

bedient; er beschreibt eine Reihe von Experimenten, die sich in kurzem Auszuge hier nicht wiedergeben lassen.

Freund.

**Neue Gasbrenner für Laboratoriumszwecke**, von Max Groeger (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1889, 639—640).

F. Mylius.

## Organische Chemie.

**Chemische Untersuchungen über Capsula suprarenalis**, von F. Marino-Zuco (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1888, I. Sem. 835 bis 842). Der wässrige Extract von Capsula suprarenalis hat ausserordentlich starke giftige Wirkungen, welche verschwinden, wenn der Extract mit Säuren oder Basen behandelt wird. Da unter den bisher im Extract aufgefundenen Substanzen keine geeignet ist, obiges Verhalten zu erklären, hat Verfasser das Studium der Bestandtheile des wässrigen Extractes von Capsula suprarenalis wieder aufgenommen. Nach Abscheidung von Fett- und Eiweissstoffen bringt Bleiessig in dem stark roth gefärbten Extract einen reichlichen weisslichen Niederschlag hervor. Das Filtrat enthält basische Körper, wie aus seinem Verhalten gegen Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid u. s. w. hervorgeht. Goldchlorid bringt einen amorphen, nicht einheitlichen Niederschlag hervor. Nach voraufgehender Behandlung mit Magnesia und Silberoxyd erhält man aber ein einheitliches krystallisirtes Goldsalz, das sich als dasjenige des Neurins erwies. Da aber die giftigen Wirkungen des Neurins nicht annähernd an diejenigen des Extractes heranreichen, sucht Verfasser die mit Neurin verbundenen Säuren zu ermitteln, die sich in dem oben erwähnten Bleiniederschlage finden mussten. Es konnten darin Phosphorsäure und Glycerinphosphorsäure nachgewiesen werden neben kleinen Mengen anderer organischer Phosphorsäuren, die Verfasser bisher noch nicht identificiren konnte. Die Lösung eines Gemenges von phosphorsaurem und glycerinphosphorsaurem Neurin verhält sich nun ganz wie der Extract von Capsula suprarenalis. Verfasser zögert daher nicht, die giftigen Wirkungen des Extracts der Anwesenheit dieser Salze zuzuschreiben, von denen namentlich das glycerinphosphorsaure Neurin ausserordentlich giftig ist, so dass 0.0001 g genügt, einen Frosch zu tödten.

Foerster.

**Experimentaluntersuchung über die toxische Wirkung des wässrigen Extractes von Capsula suprarenalis**, von G. Guarnieri und F. Marino-Zuco (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1888,

I. Sem. 842—843). Die toxicologischen Wirkungen des oben erwähnten Extracts werden näher beschrieben und mit denen des künstlich aus phosphorsaurem und glycerinphosphorsaurem Neurin gebildeten Extractes verglichen.

Foerster.

**Ueber die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol**, von G. Errera (*Gazz. chim.* XIX. 528—532). [Vorläufige Mittheilung.] Bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , können je zwei Aldehyde oder Ketone entstehen, je nachdem in einer  $\text{CH}_3$ - oder einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe O für  $\text{H}_2$  eintritt. Lässt man noch die Umlagerung der Normal- in die Isopropylgruppe zu, so erhält man die Perspective auf zwei weitere Aldehyde. Die stark von einander abweichenden Angaben der Autoren über die aus Cymol und Chromylchlorid erhaltenen Körper unterzieht Verfasser einer Revision. Er erhält zwei Isomere der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ , beide in erheblicher Menge. Das erste Isomere giebt eine Bisulfitverbindung und ist identisch mit dem von Richter und Schüchner (*diese Berichte* XVII, 1931) auf gleiche Weise erhaltenen und von ihnen als Paramethylhydrozimmtsäurealdehyd angesprochenen Körper. Es gelingt Verfasser nicht, wie jenen, aus demselben durch Liegenlassen an der Luft die entsprechende Säure zu erhalten, die einzige Thatsache unter den von Richter und Schüchner aufgeführten Reactionen, die die Aldehydnatur des Körpers beweisen könnte. Verfasser stellte den entsprechenden Alkohol (Sdp. 237—239°), das Chlorid (Sdp. 225—230°), aus diesem die Acetylverbindung (Sdp. 240—245°) und daraus durch alkoholisches Kali den ungesättigten Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5$  (Sdp. 198—200°) dar. — Das zweite Isomere ist eine bei 222—226° siedende Flüssigkeit und giebt keine Bisulfitverbindung. Verfasser hat das wenig beständige Phenylhydrazinderivat (Schmp. 75°), ein Mononitroderivat (Schmp. gegen 60°) und dessen Phenylhydrazinverbindung (Schmp. 127—128°) dargestellt. Die Besprechung der Constitution und Eigenschaften dieser Körper wird für eine spätere Mittheilung vorbehalten.

Foerster.

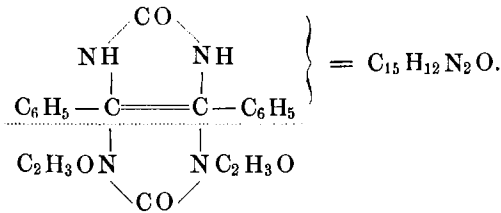
**Ueber Nitrocymolsulfonsäuren**, von G. Errera (*Gazz. chim.* XIX, 533—545). In der Hoffnung, mittelst Nitrocymolsulfonsäuren zu monosubstituirten Nitrocymolen zu gelangen (vergl. *diese Berichte* XIX, 583 und XX, Ref. 218 — die Arbeit von H. Söderbaum und O. Widmann (*diese Berichte* XXI, 2126) nach der dieselben ein Nitrocymol,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^1\text{N}^2\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_7^4$ , darstellten, wird nicht erwähnt —) hat Verfasser Cymolsulfonsäuren nitriert. Das Rohproduct der Sulfonirung von Cymol, enthaltend  $\alpha$ -Säure (1, 2, 4) neben wenig  $\beta$ -Säure (1, 3, 4), wurde mit

der berechneten Menge Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51), die im gleichen Volumen Schwefelsäure gelöst war, nitriert, die verdünnte Lösung mit Baryumcarbonat gesättigt und das Filtrat vom Baryumsulfat eingedampft. Dabei scheidet sich eine gelbe Substanz aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Formel  $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$  zukommt, gelbe oder rothe Nadeln oder Blättchen, die bei  $170-180^\circ$  ihr Wasser verlieren. Das leicht lösliche Magnesiumsalz ist ein weisser krystallinischer Körper mit  $5H_2O$ . Die Lösungen beider färben sich am Lichte roth. Die freie Nitro- $\alpha$ -cymolsulfonsäure bildet braune, sehr zerfliessliche Krystalle. Für sich oder mit überhitztem Wasserdampf zum Zweck der Eliminirung der Sulfogruppe erhitzt, verkohlt die Substanz, so dass von der Ueberführung in Mononitrocymol abgesehen werden musste. Das Chlorid der Säure ist ein schweres Oel, das Amid (Schmelzpunkt  $138-139^\circ$ ) stellt gelbliche Krystalle dar, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem leichter, in Alkohol sehr reichlich löslich sind. Durch Reduction mit Schwefelammonium erhält man die Amido- $\alpha$ -cymolsulfonsäure, welche mit  $1H_2O$  in harten, glänzenden, bräunlichgelben Prismen krystallisirt. Sie schmilzt nicht und verkohlt beim Erhitzen. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und konnten nicht krystallisirt werden. Mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaction erhält man Chlor- $\alpha$ -cymolsulfonsäure, ein braunrother Syrup. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit  $3H_2O$  in weissen Täfelchen, dasjenige der Brom- $\alpha$ -cymolsulfonsäure mit  $1H_2O$ . Durch Entfernung der Sulfogruppe aus der ersteren dieser Säuren und Oxydation des resultirenden Chlorcymols erhält Verfasser Metachlorparatoluylsäure (Schmp.  $196-197^\circ$ ). Daraus ergibt sich für die vorliegende Nitro- $\alpha$ -cymolsulfonsäure und ihre Derivate die Constitution  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{SO_3H} \cdot \overset{4}{C_3H_7} \cdot \overset{6}{NO_2}$ . Verfasser hält, trotz einiger Abweichungen, seine Bromcymolsulfonsäure für identisch mit einer solchen, welche von Kelbe und Kaschnitzky (*diese Berichte* XIX, 1730) durch Bromirung von  $\alpha$ -Cymolsulfonsäure erhalten wurde. Aus den Mutterlaugen des nitro- $\alpha$ -cymolsulfonsauren Baryums gelingt es durch Magnesiumsulfat das Magnesiumsalz einer isomeren Nitrocymolsulfonsäure in hellgelben Prismen mit  $6H_2O$  zu erhalten. Das daraus erhaltene Baryumsalz bildet strohgelbe Blättchen mit  $5H_2O$ . Verfasser verspricht baldige nähere Mittheilungen über diese Verbindungen.

Foerster.

Ueber das Diphenylacetylendiurein und einige seiner Derivate, von A. Angeli (*Gazz. chim.* XIX, 563—568). Die in der Fettreihe bereits mehrfach bewirkte Condensation von Harnstoff mit Diketonen vollzieht sich auch in der aromatischen Reihe, wenn auch nicht so leicht wie dort. Schmilzt man Benzil mit überschüssigem

Harnstoff bei 200° zusammen, so kann man durch siedenden Eisessig der Schmelze den Körper,  $C_{16}H_{14}N_4O_2 - (2CON_2H_4 + C_{14}H_{10}O_2 = C_{16}H_{14}N_4O_2 + 2H_2O)$  — Diphenylacetylendiurein, entziehen — weisse, mikroskopische Kryställchen, die bei 310° noch nicht schmelzen, in Wasser und Benzol unlöslich, in Alkohol wenig, in heissem Eisessig leicht löslich. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf 140° erhitzt, giebt der Körper das Diacetyldiphenylacetylendiurein (Schmp. 266° unter Zersetzung), kuglig angeordnete Nadelchen, die in Wasser nicht, in Alkohol wenig löslich sind und deren Lösungen in Essigsäure und Essigäther sehr intensive violette Fluorescenz zeigen. Steigert man bei der Acetylierung die Temperatur auf 240°, so spaltet sich das Acetylierungsproduct und es resultirt unter starker Kohlensäureentwicklung der Körper,  $C_{15}H_{12}N_2O$ , weisse Nadelchen, die bei 310° noch nicht schmelzen, und deren Lösungen violett fluoresciren. Folgendes Schema erscheint geeignet, die Reaction wiederzugeben:

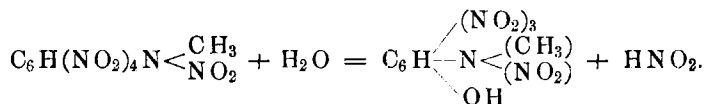


Ob dem Körper in der That die über der punktirten Linie verzeichnete Formel zukommt, bleibt Gegenstand weiterer Untersuchungen. Gleichzeitig ergiebt obige Formel, dass beide Acetylgruppen in denselben Harnstoffrest eingetreten waren.

Foerster.

Ueber ein Tetranitrophenylmethylnitramin und seine Umwandlung in Derivate des Metaphenyldiamins, von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* VIII, 273—283). [Vergl. *diese Berichte* XX, 692, 469 Ref.] Lässt man auf eine Lösung von Dimethylanilin in der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure bei niedriger Temperatur ein Gemisch von Schwefelsäure und der für ein Dinitroderivat berechneten Menge Salpetersäure reagiren, so erhält man zwei isomere Körper, einen rothen, der bei 112° schmilzt, und einen gelben vom Schmp. 176°. Da sich dieselben Verbindungen durch weitere Nitrirung des Metanitrodimethylanilins gewinnen lassen, so ist die Stellung der einen Nitrogruppe bekannt. — Der gelbe Körper liefert bei energischer Behandlung mit Salpetersäure zwei Trinitrokörper vom Schmp. 196° und 154°, der rothe giebt fast nur das bei 196° schmelzende Trinitroderivat. Beide Trinitrokörper geben, wenn man sie in rauchende Salpetersäure einträgt, ein und dasselbe Product vom

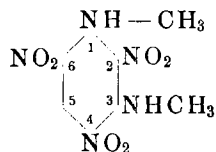
Schmp. 145—146°, welches, den Analysen zufolge, ein Tetranitrophenylmethylnitramin,  $C_6H(NO_2)_4N \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ , vorstellt. Durch kochendes Wasser wird letzteres in folgender Weise zerlegt:



Da der dabei entstehende Körper, ein Trinitromethylnitramidophenol, sich auch aus dem Dinitrodimethylamidophenol,  $C_6H_2(NO_2)_2(OH) \cdot N(CH_3)_2$  herstellen lässt, so muss sich das Hydroxyl in Metastellung zur Amidogruppe befinden. Der Körper schmilzt bei 187°; er hat saure Reaction und zersetzt Carbonate. Alkohole zersetzen das Tetranitrophenylmethylnitramin in analoger Weise wie Wasser. Die Verbindung  $C_6H(NO_2)_3 \cdot OCH_3 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$  schmilzt bei 99°, der entsprechende Aethylkörper bei 98°. — Lässt man eine wässrige Lösung von Methylamin auf das vierfach nitrierte Phenylmethylnitramin einwirken, so entstehen zwei Producte, von denen das eine sich ausscheidet, das andere in Lösung bleibt. Das erstere bildet goldgelbe, bei 192° schmelzende Krystalle und ist ein Trinitromethylamidomethyl-

nitramidobenzol,  $C_6H(NO_2)_3 \begin{smallmatrix} \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \\ \text{NHCH}_3 \end{smallmatrix}$ ; es ist also eine Nitrogruppe

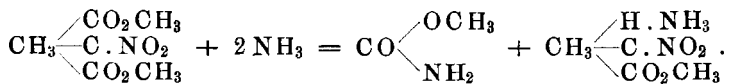
durch einen Methylamidorest substituirt worden. — Der zweite, in Lösung befindliche Körper bildet sich fast ausschliesslich, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet und eine concentrirte Lösung von Methylamin anwendet. — Er scheidet sich aus der Lösung beim Ansäuern in Form eines gelbbraunen Niederschlages ab, der sich aus Essigsäure krystallisiren lässt und dann bei 235° schmilzt. Diese Verbindung ist ein Trinitrodimethylmetaphenylendiamin,  $C_6H(NO_2)_3 \cdot (NHCH_3)_2$  und ist mit einem bereits früher vom Verfasser beschriebenen Körper identisch (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 518), dessen Constitution, wie damals bewiesen wurde, folgende ist:



Damit ist aber zugleich die Constitution der anderen hier erwähnten Verbindungen aufgeklärt.

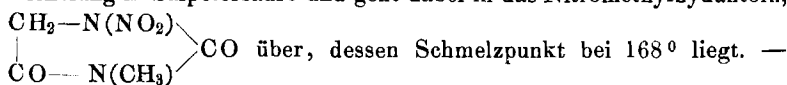
Freund.

Beiträge zur Kenntniss der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Verbindungen, von A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie (*Rec. trav. chim.* VIII, 283—307). Im Anschluss an frühere Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 295) haben die Verfasser die Einwirkung der reellen Salpetersäuren auf eine Anzahl organischer Körper studirt. Trägt man Malonsäuremethyl- oder -äthylester in die fünffache Menge abgekühlter Salpetersäure und giesst nach halbstündigem Stehen die Lösung auf angefeuchtetes Natriumcarbonat, so entzieht Aether der Flüssigkeit erst unangegriffenen Malonsäureäther und nach dem Ansäuern der Lösung lässt sich aus derselben mit Aether oder Chloroform Nitromalonsäuremethyl- resp. -äthylester extrahiren. Diese Körper sind schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von saurer Eigenschaft, denn sie zersetzen, wie aus dem Darstellungsverfahren hervorgeht, Natriumcarbonat. Sie lösen sich ferner in wässrigem Ammoniak unter Wärmeentwicklung auf; dampft man eine solche Lösung stark ein, so scheiden sich weisse, rhombische Krystalle ab. Die Verbindung  $\text{NH}_3 \cdot \text{H} \text{NO}_2 > \text{C} = (\text{CO}_2 \text{CH}_3)_2$  schmilzt bei 166°, der aus dem Aethylester gewonnene Körper bei 150°. Die wässrige Lösung liefert mit Metallsalzen keine Niederschläge. — Der Isobernsteinsäuremethyläther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \text{CH}_3)_2$ , wurde aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester mittelst Kaliumcyanids durch nachheriges Verseifen gewonnen; er hat bei 15° das spec. Gewicht 1.107 und siedet bei 178—179.5°. Durch Behandlung mit Salpetersäure liefert auch er ein Nitroderivat, welches aber, da es in Natriumcarbonat wegen Mangel an ersetzbarem Wasserstoff unlöslich ist, vom unangegriffenen Ausgangsmaterial schwer zu trennen ist. Bringt man es mit concentrirtem wässrigem Ammoniak zusammen, so scheint eine Reaction in folgendem Sinne vor sich zu gehen:



Aus dem Reactionsproduct wurde in der That Urethan und ein Körper isolirt, der sich wie eine Ammoniakverbindung von  $\alpha$ -Nitropropionsäuremethyläther verhält. Bei Gelegenheit wurde auch das Amid der Isobernsteinsäure bereitet, welches bei 206° schmilzt. — Das Diacetyläthylendiamin wird von der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, das Anhydrid der  $\delta$ -Amidovaleriansäure und dasjenige der  $\gamma$ -Amidovaleriansäure oder Oxymethylpyrrolidin dagegen leicht angegriffen. Die letzten Reactionen sollen noch eingehender studirt werden. Das Methylhydantoin,  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{-NH} \\ | \\ \text{CO-N(CH}_3\text{)} \end{matrix} \text{CO}$ , gewonnen aus Hydantoin durch Erhitzen mit Jodmethyl und alko-

holischer Kalilauge, schmilzt bei  $182^{\circ}$ . Es löst sich ohne Gasentwicklung in Salpetersäure und geht dabei in das Nitromethylhydantoïn,



In einer früheren Abhandlung haben die Verfasser ein Dinitroglycoluril beschrieben, welches bei  $217^{\circ}$  sich zersetzte; neuerdings ist von ihnen ein mit diesem isomerer Körper durch Einwirkung von Salpetersäure auf Glycoluril erhalten worden, der zum Unterschiede von jenem nicht durch Wasser, wohl aber durch wässriges Ammoniak unter Entwicklung von Stickoxydul zersetzt wird. — Ferner haben die Verfasser das Verhalten von Acetyl- und Butyrylmethylurethan gegen Salpetersäure studirt. Die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$  wurde aus Methylurethan und Acetylchlorid gewonnen; sie schmilzt bei  $93-94^{\circ}$ . Der auf analoge Weise hergestellte Butyrylkörper hat den Schmp.  $107$  bis  $108^{\circ}$ . Beide lösen sich in Salpetersäure auf, werden aber, wenn man die Lösung alsbald neutralisirt, unverändert wiedergewonnen, während sie unter Entwicklung von Stickoxydul und Kohlensäure zerfallen, wenn man die Lösung einige Zeit sich selbst überlässt. Das Methylurethan selbst wird sofort in dieser Weise zersetzt. — Der

Körper,  $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ , wurde aus Methylurethan, Kohlensäure-

methyläther und Natrium bereitet. Dem Reactionsproduct wird erst mittelst Aether unangegriffenes Urethan entzogen, hierauf wird es in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, und die neue Verbindung aus der sauren Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Sie bildet bei  $134^{\circ}$  schmelzende Nadeln, welche sich in Salpetersäure lösen, ohne, selbst bei tagelangem Stehen, Zersetzung zu erleiden. — Das schon früher beschriebene Methylnitramin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ , lässt sich auch aus

Dinitrodimethyloxamid,  $(\text{CON} < \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array})_2$ , bereiten. Beim Kochen des-

selben mit Ammoniak scheidet sich Oxamid ab, während sich der Lösung nach dem Ansäuern das Methylnitramin entziehen lässt. Die Kaliumverbindung desselben scheidet sich in feinen Krystallen ab, wenn man das Nitramin in etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge löst und dann Alkohol und Aether zusetzt. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther entsteht daraus das Nitromethyl-

urethan,  $\text{N} < \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , welches ein farbloses Liquidum ist. — Das

Dimethylurethan,  $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure unter Abspaltung einer Methylgruppe das Monomethylnitro-

urethan,  $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{N}(\text{NO}_2) \\ \text{CH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , welches nicht isolirt, sondern an den Spal-

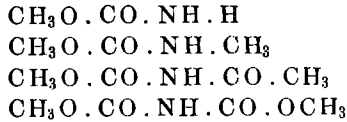
tungsproducten erkannt wurde, die es mit Ammoniak liefert. In genau derselben Weise verhält sich auch das dimethylirte Methylurethan,  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ , gegen Salpetersäure. Letztere Verbindung wurde aus Chlorameisensäuremethyläther und Dimethylamin bereitet; sie siedet bei  $131^\circ$ . — Bei der Untersuchung einer Reihe von Piperidinverbindungen wurde beobachtet, dass das Nitrat von Salpetersäure nicht, das Acetylpiperidin erst bei längerer Einwirkung unter Gasentwicklung angegriffen wird. Das Piperylmethylurethan ergab das schon von Schotten beschriebene Nitrodehydropiperylurethan. Der Piperylharnstoff, welcher bei  $105\text{--}106^\circ$  schmilzt, entwickelt sofort Kohlensäure, wenn man ihn in Salpetersäure einträgt. Neutralisirt man hierauf mit Natriumcarbonat und erschöpft mit Aether, so hinterlässt dieser eine Flüssigkeit, welche auf Nitropiperidin stimmende Zahlen lieferte. Da sich der Körper unter denselben Umständen wie das Dimethylnitramin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NO}_2)$ , bildet, so ist anzunehmen, dass auch er die Nitrogruppe am Stickstoff enthält. — Aethyl- und Methyläther der Dimethyloxaminsäure werden nicht angegriffen; auch aus Monomethyloxaminsäuremethyläther konnte kein Nitroderivat gewonnen werden.

Freund.

**Der Einfluss gewisser Atomgruppen auf die Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Körper**, von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* VIII, 307—318). Dem, was der Verfasser früher (*diese Berichte* XX, Ref. 689) über die Körper gesagt hat, in welchen der mit der Salpetersäure reagirende Wasserstoff am Kohlenstoff hängt, ist hier einiges hinzuzufügen. Wie schon damals gezeigt worden, werden durch den Eintritt einer Carboxylgruppe in das Methan die mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatome nicht reactionsfähig gemacht. Auch die gleichzeitige Anwesenheit eines Carboxyls und einer  $\text{SO}_3\text{H}$ - oder  $\text{CN}$ -Gruppe übt auf die vorhandenen Wasserstoffatome keinen Einfluss aus, denn weder die Sulfoessigsäure,  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , noch die Cyanessigsäure  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , reagirt mit Salpetersäure. Es ist ferner zu erwähnen, dass das Dinitromethan und Dinitroäthan mit Salpetersäure keine Trinitroderivate bilden, während das Trinitromethan eine Tetranitroverbindung damit liefert. Zwei Nitrogruppen entsprechen also in ihrem Einfluss nicht zwei Carboxylgruppen; erst das Vorhandensein dreier Nitrogruppen verleiht dem Wasserstoff die Fähigkeit zu reagieren. — Was diejenigen Verbindungen anbetrifft, in welchen der zu ersetzende Wasserstoff an Stickstoff gebunden ist, so tritt Reaction erst dann ein, wenn sich am Stickstoff gleichzeitig eine Carbonylgruppe befindet; durch weitere Anhäufung von Sauerstoff in der Nähe der Imidgruppe



wird die Reactionsfähigkeit jedoch vermindert und schliesslich sogar ganz aufgehoben. Man beobachtet dies z. B. bei folgender Reihe von Verbindungen:



Die erste liefert unmittelbar ein Nitroproduct, welches sich aber sofort unter Entwicklung von Stickoxydul zersetzt. Die zweite giebt sehr schnell ein ziemlich beständiges Derivat; die dritte wird langsam zersetzt, die vierte reagirt nicht. In ähnlicher Weise werden die Beobachtungen zusammengestellt, die Verfasser früher bei den Derivaten des Dimethylamins, Piperidins etc. gesammelt hat. Freund.

**Ueber das Ophioxylin**, von Wefers Bettink (*Rec. trav. chim.* VIII, 319—322). Die Wurzel von Ophioxylon serpentinum, einer zu der Familie der Apocynen gehörigen Pflanze, findet in Ostindien vielfach therapeutische Verwendung als abführendes und wurmabtreibendes Mittel. Chloroform entzieht der pulverisirten Wurzel eine gelbe, krystallinische Substanz, die erst aus kochendem Wasser, dann mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute betrug etwa 0.2 pCt. Die erhaltene Substanz bildet Nadeln von bitterem Geschmack; ihre Lösung färbt die Haut erst gelb, dann braun. In Wasser ist sie schwer, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 72°. Bei vorsichtigem Erhitzen ist sie sublimirbar. Die Verbindung enthält weder Stickstoff noch Schwefel, und die Analysen stimmen am besten zur Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Der Verfasser hält die Substanz für eine aromatische und weist darauf hin, dass sie in gewisser Beziehung dem Juglon ähnelt. Freund.

**Ueber die Moleculargrösse einiger dem Inulin verwandter Kohlehydrate**, von A. G. Ekstrand und Rob. Mauzelius (*Chem.-Ztg.* 13, 1302, 1337). Verfasser haben sich bei ihren Untersuchungen der Raoult'schen Methode in der ihr von Beckmann gegebenen Form bedient. Für Triticin aus *Dracaena rubra* vom Schmp. 140° und einem Drehungsvermögen  $\alpha_D = -36.61^\circ$  ergab sich im Durchschnitt ein Moleculargewicht von fast 1000. Für  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{30}$  berechnet sich 972, für  $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{31}$  990. Triticin aus *Triticum repens* fing bei 160° zu schmelzen an;  $\alpha_D = -41.07^\circ$ . Bei drei Versuchen wurden die Zahlen 1032, 855, 856 ermittelt. Graminin aus *Trisetum alpestre* schmolz bei 220°, hatte einen Aschengehalt von 1.02 pCt. und ein Drehungsvermögen  $\alpha_D = -44.47^\circ$ . Es wurden Werthe gefunden, die etwas höher sind als die von der Theorie für die Formel  $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_{40}$

geforderte Zahl 1296. Irisin aus *Iris Pseudacorus*, Schmp. 160°,  $\alpha_D = -51.20^\circ$ , Aschengehalt 0.87 pCt. Es wurden Zahlen gefunden, die sich zwischen 3296 und 2720 bewegen. Für  $C_{96}H_{160}O_{80}$  ist das Moleculargewicht 2592, für  $C_{102}H_{170}O_{85}$  2754. Für Phlein aus den Knollen von *Phleum pratense*, welches durch wiederholtes Lösen und Ausfällen gereinigt war, bei 215° schmolz und ein Drehungsvermögen  $\alpha_D = -47.94^\circ$  besass, ergaben die Versuche Werthe, die auf die Formel  $C_{90}H_{150}O_{75}$  hinweisen. Die mit Inulin aus *Dahlia*-Knollen angestellten Versuche sind regellos verlaufen und lassen einen Schluss auf die Moleculargrösse nicht zu.

Freund.

**Ueber die Entdeckung von Verfälschungen in ätherischen Oelen**, von Rowland Williams (*Chem. News* 60, 175). Verfasser hat von 26 verschiedenen, wichtigen ätherischen Oelen, von denen ihm ausgewählt reine Specimina zur Verfügung standen, das spec. Gewicht, die Absorptionsfähigkeit für Potasche und Jod sowie den Siedepunkt bestimmt und die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammengestellt.

Freund.

**Die Jodabsorption ätherischer Oele**, von R. A. Cripps (*Chem. News* 60, 236). Die Mittheilung bezieht sich auf die von Williams zur Bestimmung der Jodabsorption angewandte Methode (siehe das vorangehende Referat).

Freund.

**Die Jodabsorption ätherischer Oele**, von Rowland Williams (*Chem. News* 60, 261). Die Abhandlung ist eine Entgegnung auf die von Cripps gemachten Einwände (siehe vorangeh. Ref.).

Freund.

**Cinnamylcocaïn in Cocablättern**, von B. H. Paul und A. J. Cownley (*Pharm. Journ. Transact.* XX, 166). Dem in *diesen Berichten* XXII, 835 abgedruckten Referate möge ergänzend hinzugefügt werden, dass das Cinnamylcocaïn als Bestandtheil der Cocablätter von C. Liebermann bereits in seiner am 13. August v. J. eingegangenen Abhandlung (*diese Berichte* XXII, 2251) besprochen (die Auffindung geschah durch F. Giesel) und in einer späteren Mittheilung (*diese Berichte* XXII, 2661) mit dem künstlichen Alkaloid sicher identificirt worden ist.

F. Mylius.