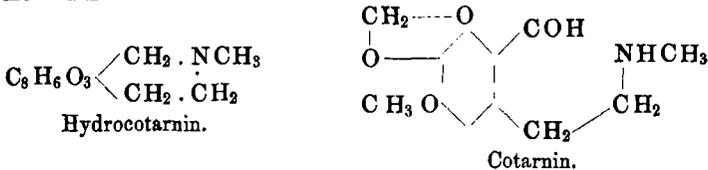
2. Untersuchung der Cotarnsäure. Zur Gewinnung dieser Säure oxydirt man zweckmässig nicht mehr direct das Cotarnon, sondern eine Lösung des Cotarnlactons in 2 Th. Aetzkali und 50 Th. Wasser mit einer 4 Atm. Sauerstoff entsprechenden Menge 4procentigen Chamäleonlösung; die vom abgeschiedenen Mangansuperoxyd befreite Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und eingedampft, wonach sich das saure Kaliumsalz der Cotarnsäure abscheidet. — Die Cotarnsäure, $C_8H_6O_3(CO_2H)_2$, enthält, nach dem Zeisel'schen Verfahren (*diese Berichte* XIX, Ref. 143) geprüft, ein Methoxyl, sie wird

durch fünfständiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° in Gallussäure verwandelt, sie ist also eine Methylmethylengallocarbonsäure:

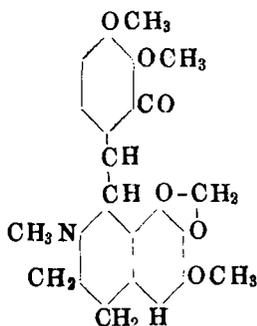


und zwar enthält sie, wie die leichte Anhydridbildung erkennen lässt, die 2 CO₂H in Orthostellung den Formeln I und II¹⁾ entsprechend. Sie wird durch 3ständiges Erhitzen mit starker Salzsäure auf 130 bis 140° unter Abspaltung von Kohlensäure übergeführt in Methylmethylengallussäure, C₆H₂(O₂CH₂)(OCH₃)CO₂H, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist, feine Nadeln bildet, bei 190° erweicht, bei 210° schmilzt und die in kaltem Wasser schwer löslichen, krystallisirten Salze, C₉H₇O₅ba und C₉H₇O₅ca liefert. — Wenn Cotarnsäure in Eisessig mit überschüssigem Brom kurze Zeit stehen gelassen und dann mit Wasser versetzt wird, so scheidet sich unter Kohlensäureentwicklung Methylmethylentribrompyrogallol, C₆Br₃(O₂CH₂)(OCH₃), flockig ab; letzteres schießt aus verdünntem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 160° an.

3. Constitution des Cotarnins und Narcotins. Verfasser stellt auf Grund seiner Untersuchungen folgende Constitutionsformeln auf:



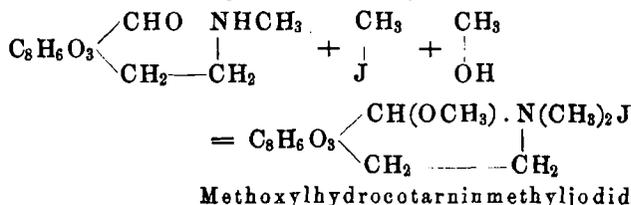
¹⁾ Die Formel I wird bevorzugt. (Vergl. d. Orig.)



Narcotin
= (die Reste des Hydrocotarnins
und der Opiansäure enthaltend).

Gabriel.

Untersuchungen über das Narcotin, von Demselben [VI. Abhandlung] (*Lieb. Annal.* 254, 359—368). Durch vorliegende Mittheilungen werden die früheren Abhandlungen über Narcotin ergänzt und berichtigt. 1. Einwirkung von Jodmethyl auf Cotarnin in alkoholischen Lösungen. a) Eine methylalkoholische mit Jodmethyl versetzte Lösung von Cotarnin scheidet nach etwa 3tägigem Stehen ein quartäres Ammoniumjodid, $C_{12}H_{14}NO_4(CH_3)_2J$, $\frac{1}{2}H_2O$, ab, welches bei 173° schmilzt, sich in heissem Wasser und Alkohol leicht löst, aus der wässrigen Lösung durch Natronlauge unverändert wieder ausfällt und nach folgender Gleichung entstanden ist:



Die aus diesem Jodid mit Silberoxyd in Freiheit gesetzte Base spaltet beim Kochen ihrer wässrigen Lösung Dimethylamin ab. b) Aus Aethylalkohol, Jodmethyl und Cotarnin erhält man analog Aethylhydrocotarninmethyljodid, $C_{12}H_{14}O_3(O_2C_2H_5)N(CH_3)_2J \cdot \frac{1}{2}H_2O$, in spitzen Blättchen vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 168° . c) Mittelt *i*-Butylalkohol u. s. w. gewinnt man *i*-Butoxylhydrocotarninmethyljodid, $C_{17}H_{26}NO_4J \cdot H_2O$, in Nadeln und Blättchen vom Schmp. ca. 120° . — 2. Spaltung des Tarconinmethylhydroxyds. Die beim Kochen der wässrigen Lösung des genannten Hydroxyds entstehende, früher (*diese Berichte* XXI, Ref. 634) als Methyltarconinsäure bezeichnete, wasserunlösliche Substanz wird jetzt Pseudomethyltarconinsäure genannt; die wirkliche Methyltarconinsäure, $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot 2H_2O$, dagegen, welche ähnlich der Methylbromtarconinsäure v. Gerichten's sich leicht in heissem Wasser und Alkohol löst, gelbe Nadeln darstellt und bei 244° schmilzt, entsteht, wenn man in eine Lösung von 4 Theilen Barythydrat und

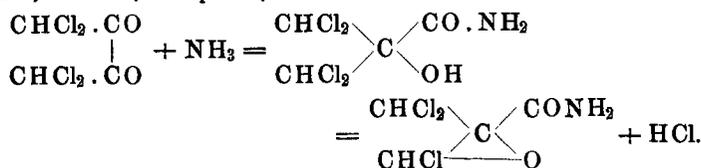
1 Theil Tarconinmethylhydroxyd längere Zeit Wasserdampf einleitet, sie dann mit Kohlensäure sättigt, die Fällung mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, das Filtrat vom Baryumsulfat nach Neutralisation mit Soda einengt, erkalten lässt und die entstandene Krystallisation aus Wasser umkrystallisirt. Das Chlorhydrat der Methyltarconinsäure ist $C_{11}H_{11}NO_3 \cdot HCl \cdot H_2O$.

Gabriel.

Ueber Benzoyltannin, von C. Böttinger (*Lieb. Annal.* 254, 369—373. Siehe *diese Berichte* XXII, 2706).

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aethylendiamin auf Tetrachlordiacetyl, von S. Levy (*Lieb. Annal.* 254, 374—376). Das aus Ammoniak und Tetrachlordiacetyl entstehende angebliche Amidotrighlordiacetyl vom Schmp. 127° (*diese Berichte* XXII, Ref. 809) hat sich identisch erwiesen mit dem Amid der Trichlorpropylenoxydcarbonsäure (ebend. p. 810). Bei der Entstehung des letzteren aus dem Tetrachlordiacetyl ist eine Umlagerung anzunehmen, welche dem Uebergang des Benzils, $[C_6H_5CO.]_2$, in Benzilsäure, $(C_6H_5)_2C(OH).COOH$, entspricht, nämlich:

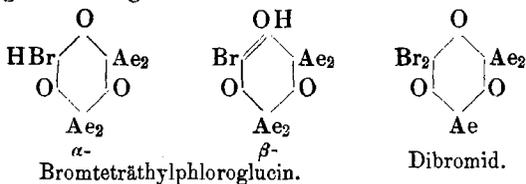


Dementsprechend wird wohl auch das aus Tetrachlordiacetyl und Aethylendiamin erhältliche Product $C_{10}H_{10}Cl_6N_2O_6$ zu formuliren sein.

Gabriel.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen, von J. Herzig und S. Zeisel [IV. Mittheilung] (*Monatsh. f. Chem.* 10, 735—769). (III. Mittheilung: *diese Berichte* XXII, Ref. 404.) Wenn man Teträthylphloroglucin in absolutalkoholischer Lösung mit 1 Mol. Brom versetzt, so entstehen zwei Bromteträthylphloroglucine, $C_{14}H_{21}BrO_3$, (α und β), welche man mittelst warmen Petroläthers (Sdp. $60-80^{\circ}$) zu trennen vermag: aus diesem Lösungsmittel krystallisirt zunächst die α -Verbindung (Schmp. $85-88^{\circ}$) in derben Krystallen, dann ein Gemenge, und schliesslich blos Nadelchen der β -Verbindung (Schmp. $115-118^{\circ}$) aus. Beide Körper sind farblos und leicht in Alkohol und Aether löslich; die α -Verbindung löst sich schwerer in Chloroform und Benzin als die β -Verbindung. Beide lassen sich in einander überführen. So giebt eine Auflösung der α -Verbindung in fixem Alkali oder Ammoniak nach kurzem Stehen auf Zusatz von Salzsäure eine Fällung des β -Körpers, und letzterer liefert, wenn man ihn in verdünnter Essigsäure gelöst bis zu 3 Tagen stehen lässt und dann mit Wasser versetzt, ein Gemisch von α - und β -Verbindung.

Rascher vollzieht sich dieser partielle Uebergang, wenn man die β -Verbindung mit einem Lösungsmittel erhitzt. β -Bromteträthylphloroglucinnatrium und -kalium, $C_{14}H_{20}BrO_3Na$ (resp. K) treten in wasserlöslichen Nadeln auf; das durch Metall substituirte Wasserstoffatom ist als Hydroxyl vorhanden, denn es lässt sich ein Monoacetylproduct, $C_{14}H_{20}BrO_3(C_2H_3O)$, Schmp. 66—68° (gleichgültig, ob die α - oder die β -Verbindung angewandt wird) bereiten, welches durch alkoholisches Kali momentan zum β -Bromid verseift wird. Durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Kaliumverbindung mit Jodäthyl erhält man als Hauptproduct Teträthylphloroglucin vom Schmp. 210—212°; daneben tritt Monojodteträthylphloroglucinäther, $C_{14}H_{20}JO_2(OC_2H_5)$ auf, welcher aus Petroläther in asymmetrischen Krystallen vom Schmp. 51—52 resp. 53° anschießt; auch der Versuch, unter Anwendung von Bromäthyl statt Jodäthyls etc. zum Bromteträthylphloroglucinäther zu gelangen, schlug fehl. Beide Bromide werden 1. durch Essigsäure und Zinkspäne zum Teträthylphloroglucin (Schmp. 210—212°) reducirt, und 2. durch Brom in wässrig-alkoholischer Lösung in dasselbe Dibromid, $C_{14}H_{20}Br_2O_3$, (platte Nadeln vom Schmp. 80—82°) übergeführt, welches ebenfalls zu Teträthylphloroglucin reducirt ist. Das Dibromid geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das oben beschriebene Acetylbromteträthylphloroglucin $C_{14}H_{21}BrO_3(C_2H_3O)$, vom Schmp. 65—68° über, wobei gleichzeitig eine Bromirung des Essigsäureanhydrids stattfindet. Durch Natronlauge wird das Dibromid theils in β -Monobromid, theils in ein bromfreies Oel verwandelt. Die Verfasser formuliren die beschriebenen Verbindungen wie folgt:



Gabriel.

Ueber die Oxydation von Ketonen mittelst Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung, von C. Glücksmann (*Monatsh. f. Chem.* 10, 770—782; I. Abhandlung). Oxydation von Pinakolin zu Trimethylbrenztraubensäure. Zu je 20 Th. in Wasser suspendirten Pinakolins, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ wird allmählich eine Lösung von 63 g Chamäleon und 20 Tb. Natron in 2 L. Wasser zugesetzt; nach 4—6 Stunden wird vom Braunstein abfiltrirt, dieser mehrmals mit Wasser ausgezogen, die farblosen Filtrate mit der zur Neutralisation nöthigen Schwefelsäure versetzt, eingeeengt, die organischen Säuren mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt, und das krystallinisch erstarrte Extract nach dem Ab-

pressen aus Aether umkrystallisirt. Die so erhaltene Trimethylbrenztraubensäure, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bildet sauer riechende Prismen, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwieriger in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich, mit Dampf flüchtig, schmilzt bei $90-91^\circ$, siedet wesentlich unzersetzt bei $185-185.5^\circ$, reducirt beim Kochen Silberoxyd und liefert folgende Salze: $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ (asbestartige Krystalle), $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$ (Platten), $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$ (Schuppen). Als Nebenproduct tritt Trimethylessigsäure auf. Die Constitution der Trimethylbrenztraubensäure ergibt sich aus den Beobachtungen, dass sie 1) ein Phenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$, (aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. $157-158^\circ$) bildet, 2) durch Silberoxyd sowie durch Kaliumbichromat glatt zu Trimethylessigsäure oxydirt wird und 3) durch Natriumamalgam glatt zu Trimethyläthylidenmilchsäure, $(\text{CH}_3)_3\text{C} : \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ reducirt wird. Letztere schmilzt bei $87-88^\circ$, ist leicht in Wasser und Aether löslich und krystallisirt wahrscheinlich monosymmetrisch. — Da die Bildung der Trimethylbrenztraubensäure aus Pinakolin, d. i. die Entstehung einer Ketonsäure aus einem Keton mit gleicher Kohlenstoffatomzahl der Popow'schen Oxydationsregel widerspricht, so nimmt Verfasser an, dass aus dem Pinakolin zunächst ein Condensationsproduct, $(\text{CH}_3)_3\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ entsteht und dieses bei der Oxydation in $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ zerfällt u. s. w. Ist diese Auffassung richtig, so werden alle condensirbaren Ketone sich zu den entsprechenden Ketonsäuren oxydiren lassen; in der That konnte Verfasser bereits aus Aceton etwas Brenztraubensäure erhalten.

Gabriel.

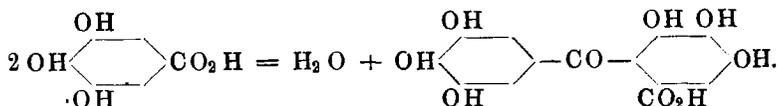
Ueber das Methysticin, von C. Pomeranz (*Monatsh. f. Chem.* 10, 783—793; vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 796). Methysticin (Gobley, Rorke, Nötting, Kopp; = Kawain von Cuzent) hat nach der vorliegenden Untersuchung die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ und schmilzt bei 137° . Bei der Kalischmelze geht es über in Methysticinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$, welche aus heissem 90 procentigem Alkohol in zarten, prismatischen Nadeln anschießt, bei 180° unter Gasentwicklung schmilzt und durch Chamäleon zu Piperonylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O}_2\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ oxydirt wird. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sowohl die Methysticinsäure wie das Methysticin in Methysticol, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$, verwandelt, welches aus Alkohol in flachen Prismen vom Schmp. 94° anschießt, ein bei 143° schmelzendes Phenylhydrazon liefert, also kein Hydroxyl enthält. — Das Methysticin ist hiernach, wie auch eine Methoxylbestimmung bestätigte, der Methyläther der Methysticinsäure, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]^{\text{H}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche im Complex $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O})$ ein Carbonyl enthält.

Gabriel.

Zur Kenntniss einiger Derivate des *o*-Oxychinolins, von E. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 10, 794—797). Zur bequemeren Darstellung des Amidooxychinolins von Fischer und Renouf (*diese Berichte* XVII, 1642) verwandeln die Verfasser das Oxychinolin (50 g in 100 g Salzsäure) durch 25 g Natriumnitrit in das gelb- bis braungefärbte Chlorhydrat der Nitrosoverbindung; der freie Nitrosokörper, C_9H_5NONHO , krystallisirt aus Weingeist in gelben bis grünen Nadeln, welche sich bei 230° zersetzen und ein Platinsalz, $(C_9H_7N_2O_2Cl)_2PtCl_4$, in braunen Blättchen liefern. Trägt man in die salzsaure Lösung der Nitrosobase langsam die berechnete Menge Zinn ein, so erstarrt nach vollendeter heftiger Reaction die Flüssigkeit unter Abscheidung eines in Salzsäure schwerlöslichen Zinnsalzes, welches nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und auf Zusatz von Natriumacetat Dichloramidooxychinolin, $C_9H_3Cl_2NH_2OHN$, in feinen, bei 160° sich zersetzenden Nadeln liefert; in der Mutterlauge befindet sich Amidooxychinolin. Letzteres bereitet man zweckmässig durch langsames Eintragen der berechneten Zinnchlorürmenge in das in Salzsäure suspendirte Chlorhydrat der Nitrosoverbindung; das entstandene Zinndoppelsalz wird abgesaugt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt, worauf man das in Salzsäure schwerlösliche Chlorhydrat der gewünschten Base, $(C_9H_5NH_2HON) + 2HCl$, in gelben Nadeln gewinnt. Gabriel.

Ueber Oxychinolinsulfonsäuren, von E. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. für Chem.* 10, 798—804). *o*-Oxychinolinmonosulfosäure wird erhalten, wenn man *o*-Oxychinolin mit 3 Th. Vitriolöl ca. 3 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt; aus dem mit Wasser verdünnten Reactionsproduct scheidet sich nach einiger Zeit die neue Säure krystallinisch ab. Sie ist ziemlich schwer in kaltem Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether löslich, färbt sich mit Eisenchlorid grün, bildet gelbliche Nadeln, schmilzt bei 275° unter Zerfall, enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, wovon 1 bei 110° , der Rest bei 130° entweicht, und liefert ein krystallinisches Kalium-, Silber- und Baryumsalz. Zur Darstellung der *o*-Oxychinolindisulfosäure erhitzt man 25 g *o*-Oxychinolin mit 75 g Vitriolöl und 30 g Phosphorsäureanhydrid 5 Stunden auf 200° , neutralisirt das Product mit Kalkmilch, filtrirt, engt das Filtrat ein, säuert es mit Schwefelsäure an, filtrirt vom Gyps ab und concentrirt das Filtrat. Der Rückstand wird mit Weingeist extrahirt, filtrirt und vorsichtig mit alkoholischem Kali versetzt, wodurch saures oxychinolindisulfosaures Kalium, $C_9H_6NO_7S_2K$, ausfällt, welches sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löst; $C_9H_4NO_7S_2K_3$ ist zerfliesslich, $C_9H_5NO_7S_2Ba$ gelb, krystallinisch und $C_9H_4NO_7S_2Cu_3 + 5H_2O$ hellgrün, krystallinisch; die freie Säure $C_9H_7NO_7S_2$ fällt durch Alkoholäther als hygroskopische krystallinische Masse. Gabriel.

Nachtrag und Berichtigung zur Abhandlung: »Zur Chemie der Gerbsäure«, von C. Etti (*Monatsh. für Chem.* 10, 805—806). Die Stellung der Hydroxyle in der Gallylgallussäure (*diese Berichte* XXII, Ref. 754) ist, da sie durch Condensation aus 2 Mol. Gallussäure hervorgeht, aus folgendem Schema ersichtlich:



Zur Aufklärung der l. c. beschriebenen Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_9$ erübrigt es also nur noch zu ermitteln, welche zwei von den 6 Hydroxylen methylirt sind.

Gabriel.

Ueber Sorbit, von C. Vincent und Delachanal (*Compt. rend.* 109, 676—679). (Vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 264). Verfasser haben aus 1 kg Birnen 8 g, aus 1 kg Kirschen oder gedörrten Pflaumen 7 g Sorbit erhalten. Wenn man Sorbit mit 10 Th. Jodwasserstoffsäure am Sdp. 127° kocht, oder noch einfacher, wenn man in einer kohlenensäuregefüllten $\frac{1}{2}$ L-Retorte 90 ccm Wasser und 35 g rothen Phosphor allmählich mit 150 g Jod und schliesslich 60 g Sorbit gelinde erwärmt, so erhält man β -Hexyljodid (in letzterem Falle 63 statt 66.6 g) vom Sdp. 167° bei 753 mm Dr. Aus dem Jodid entsteht durch Behandlung mit alkoholischem Kali β -Hexylen, C_6H_{12} , vom Sdp. 68.5° bei 735 mm und ausserdem ein orangenähnlich riechender Kohlenwasserstoff vom Sdp. 137.5° bei 735 mm in einer Ausbeute von 8 pCt. des Hexylens. (Beide Körper bilden sich auch aus Mannit unter analogen Bedingungen.) Durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink wird Sorbit in Hexacetylsorbit, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$, einen ätherlöslichen Syrup, verwandelt.

Gabriel.

Untersuchungen über das krystallisirte Digitalin, von Arnaud (*Compt. rend.* 109, 679—681). Verfasser betrachtet das Digitalin, welches übrigens mit dem Tanghinin (*diese Berichte* XXII, Ref. 573) im Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigt, im Gegensatz zu Schmiedeberg (1875) als einen einheitlichen Körper; selbst das Handelsproduct enthält nur 2—7 pCt. Verunreinigungen. Die Substanz bildet rechtwinklige Blätter, schmilzt bei $243\text{—}245^\circ$, löst sich in 100 ccm Alkohol von 14° zu 0.65 g und ist auch in siedendem Benzol löslich.

Gabriel.

Ueber einen neuen Zucker mit aromatischem Kerne, von Maquenne (*Compt. rend.* 109, 812—814). β -Pinit, welches ebenso wie Berthelot's α -Pinit aus dem Harz von *Pinus lambertiana*

(Nebraska) stammt, bei 186—187° (corr.) schmilzt und $[\alpha]_D = 65^{\circ}51$ zeigt, ist dem Sennit sehr ähnlich, vielleicht mit ihm identisch. Die Analysen des β -Pinitis führen zu Werthen, welche zwischen den für $C_7H_{14}O_6$ und $C_8H_{16}O_7$ berechneten liegen. Der β -Pinit liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl und eine Glucose, $C_6H_{12}O_6$, welche in mikroskopischen Tetraëdern anschiesst, sich leicht in Alkohol, fast gar nicht in starkem Alkohol, nicht in Aether löst und bei 246° (corr.) schmilzt. Verfasser nennt diesen neuen Zucker β -Inosit; er liefert beim Eindampfen mit Salpetersäure Rhodizonsäure. — Berthelot's α -Pinit lässt sich ganz ebenso in β -Inosit bzw. Rhodizonsäure verwandeln.

Gabriel.

Darstellung von *m*-Phenylendiamin aus Resorcin und Ammoniak, von Alphonse Seyewitz (*Compt. rend.* 109, 814—817). Durch 3stündiges Erhitzen von Resorcin mit 4 Theilen Chlorcalciumammoniak im Rohr auf 300° hat Verfasser *m*-Phenylendiamin in einer Ausbeute von 60 pCt. des angewandten Resorcins erhalten.

Gabriel.

Wirkung der Wärme auf Chloralammoniak, von A. Béhal und Choay (*Compt. rend.* 109, 817—820). Chloralammoniak erleidet beim Erhitzen die von Personne beobachtete Zersetzung $CCl_3 \cdot CH(OH)NH_2 = CHCl_3 + HCO \cdot NH_2$ nur theilweise; der grössere Theil wird anderweitig zersetzt, wobei eine zähflüssige Masse im Gefässe verbleibt. Verfasser haben aus letzterer folgende Körper isolirt: 1. durch Ausziehen mit kochendem Ammoniak das Chloralimid von Pinner und Fuchs (*diese Berichte* X, 1068), welches rein bei 168° schmilzt und durch Erhitzen mit Wasser auf 170° in Chloroform, Formamid bzw. deren Zersetzungsproducte zerfällt; 2. durch Auskochen mit Wasser und Erkaltenlassen der Lösung einen Körper $C_4Cl_3H_5N_2O_2$ in Prismen vom Schmp. 216—217°, welchen Verfasser als Didehydrotrichlordioxy piperazin auffassen und durch Essigsäureanhydrid bei 150° in ein Acetylproduct $C_6Cl_3H_5N_2O_2$ übergeführt haben; letzteres krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt hoch und nicht unzersetzt. — Das Chloralimid wirkt übrigens schmerz- und fieberstillend.

Gabriel.

Ueber eine mit der Carballylsäure isomere Säure, von E. Guinocet (*Compt. rend.* 109, 906—908). Durch Reduction der Tribromcarballylsäure, welche Verfasser aus Brom und Aconitsäure bereitet hat (*diese Berichte* XXII, Ref. 267), mit Natriumamalgam erhält man eine mit der Carballylsäure isomere Säure, welche in pfeilspitzenähnlichen Krystallen anschiesst, bei 181° schmilzt, leicht sublimirt, sich in 2 Theilen Wasser löst und folgende krystallisirten Salze liefert: $C_6H_5Ba_3O_6$ und $C_6H_5Ca_3O_6 + 6H_2O$.

Gabriel.

Ueber zwei neue Zuckerarten aus der Quebrachorinde, von C. Tanret (*Compt. rend.* 109, 908—910). Pulverisirte Quebrachorinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Auszug eingeengt, mit Essigsäure versetzt, mit Bleiextract gefällt und im Filtrat der Zucker mit ammoniakalischem Bleiacetat niedergeschlagen. Der Niederschlag wird mit Schwefelsäure zerlegt und die dabei erhaltene Lösung zum Syrup eingedickt, letzterer in 90° Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die abgeschiedene zähe Masse löst man in Wasser und lässt die concentrirte Lösung stehen, wobei man Krystalle erhält, die man absaugt und aus Alkohol u. s. w. reinigt (1 g aus 1 kg). Der so gewonnene Quebrachit, $C_7H_{14}O_6$, liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl und einen neuen linksdrehenden Inosit, $C_6H_{12}O_6$, löst sich in 1.7 Theilen Wasser von 10°, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, nicht in Aether, hat die Dichte 1.54 bei 0°, schmilzt bei 186—187°, kocht gegen 210° im Vacuum, wobei er in schönen Nadeln sublimirt, und zeigt $[\alpha]_D = -80^\circ$. Der Quebrachit vergäht nicht mit Bierhefe, wirkt nicht auf Fehling'sche Lösung, reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, liefert eine linksdrehende Sulfosäure und giebt mit Salpetersäure, dem Inosit ähnlich, Rhodizonsäure. Der linksdrehende Inosit (s. oben), $C_6H_{12}O_6 \cdot 2H_2O$, tritt in feinen Nadeln auf, löst sich in 2.3 Theilen Wasser von 12°, wenig in Alkohol und nicht in Aether, schmilzt bei 238°, kocht gegen 250° im Vacuum unter Sublimation, hat $[\alpha]_D = -55^\circ$ und giebt mit Salpetersäure die Reaction des Inosits.

Gabriel.

Untersuchungen über Carotin; seine wahrscheinliche physiologische Wirkung in der Pflanze, von Arnaud (*Compt. rend.* 109, 911—914). Verfasser hat mittels der früher beschriebenen Methode (*diese Berichte* XX, Ref. 400) den Carotingehalt einer grossen Reihe von Pflanzen bestimmt und ihn bei den verschiedenen Species innerhalb ziemlich enger Grenzen zu 1—2 Tausendstel des trocknen Blattes gefunden. Die Menge hängt auch vom Alter der Pflanze ab und erreicht ihr Maximum während der Blüthezeit. In der Dunkelheit sinkt der Carotingehalt.

Gabriel.

Ueber eine reine Gährung von Mannit und Glycerin, von Percy F. Frankland und Joseph J. Fox (*Proceed. Roy. Soc.* 46, 345—357). Wird eine sterilisirte Lösung von Glucose und der erforderlichen mineralischen Stoffe nebst etwas Pepton mit geringen Mengen Schafmist versetzt, so geräth dieselbe in Gährung. Es entwickelt sich ein Bacillus, der in Reinculturen auf Gelatine in Gestalt kurzer, an den Enden abgerundeter, meist paarweise auftretender Stäbchen, in Culturen in Mannitlösung in der Form längerer Drähte erscheint. Bringt man von diesem Fermente in eine Lösung von

Mannitol, welche neben Pepton die nöthigen mineralischen Nährstoffe enthält, so entwickelt sich bald eine mehrere Wochen andauernde Gährung, als deren Producte Alkohol, Essigsäure (beide im Verhältnisse 1.63 : 1), eine geringe Menge Ameisensäure und etwas Bernsteinsäure nachgewiesen wurden. Mit Glycerol verläuft die Gährung unter Entstehung derselben Producte; doch bleibt auch nach mehrmonatlicher Einwirkung eine grössere Menge Glycerol unangegriffen. Derselbe Bacillus bringt auch Glucose, sowie Rohrzucker, Milchzucker, Stärke und glycerinsäuren Kalk in Gährung, er ist dagegen ohne Wirkung auf Lösungen von Dulcit, Erythrit, Aethylenglycol und die Kalksalze der Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure und Glycolsäure. — In Hinsicht auf die charakteristischen Gährungsproducte schlagen die Verfasser für diesen Gährungserreger den Namen *bacillus ethaceticus* vor.

Schertel.

Physiologische Chemie.

Zur Biologie der normalen Milchkothbakterien, von Adolf Baginsky (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 12, 434—462; 13, 352—364). Nach Verfasser vergärrt das *Bacterium lactis aërogenes*¹⁾ Milchzucker zu Essigsäure (unter Bildung kleiner Mengen Aceton) und entwickelt aus dieser Kohlensäure, Methan und Wasserstoff; nebenbei entstehen Spuren von Milchsäure. Neutrale milchsäure Salze werden in buttersäure übergeführt. Auf Amylum wirkt das Bacterium nur bei Zutritt von Sauerstoff; es bildet daraus Essigsäure, ohne dass als Zwischenproduct Zucker nachweisbar wäre. Eine der Fäulniss entsprechende Wirkung übt dasselbe auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Milch nicht aus (in Uebereinstimmung mit Escherich).

Herter.

¹⁾ Escherich (Die Darmbakterien des Neugeborenen und Säuglings, *Fortschr. d. Med.* 3, 515—547) fand das Meconium todtegeborener normaler Kinder keimfrei; unter den bald nach der Geburt auftretenden Bacterien beobachtete er bei Milchnahrung ausser dem auch bei Erwachsenen auftretenden *Bacterium coli commune* vorwiegend das *B. lactis aërogenes*, welches in Lösungen von Milchzucker auch ohne Zutritt von Sauerstoff vegetirt und daraus ein Gas entwickelt, gemischt aus Kohlensäure und Wasserstoff. (Vergl. F. Hüppe, Untersuchungen über die Zersetzungen der Milch durch Mikroorganismen, *Mittheil. a. d. k. Gesundheitsamt* 2, 309.)