

**Neuer Extractionsapparat**, von O. Knöpfler (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 28, 671—672). Die Kenntniss des anscheinend recht zweckmässigen Apparates wird am besten durch einen Blick auf die der Originalmittheilung beigefügte Zeichnung erlangt.

F. Mylius.

### Organische Chemie.

**Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Aethylallyläther**, von St. Kishner (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], S. 27—32). Beim Erwärmen einer bei  $-15^{\circ}$  gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Aethylallyläther entstehen als Spaltungsproducte Aethylbromid und Allylbromid. Analoge Producte wurden bei Anwendung von Chlorwasserstoff erhalten. Der Aether verhält sich also gegen die beiden genannten Halogenwasserstoffe ebenso, wie gegen Jodwasserstoff. Den Umstand, dass nicht einfach Addition des Halogenwasserstoffs eintritt, sondern eine Spaltung erfolgt, erklärt Kishner durch Berthelot's 3. thermochemischen Grundsatz vom Maximum der frei werdenden Wärmemenge.

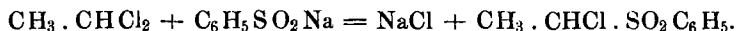
Grosset.

**Einwirkung von Methylenjodid und Methylenchlorid auf Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat und: Zur Kenntniss der Reaction zwischen Methylenjodid und Malonsäureester**, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1890 [1], S. 32—39 u. 39—44). Eine Lösung von (1 Mol.) Natrium und (1 Mol.) Malonsäurediäthylester in (15 Mol.) Alkohol wurde allmählich mit (1 Mol.) Methylenjodid versetzt und die Reaction durch 10—12stündiges Erhitzen am Kühler zu Ende geführt. Das Reactionsproduct wurde zuerst vom überschüssigen Alkohol befreit, dann mit Wasser versetzt und das hierbei abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Beim Behandeln des in den Aether übergegangenen Oels mit 15 procentiger wässriger Kalilauge wurde nur ein Theil desselben verseift, während ein anderer unverändert zurückblieb. Die aus dem gebildeten Kaliumsalz abgeschiedene Säure enthielt noch geringe Mengen von Jod, die durch moleculares Silber entfernt wurden; vollständig gereinigt wurde die Säure durch Ueberführen in das Bleisalz. Die freie Säure konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden; im Exsiccator erstarrte sie nach einigen Monaten zu einer leimartigen Masse. Aus der Analyse der Salze ergab sich für sie die Formel  $C_6H_{10}O_5$ . Sie ist als Aethoxylisobernsteinsäure,  $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ , aufzu-

fassen, da sie durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei  $150^{\circ}$  in Aethyljodid und Methoxylmalonsäure,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , gespalten wird. Beim Erhitzen auf  $250^{\circ}$  zerfällt sie in Kohlensäure und einen in Wasser unlöslichen neutralen Körper<sup>1)</sup>, offenbar einen Ester, da aus demselben durch Verseifen mit Kalilauge und Fällen des Kaliumsalzes mit Bleiacetat ein Bleisalz,  $\text{Pb} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ , sich darstellen liess. Die neue Säure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  unterscheidet sich von der isomeren Aethoxyliisobornsteinsäure dadurch, dass die Lösung ihres Calciumsalzes durch Erhitzen nicht gefällt wird, während das Calciumsalz, und ebenso das Baryum- und Zinksalz der Aethoxyliisobornsteinsäure in heissem Wasser viel schwerer löslich ist, als in kaltem. — Derjenige Theil des ursprünglichen Reactionsproductes, der durch 15 procentige Kalilauge nicht angegriffen wurde, besass die Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Der Ester wurde durch heisse concentrirte Kalilauge verseift, das Kaliumsalz wiederum in das Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, lag ein Gemenge von Säuren vor. Die abgeschiedene Säure wurde in Wasser gelöst und ein Theil der Lösung mit Kalk neutralisirt. Aus der zum Kochen erhitzten Lösung schied sich ein Calciumsalz  $\text{Ca}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_9$  ab, im Filtrat davon befand sich ein durch Alkohol fällbares Salz, das ca.  $1\frac{1}{2}$  pCt. Calcium weniger enthielt. Ein anderer Theil der wässrigen Lösung der Säure wurde mit Soda neutralisirt und durch Zusatz von Silbernitrat fractionirt gefällt. Die ersten Fractionen enthielten noch Jod, die späteren entsprachen bei  $130^{\circ}$  getrocknet der Formel  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ . — Durch Einwirkung von Methylenechlorid auf Natriummalonsäureester wurde ebenfalls der Ester  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gewonnen; die aus letzterem dargestellte Säure  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_9$  krystallisirte in kurzen Prismen, die bei  $108 - 109^{\circ}$  schmolzen.

Grusset.

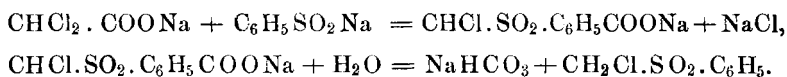
**Beiträge zur Kenntniss der Sulfonylverbindungen, von R. Otto** (*Journ. f. prakt. Chem.* 40, 505 — 564). Bei der Einwirkung von sulfinsaurem Alkali auf Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen, in welchen die Halogenatome mit ein und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, wird nur das eine Halogenatom durch  $\text{RSO}_2$  unter Bildung von Monohalogensubstituten von Monosulfonylen ersetzt, z. B.:



Das in den letzteren enthaltene Halogenatom, das zweite der Halogenatome der Ausgangsverbindungen, ist des Austausches gegen  $\text{RSO}_2$  nicht fähig. Lässt man auf das halogensubstituirte Product sulfon-

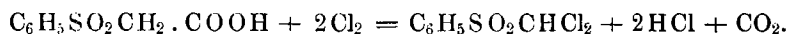
<sup>1)</sup> Sie ist darnach also nicht identisch mit der aus Bromisobornsteinsäure und alkoholischem Kali dargestellten Säure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (*diese Berichte* XXIII, Ref. 114).

saures Alkali bei hoher Temperatur unter Druck einwirken und in Gegenwart von Wasser, so entstehen, indem Wasser zerlegt und Halogen durch Wasserstoff ersetzt wird, neben verschiedenen Oxydationsproducten, andere Monosulfone, aber keine Disulfone. Aehnlich wirken auf die monohalogenirten Sulfone die ätzenden Alkalien und die Alkoholate. Das Verhalten des Methylenjodids gegen sulfinsaures Alkali ist schon früher bekannt geworden (vergl. Michaël und Palmer, *diese Berichte* XVIII, Ref. 65; Otto und Engelhardt, *diese Berichte* XXI, 652); an dieser Stelle werden einige krystallographische Bestimmungen der in Rede stehenden Körperklasse nachgetragen. Bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Aethylidenchlorid entstehen nur geringe Mengen von Aethylidenchlorphenylsulfon, vorwiegend aber Verbindungen, welche auf Nebenreactionen zurückzuführen sind, wie Phenyldisulfid und Benzoldisulfoxyd. Reactionsfähiger ist dem Aethylidenchlorid gegenüber das *p*-tolylsulfinsaure Natrium. Bei Digestion von Benzalchlorid (1 Mol.) mit benzolsulfinsaurem Natrium (2 Mol.) und Alkohol am Rückflusskühler und unter zeitweiligem Neutralisiren mit Soda bildet sich das in Aether fast nicht lösliche, in heissem Alkohol schwer, in Eisessig leicht lösliche Benzylidenchlorphenylsulfon,  $C_6H_5.CHCl.SO_2C_6H_5$ , während sich mit Aether Benzaldehyd, Benzoldisulfoxyd, Thiophenol und Phenyldisulfid extrahiren lassen. Das in analoger Weise dargestellte Benzylidenchlor-*p*-tolylsulfon krystallisirt aus Eisessig, wie jenes, in Nadeln. Diese schmelzen bei  $203^{\circ}$ . Das Verhalten der sulfinsauren Alkalien gegen trihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe, welches bereits, *diese Berichte* XXI, 1691, mitgetheilt worden ist, weicht von demjenigen gegen die zweifach substituirten Kohlenwasserstoffe nur scheinbar ab; denn auch in diesem Fall tritt nur an Stelle eines Halogenatoms das Radical  $RSO_2$ , während die beiden anderen Halogenatome durch Wasserstoff ersetzt werden. Bei der Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen auf dihalogensubstituirte Fettsäuren spalten die in einer ersten Phase der Reaction vielleicht entstehenden monohalogensubstituirten Sulfonylcarbonsäuren sofort Kohlensäure ab unter Bildung von Halogenalkylphenylsulfon, z. B.



Chlormethylphenylsulfon, welches sich ausserdem auch aus Methylenchlorid und benzolsulfinsaurem Salz darstellen lässt, hier aber aus Dichloressigsäure gewonnen wurde, krystallisirt aus Alkohol in kurzen Prismen, Schmp.  $52-53^{\circ}$ . Die Reaction wird in neutraler wässriger Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbad ausgeführt und die Ausbeute ist fast die theoretische. In analoger Weise wurden dargestellt: Chlormethyltolylsulfon, Schmp.  $84^{\circ}$ ; ferner aus  $\alpha$ -Di-

chlorpropionsaurem Natrium das oben schon erwähnte Aethylidenchlorphenylsulfon, Schmp. 52°, neben welchem sich merkwürdiger Weise in erheblicher Menge das Aethylidendiphenyldisulfon (*diese Berichte* XVIII, Ref. 66) bildet. Bei der Darstellung von Aethylidenchlor-*p*-tolylsulfon, Schmp. 84°, bildet sich nur wenig Aethylendityldisulfon. Aus  $\alpha$ -dibrompropionsaurem Natrium wurde ein Bromsubstitut nicht erhalten, sondern nur Aethylphenylsulfon. Bei der Einwirkung von benzol- bzw. toluolsulfinsaurem Natrium auf Dichloressigester bilden sich unter Zersetzung der muthmaasslich zunächst entstandenen monochlorirten Sulfonacetsäureester, Chlormethylphenylsulfon bzw. Chlormethyltolylsulfon. Trichloressigsäures Alkali tritt mit sulfinsauren Alkalien nicht in Wechselwirkung, sondern wird für sich in Carbonat und Chloroform zerlegt. Die Versuche über das Verhalten des Trichloressigesters sind noch nicht abgeschlossen. Auf eine wässerige Lösung von Phenylsulfonessigsäure wirkt Chlor bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Dichlormethylphenylsulfon, Schmp. 59°, gemäss der Gleichung:

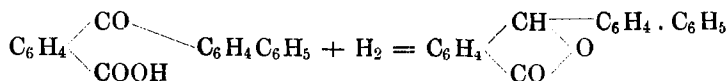


Brom wirkt schon in der Kälte unter Bildung von Monobrommethylphenylsulfon, Schmp. 46—48°, und Dibrommethylphenylsulfon. Ersteres findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen des letzteren. Beide Körper sind gut krystallisirt erhalten und die Krystalle gemessen worden. In analoger Weise wurden Dichlormethyl-*p*-tolylsulfon, Schmp. 114°, Monobrommethyl-*p*-tolylsulfon, Schmp. 90—92°, Dibrommethyl-*p*-tolylsulfon, Schmp. 116—117°, dargestellt. Verfasser nimmt an, dass die Dihalogensubstitute einer Sulfonessigsäure nicht existenzfähig sind, dass dagegen die Monobromsubstitute in der Kälte beständig sind und erst beim Erwärmen Kohlensäure abspalten. Auch in die bisher noch nicht beschriebene  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure, Schmp. 115—116°, und die gleichfalls neue  $\alpha$ -Tolylsulfonpropionsäure, Schmp. 37°, lässt sich ein Atom Chlor bzw. Brom einführen. Beim Erwärmen der wässerigen Säurelösungen tritt unter Sulfonbildung Kohlensäure aus. Endlich lassen sich auch die Ester der genannten Säuren chloriren und bromiren, die Producte spalten aber ebenfalls sehr leicht Kohlensäure ab. Bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf Phenylsulfonessigsäure entsteht zunächst das Chlorid der letzteren Säure, nachher das Dichlorsubstitut dieses Chlorids; es wurde indess im reinen Zustand nicht isolirt, da es sehr leicht in Berührung mit Wasser in Kohlensäure, Salzsäure und Dichlorphenylsulfon zerfällt. Bezüglich der Analogien zwischen Ketonensäuren und alkylsulfonirten Fettsäuren, vergl. *diese Berichte* XXI, 89 und 992.

Schotten.



beschrieben wird. Trimethylanthrachinon (loc. cit. S. 686) liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak ein bei 64° schmelzendes Trimethylanthracen,  $C_{17}H_{14}$ ; bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die Anthrachinon-(1,2,4)-tricarbonsäure (Salze, Ester). Letztere wird von Zinkstaub und Ammoniak zu Anthracentricarbonsäure reducirt. Bei der Nitrirung des 1,2,4-Trimethylanthrachinons werden je nach den Versuchsbedingungen zwei isomere Mononitrotrimethylanthrachinone und ein Dinitrotrimethylanthrachinon erhalten. Verdünnte Salpetersäure oxydirt sie zu den entsprechenden nitrirten Tricarbonsäuren. Das 1,4,2<sup>1</sup>-Trimethylanthracen und das zugehörige Anthrachinon sind bereits *diese Berichte* XIX, 408 beschrieben worden. Das durch Condensation von Dimethylketon hergestellte 1,3,3<sup>1</sup>-Trimethylanthracen, Schmp. 222°, liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig das bei 190° schmelzende 1,3,3<sup>1</sup>-Trimethylanthrachinon und bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure im Rohr die Anthrachinon-1,3,3<sup>1</sup>-tricarbonsäure. Der Versuch, Phenylanthracen durch Condensation von Phenylbenzoyl-*o*-benzoësäure herzustellen, ist nicht gelungen. Letztere Säure wurde durch Erwärmen eines Gemisches von Diphenyl, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf 90—100° in Gegenwart einer bei dieser Temperatur siedenden Fraction von Petroläther dargestellt. Aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, schmilzt sie bei 225°. In alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure oder Zinkstaub und Ammoniak behandelt, geht sie zum Theil in das Lacton der Phenylbenzhydril-*o*-benzoësäure, Schmp. 205°, über:



Daneben entsteht Phenylbenzyl-*o*-benzoësäure. Versuche, die Stellung des Carbonyls im Diphenylkern nachzuweisen, wurden nicht ausgeführt.

Schotten.

**Ueber *o*-Oxychinolin-*ana*-sulfosäure**, von A. Claus und M. Posselt (*Journ. f. pract. Chem.* 41, 32—41). Der Versuch, Oxychinolinsulfosäuren nach der Skraup'schen Methode mittelst der Amidophenolsulfosäuren herzustellen, ergab nicht das gewünschte Resultat, sondern führte nur zur Bildung von Oxychinolinen unter Abspaltung der Sulfogruppe. Beim Behandeln von Oxychinolin mit 6—8 Th. rauchender Schwefelsäure in der Kälte entsteht nur die *o*-Oxychinolin-*ana*-sulfosäure, während sich beim Erwärmen eine oder mehrere Disulfosäuren bilden. Die in Wasser schwer lösliche Monosulfosäure krystallisirt mit 1 Mol. aq; sie bildet gut krystallisirte neutrale und basische Salze; bei der Behandlung mit Jodmethyl liefert sie keinen Ester, sondern ein Betaïn, wie die Chinolin-

sulfosäuren und abweichend von den Bromchinolinsulfosäuren. Von den bekannten Oxychinolinsulfosäuren unterscheidet sie sich durch die Fähigkeit, mit Diazverbindungen Farbstoffe zu bilden. Bei langsamem Eintragen einer Eisessiglösung von 1 Mol. Brom in die wässrige Lösung der Säure oder eines ihrer Salze entsteht eine Brom-*o*-oxychinolin-*ana*-sulfosäure, während beim Eintragen von Brom als solehem in die wässrige Lösung Dibrom-*o*-oxychinolin, Schmp. 196°, entsteht. Die *ana*-Stellung der Sulfogruppe in der Oxychinolinsulfosäure wurde in der Weise festgestellt, dass mit Hilfe von Phosphorpentabromid Bromchinolinsulfonbromid und aus letzterem durch Kochen mit Wasser die bekannte *o*-Bromchinolin-*ana*-sulfosäure (*diese Berichte* XX, 3086) dargestellt wurde. Die Bromirung geschah im offenen Gefäss bei 130—140°; beim Erhitzen im Rohr auf 170° entsteht das bei 168° schmelzende *o-ana-γ*(?)-Tribromchinolin.

Schotten.

**Ueber  $\alpha$ -Bromchinolin**, von A. Claus und G. Pollitz (*Journ. f. pract. Chem.* 41, 41—48).  $\alpha$ -Bromchinolin stellt man aus Carbo-styryl dar, indem man 1 Th. des letzteren mit 3 Th. frisch bereiteten Phosphorpentabromids innig mengt und das Gemisch 3—4 Stunden unter beständigem Durchleiten von trockener Kohlensäure auf 120—130° erhitzt. Die nun folgende Destillation mit Wasserdampf unterbricht man, wenn die Oeltropfen anfangen, schon im Kühlrohr zu erstarren, da von diesem Zeitpunkt an bromreichere Producte übergehen.  $\alpha$ -Bromchinolin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Schmp. 48—49°. Mit Jodmethyl und mit Chlormethyl vereinigt es sich zu krystallinischen Verbindungen. Aus den Producten der Nitrirung wurden 3 Mononitro- $\alpha$ -bromchinoline isolirt, welche beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren, namentlich concentrirter Salzsäure, unter Bromwasserstoffbildung in Nitrocarbostyryle umgewandelt werden. Beim Eintragen des  $\alpha$ -Bromchinolins in 10 Th. einer 40 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure und nachheriges Erhitzen im Oelbad auf 120—130° entsteht vorwiegend nur eine Monosulfosäure (in Wasser und Alkohol leicht löslich, Schmp. 288—290°), welche in wässriger Lösung durch Brom in Tribromchinolin, Schmp. 247—248°, umgewandelt wird. Der Nachweis der Stellung der Sulfogruppe ist bisher nicht gelungen.

Schotten.

**Ueber Di- $\beta$ -naphtylenketonoxyd**, von A. Claus und W. Ruppel (*Journ. f. pract. Chem.* 41, 48—54). Bei der Oxydation des Aethyliden-di- $\beta$ -naphtylenoxyds,  $C_2H_4(C_{10}H_6)_2O$ , (*Lieb. Annal.* 237, 270) mit Chromsäure und Eisessig bildet sich Di- $\beta$ -naphtylenketonoxyd,  $CO(C_{10}H_6)_2O$ ; aus Eisessig silberglänzende Blättchen, Schmp. 149°, sublimirbar. Mit Phenylhydrazin scheint es keine Verbindung einzugehen; von concentrirter Salpetersäure wird es leicht in Dinitro-

dinaphtylenketonoxyd, Schmp. 268°, übergeführt; von englischer Schwefelsäure beim Erwärmen in eine Disulfosäure; von Brom, welches man zu der warmen Eisessiglösung tropfen lässt, in Dibromdinaphtylenketonoxyd,  $C_{21}H_{10}Br_2O_2$ . Bei der Reduction mit den verschiedensten Mitteln wird es immer bis zu Methylendi- $\beta$ -naphtylenoxyd,  $CH_2(C_{10}H_6)_2O$ , Schmp. 165°, reducirt; nur wenn man mit Jodwasserstoff und Phosphor im Rohr auf 180° erhitzt, werden beide Verbindungen in ein Dinaphtylmethan,  $CH_2(C_{10}H_7)_2$ , Schmp. 137°, umgewandelt, dessen Natur noch näher untersucht werden soll.

Schotten.

**Ueber die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf *p*-Dioxy-*p*-chinone**, von Fr. Kehrmann und W. Tiesler (*Journ. f. pract. Chem.* 41, 87—91). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Dioxychinon (Nietzki und Schmidt) und das von den Verfassern beschriebene Chlordderivat desselben treten die stickstoffhaltigen Gruppen nicht in Para-, sondern in Metastellung zu einander; denn das Oximderivat des Dioxychinons liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure das symmetrische Diamidoresorcin, welches durch Ueberführung in das Amidooxychinonimid identificirt wurde, bei der Oxydation mit Salpetersäure aber, wenn auch nicht ganz glatt, Styphninsäure. In derselben Weise liefert das Monochloroxamidooxychinonoxim,  $C_6HCl(NO_2)O(NHOH)OH$ , bei der Reduction Chlordiamidoresorcin, identificirt durch die Ueberführung in Chloramidooxychinonimid; bei der Oxydation mit Salpetersäure aber das Chlordinitroresorcin, Schmp. 181°, von Typke. Bei der Oximirung ist also in den vorliegenden Fällen nur ein Chinonsauerstoffatom durch  $NO_2$  ersetzt worden, gleichzeitig ist aber ein in Metastellung zu demselben befindliches Hydroxyl durch  $NH_2$  ersetzt worden.

Schotten.

**Ueber die Einwirkung des Schwefels auf Glycerin**, von C. H. Keutgen (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 1—7). Beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel tritt bei 290—300° Reaction ein und es entweicht Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Aethylen, während mit dem unzersetzten Glycerin noch Wasser, Schwefel und eine dicke, ölige Flüssigkeit überdestillirt. Aus dem Destillate liess sich neben Allylmercaptan ein fester Körper von der Zusammensetzung  $C_3H_5S_3$  isoliren. Da letzteres bei der Reduction Allylsulfid und kleine Mengen von Allylmercaptan liefert, so betrachtet der Verfasser jene Verbindung als ein Diallylhexasulfid,  $CH_2 : C : CH_2 . S . S . S . S . S . S . S . CH_2 . CH : CH_2$ , eine Auffassung, die durch das Verhalten des Körpers bei der Oxydation mit Salpetersäure eine weitere Stütze findet. Dabei wurde das Allylsulfoxyd,  $(C_3H_5)_2SO$ , in Form eines



Syrups erhalten, welcher bei 0° zu einer amorphen Masse erstarrt und in Alkohol und Wasser löslich ist. — Das Diallylhexasulfid schmilzt bei 75.5° und fängt bei 180° an sich zu verflüchtigen. Es bildet röthlich braune rhombische Prismen, ist sehr leicht löslich in Aether, wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit Quecksilberchlorid liefert die alkoholische Lösung ein Salz von der Formel  $(C_3H_5)_2S_6(HgCl_2)_2$ , mit Platinchlorid eine Verbindung  $(C_3H_5)_2S_6PtCl_4$ .

Freund.

**Notiz über Papaver Rhöas**, von O. Hesse (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 7). Mit Bezug auf eine Notiz von E. Dieterich über das Vorkommen von Morphin in Flores Rhöados bemerkt der Verfasser, dass er die Versuche in der von Dieterich beschriebenen Weise wiederholt habe. Die kleine Menge von krystallisirter Substanz, welche so gewonnen wurde, kann aber kein Morphin sein, da sie sich in verdünnter Natronlauge löste. Zu weiterer Untersuchung reichte das Material nicht aus.

Freund.

**Salpetrige Säure haltiges Quecksilbernitrat als Reagens auf aromatische Körper mit einer Gruppe OH am Benzolkern**, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 9—22). Im Eingange der Abhandlung weist der Verfasser darauf hin, dass die Rothfärbung des Phenols durch salpetrige Säure enthaltendes Quecksilbernitrat zuerst von ihm nachgewiesen worden ist, dass aber nichtsdestoweniger diese Reaction öfters mit Unrecht Anderen zugeschrieben wird. — Es werden alsdann die eingehenden Untersuchungen mitgetheilt, welche vorgenommen worden sind, um festzustellen, ob auch andere, dem Phenol verwandte Körper jene Rothfärbung liefern, und ob man sich jener Reaction zur Erkennung von Hydroxyl am Benzolkern bedienen könne. Bisher ist eine Reihe von Körpern mit einem Benzolkern geprüft worden, und zwar a) solche mit gesättigter Seitenkette, b) mit ungesättigter Seitenkette. Es hat sich dabei, wie zu erwarten, ergeben, dass die hydroxylfreien Benzolderivate die Reaction nicht, oder erst, wie die Amine, nach vorhergehender, chemischer Umsetzung in hydroxylhaltige Derivate zu liefern vermögen. Ist ferner der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Alkoholradicale ersetzt, so tritt die Rothfärbung erst später auf. Für die Benzolderivate mit einer Hydroxylgruppe am Kern glaubt Verfasser aus dem vorliegenden Untersuchungsmaterial schliessen zu können, dass die Reaction erhalten bleibt, wenn eine oder mehrere Wasserstoffatome von kohlenstoffhaltigen Radicalen ersetzt sind, dass sie aber verhindert wird, wenn die Substituenten Elemente, wie Chlor, Brom, Jod oder kohlenstofffreie Radicale sind. Die Stellung der Hydroxylgruppe in Bezug auf die Seitenkette scheint keinen Einfluss auf die Reaction zu haben.

Freund.

**Ueber das ätherische Oel der Massoyrinde**, von E. F. R. Woy (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 22—48). Das Oel der Massoyrinde, über deren botanische Herkunft nichts Sicheres bekannt ist, ist leicht flüchtig, gewürzig nach Nelken riechend, mit scharf brennendem Geschmack. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, sein spec. Gewicht ist bei  $10^{\circ} = 1.0514$ . Schwefel und Stickstoff sind in dem Oele nicht vorhanden; es reducirt alkoholische Silbernitratlösung, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid Blaufärbung und erstarrt beim Schütteln mit alkoholischer Kalilauge zu einem Krystallbrei. — Das Oel wurde der fractionirten Destillation unterworfen und die bei 10 mm Druck bis  $80^{\circ}$  übergehenden Antheile gesondert aufgefangen. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck ging die Hauptmenge jener Fraction bei  $172-173^{\circ}$  über und erwies sich als ein Terpen  $C_{10}H_{16}$ . Das spec. Gewicht desselben wurde bei  $13^{\circ}$  gleich 0.8619 gefunden, das im Wild'schen Apparate festgestellte Drehungsvermögen ist für 100 mm  $40^{\circ}20'$  rechts. Durch Zusatz von Brom zur ätherischen Lösung des Terpens wurde ein Tetrabromid,  $C_{10}H_{16}Br_4$ , vom Schmelzpunkt  $93^{\circ}$  erhalten. Die entsprechende Chlorverbindung konnte nicht im Zustande der Reinheit gewonnen werden. — Bei der Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure wurde ein Nitrosochlorid,  $C_{10}H_{16}NOCl$ , gebildet, welches bei  $97-98^{\circ}$  schmilzt. Wird in die Eisessiglösung desselben Chlorwasserstoffgas geleitet, so entsteht ein Hydrochlorid,  $C_{10}H_{16}NOCl.HCl$ , vom Schmelzpunkt  $107^{\circ}$ . — Die ätherische Lösung des Terpens liefert beim Sättigen mit Salzsäuregas das bei  $50^{\circ}$  schmelzende, schon von Wallach beschriebene Additionsproduct  $C_{10}H_{16}.2HCl$ . — Durch Abänderung der Reactionsbedingungen lässt sich ferner die Verbindung  $C_{10}H_{16}.HCl$  darstellen, welche unter einem Druck von 8 mm bei  $90^{\circ}$  siedet. Durch Schütteln des in Eisessig gelösten Terpens mit rauchender Bromwasserstoffsäure wurde das Dihydrobromid,  $C_{10}H_{16}.2HBr$ , erhalten, Schmelzpunkt  $64^{\circ}$ ; die entsprechende Jodverbindung, in derselben Weise gewonnen, schmilzt bei  $78^{\circ}$ . Durch sechsständiges Erhitzen des Terpens der Massoyrinde auf  $260-280^{\circ}$  und nachheriges Bromiren des Röhreninhalts liessen sich neben Krystallen vom Schmelzpunkt  $93^{\circ}$ , welche das Bromid des unveränderten Ausgangsmaterials vorstellen, noch solche vom Schmelzpunkt  $124^{\circ}$  erhalten. Letztere sind mit dem Dipententetrabromid Wallach's identisch. — Wie die meisten Terpene, so lässt sich auch das der Massoyrinde durch Erhitzen mit Jod in Cymol überführen. Das neue Terpen, für welches der Verfasser den Namen »Massoyen« einführt, steht in seinen Eigenschaften dem Limonen nahe, ist aber in seinem Tetrabromid und seinen Nitrosochloridverbindungen deutlich von den entsprechenden Derivaten des Limonens verschieden. — Als zweiter Bestandtheil des Rohöles wurde aus der zwischen  $90$  und  $122^{\circ}$  bei 10 mm Druck übergehenden Fraction Safrol isolirt. Bei der

Untersuchung des letzteren wurden einige neue Bromderivate aufgefunden. Durch Behandlung einer ätherischen Lösung des Safrols mit Brom entstand ein Tribromid,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_3$ , welches bei  $54^\circ$  schmilzt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letzteres in die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_2$  über, ein schwach gefärbtes Oel, das unter 18 mm Druck bei  $185$  bis  $190^\circ$  destillirte. Durch directes Bromiren von Safrol wurde ein zweites Product von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}_2$  gewonnen; dasselbe schmilzt bei  $87^\circ$  und hat wahrscheinlich die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , da es beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge sämmtliches Brom abgibt. Dem schon früher von anderen Forschern bereiteten Pentabromide schreibt der Verfasser auf Grund seiner Versuche die Formel  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_5$  zu. — Als dritter Bestandtheil des Massoyrindenöles wurde das Eugenol aufgefunden, welches die Hauptmenge des Oeles, bis zu 80 pCt., ausmacht, während von dem Terpen etwa 6 pCt. vorhanden sind. Aus dem Benzoylengenol wurde durch Bromiren schliesslich noch das Dibromid,  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{cases} \text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{cases}$ , hergestellt, welches bei  $97^\circ$  schmilzt.

Freund.

**Ueber Berberisalkaloide.** [Dritte Mittheilung.] — **Hydrastin** — von Ernst Schmidt und W. Kerstein (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 49—73; vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 841). a. Salze des Hydrastins. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Hydrastin wurde das Chlorhydrat des letzteren als ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver erhalten. In ähnlicher Weise wurde das Bromid, Jodid und Sulfat erhalten. — b. Ueber die Beziehungen des Hydrastins zum Narkotin. Bei der Oxydation des Narkotins mit Chromsäure wurde Opiansäure und Cotarnin erhalten; bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstand Hemipinsäure. Eine nochmalige Vergleichung der Eigenschaften der aus Narkotin, Hydrastin und Berberin hergestellten Hemipinsäuren hat die Identität derselben dargethan. — Während Narkotin, wie Hesse gezeigt hat, durch Wasser und verdünnte Schwefelsäure in Opiansäure und Hydrocotarnin gespalten wird, liess sich jene Reaction beim Hydrastin nicht durchführen. Dagegen liefern beide Alkaloide bei directer Destillation im Wasserstoffstrom Mekonin und Trimethylamin. Bei der Behandlung des Hydrastins mit Acetylchlorid entsteht ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper (Schmelzpunkt  $198^\circ$ ), der die Zusammensetzung eines Acetylhydrastins,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NO}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  besitzt, und schwach saure Eigenschaften hat. Narkotin ist nicht im Stande, eine analoge Verbindung zu bilden. — Beim Kochen des Hydrastins mit Alkohol und Jod erhielten die Ver-

fasser rothbraune Nadeln, die alsbald mit heissem Wasser übergossen und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt wurden. Aus dem Filtrat schieden sich Krystalle von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{10}NO_2J$  aus. Im ursprünglichen Reactionsproduct wurde ferner das Vorhandensein von Opiansäure nachgewiesen. Das Hydrastin spaltet sich unter dem Einfluss des Jods demnach in ähnlicher Weise wie Roser es für das Narkotin nachgewiesen hat. Die neue Verbindung, welcher der Name Hydrastoninjodid beigelegt wird, geht bei der Digestion mit Chlorsilber in die Verbindung  $C_{11}H_{10}NO_2Cl + H_2O$  über, deren Lösung mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid schöne Doppelsalze bildet. Durch feuchtes Silberoxyd lässt sich das Hydrastoninjodid in eine Ammoniumbase verwandeln, die sich insofern von dem entsprechenden Tarkoninmethylhydroxyd unterscheidet, als ihre wässrige Lösung weder beim Kochen für sich noch bei Anwesenheit von Baryumhydrat Formaldehyd abspaltet. c. Aethylhydrastin. Durch Behandlung einer wässrigen Lösung von Hydrastinäthyljodid mit Kalilauge entsteht eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt  $127^{\circ}$ , das Aethylhydrastin von der Formel  $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6$ , dessen Platin- und Golddoppelsalz analysirt wurde. — Wie in einer Anmerkung von E. Schmidt mitgetheilt wird, liefert das analoge Methylhydrastin ein Jodmethyladditionsproduct, welches durch Kalilauge in Trimethylamin und einen stickstofffreien Körper gespalten wird (vergl. *diese Berichte* XXIII, 408). d. Phytosterin der Hydrastiswurzel. — Aus dem Fluidextract scheidet sich beim Stehen ein Bodensatz ab, aus welchem sich das Phytosterin in Form von bei  $133^{\circ}$  schmelzenden Blättchen isoliren lässt. Die Analyse führte zur Formel  $C_{26}H_{44}O + H_2O$ .

Freund.

**Ueber einige Verbindungen des Pyridins mit Quecksilbersalzen**, von A. Groos (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 73—78). Im Anschluss an die Arbeit von Lang (vergl. *diese Berichte* XXI, 1578) sind einige durch Einwirkung von Pyridin auf Quecksilbersalze entstehende Verbindungen untersucht worden. Das Quecksilberjodidpyridin,  $HgJ_2 \cdot 2C_5H_5N$ , bildet weisse Nadeln vom Schmp.  $97^{\circ}$ , die sich beim Kochen mit Wasser in die Componenten spalten; durch Säuren wird der Verbindung das Pyridin entzogen, Natronlauge scheidet Quecksilberoxyd aus. Das Quecksilberbromidpyridin,  $HgBr_2 \cdot 2C_5H_5N$ , schmilzt bei  $127.5^{\circ}$ . Beide Verbindungen dissociiren beim Vergasen.

Freund.

**Ueber das ätherische Oel von Daucus Carota**, von M. Landsberg (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 85—96). Das Oel, welches durch Destillation der Früchte von Daucus Carota mit gespanntem Wasserdampf dargestellt worden war, hat bei  $20^{\circ}$  das spec. Gew. 0.8829 und ist optisch activ. Durch wiederholte Fractionirung der zwischen

155 und 200° siedenden Theile wurde schliesslich ein bei 159—161° kochendes Liquidum gewonnen, welches der Analyse und Dampfdichtebestimmung zufolge die Formel  $C_{10}H_{16}$  besitzt. Das spec. Gewicht dieses Terpens ist bei 20° 0.8525. Das mit Hilfe des Wild'schen Apparates festgestellte Drehungsvermögen ist + 32.3 für 100 mm. — Durch Behandlung des Körpers mit Brom wurde ein flüssiges Dibromid,  $C_{10}H_{16}Br_2$  erhalten, welches beim Kochen mit Kaliumcyanid in Cymol übergang. Nach dem Erhitzen des Terpens auf 280° siedete etwa die Hälfte der Flüssigkeit bei 178—182°, während der Rest bei einer Temperatur von 300° noch nicht übergang. Der niedriger siedende Theil lieferte ein bei 123—125° schmelzendes Tetrabromid, welches mit dem Tetrabromid von Wallach's invertirtem Pinen identisch ist. Aus dem bei 300° noch nicht siedenden, dickflüssigen Destillationsrückstand wurde ein Dibromid,  $C_{10}H_{16}Br_2$  gewonnen. — Das im Oel von *Daucus Carota* vorhandene Terpen zeigt seinen Reactionen nach somit grosse Aehnlichkeit mit dem als Pinen bezeichneten Kohlenwasserstoff. — Aus den höher siedenden Antheilen des Rohöles liess sich eine Substanz gewinnen, deren Analysen auf die Formel  $C_{10}H_{18}O$  deuten und welche in ihrem Verhalten gewisse Aehnlichkeit mit Wallach's Cineol zeigt.

Freund.

**Ueber Papaveraceenalkaloide.** [Zweite Mittheilung.] Die Alkaloide der Wurzeln von *Stylophoron diphylloides*, von E. Schmidt und Friedrich Selle (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 96—109). Grob gepulverte *Stylophoron*wurzel wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, die Auszüge bis auf den vierten Theil des Volumens eingedampft, mit Alkohol versetzt und filtrirt. — Aus dem Filtrat wurde alsdann der Alkohol abdestillirt, wobei sich Harze ausschieden, welche entfernt wurden. Das Filtrat gab mit Ammoniak eine Fällung, die man zur Reinigung nochmals in der geschilderten Weise behandelte. Die so erhaltene Substanz wurde durch Ausziehen mit Aether von einigen Verunreinigungen befreit, dann in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit rauchender Salzsäure versetzt. Es schied sich dabei das Chlorhydrat einer Base aus, welche aus chloroformhaltigem Alkohol krystallisirte und nach mehrfacher Reinigung in Form wasserheller, glasglänzender Krystalle gewonnen wurde, die nach dem Trocknen bei 135° schmolzen. Wie im Schmelzpunkt stimmt das isolirte Alkaloid auch in der Zusammensetzung mit dem Chelidonin  $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$  überein. Durch Analyse des Gold- und Platindoppelsalzes und des Chlorids und Nitrats wurden die bei der Verbrennung der freien Base erhaltenen Zahlen bestätigt. Die krystallographische Untersuchung erbrachte eine weitere Bestätigung der Identität des aus der *Stylophoron*wurzel isolirten Stylophorins mit dem Chelidonin. Eine Bestimmung nach Zeisel ergab die Abwesenheit von Methoxygruppen.

— Ausser dem Chelidonium wurden noch einige bei 193—195° schmelzende Krystalle gewonnen, die vorläufig nicht mehr untersucht werden konnten.

Freund.

**Beiträge zur Kenntniss des Aloïns der Barbados-, Curaçao- und Natal-Aloë, von Eme. Groenewold** (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 115—139). I. Aloïn aus Barbadosaloë. Eine Reihe von Analysen führt den Verfasser zu dem Schluss, dass das Aloïn aus Barbadosaloë, für welches früher die Formel  $C_{16}H_{18}O_7$  aufgestellt worden ist, die Zusammensetzung  $C_{16}H_{16}O_7$  besitzt, womit auch die bei Verbrennung des Tribromaloïns vom Schmelzpunkt 191° erhaltenen Zahlen übereinstimmen. Bei der Behandlung des Aloïns mit Essigsäureanhydrid gewann der Verfasser zwei krystallisirte Körper, von denen der eine, bei 140—141° schmelzend, ein Hexaacetylderivat,  $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_6O_7$ , der andere, vom Schmelzpunkt 92°, eine Triacetylverbindung,  $C_{16}H_{13}(C_2H_3O)_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$  sein soll. — II. Aloïn aus Curaçaoaloë. Dasselbe erwies sich in jeder Beziehung mit dem aus Barbadosaloë gewonnenen identisch. — III. Aloïn aus Natalaloë. Zur Darstellung wurde die fein gepulverte Aloë in die sechsfache Menge kochenden Wassers eingetragen, wobei sich das Harz löst, während das Aloïn zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es rein gewonnen, Schmp. 210°. — Aus den vom Verfasser bei der Analyse gefundenen Zahlen leitet sich die Formel  $C_{24}H_{26}O_{10} + 1H_2O$  ab. Das schon von Tilden aufgefundene Acetylderivat vom Schmelzpunkt 250—255° scheint eine Pentaacetylverbindung zu sein. — Während das Barbadosaloïn, nach Zeisel's Methode untersucht, keine Methoxylgruppe enthält, ist eine solche im Natalaloïn vorhanden.

Freund.

**Ueber die Bestandtheile der Scopolia atropoides, von C. Siebert** (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 139—145). Nachdem in der Wurzel von Scopolia japonica und auch in Scopolia Hladnikiana die Gegenwart von Hyoscyamin constatirt worden war, ist es dem Verfasser nunmehr gelungen, in der bei uns einheimischen Scopolia atropoides das Vorhandensein jenes Alkaloids nachzuweisen. Isolirt wurde dasselbe in Form des bei 159—160° schmelzenden Goldsalzes. Daneben wurden noch kleine Mengen von Atropin- und Hyoscingoldchlorid erhalten. Der von den Alkaloiden befreite Scopoliaextract wurde in verdünnter Schwefelsäure einige Stunden gekocht und dann mit Aether behandelt. Es liess sich auf diese Weise eine kleine Menge eines bei 198° schmelzenden Körpers gewinnen, der sich in jeder Beziehung mit dem Scopoletin identisch erwies. Endlich wurde noch das Vorhandensein von Betaïn und Cholin in dem Extracte constatirt.

Freund.

**Ueber die chemischen Bestandtheile von Scopolia Carniola**, von W. R. Dunstan und A. E. Chaston (*Pharm. Journ. Trans.* 1889, 461). Die Wurzeln von Scopolia Carniola wurden auf mydriatisch wirkende Alkaloide verarbeitet, und zwar unter Vermeidung erhöhter Temperatur und ohne Alkalien in Anwendung zu bringen, um jeder Verwandlung des Hyoscyamins in seine Isomeren vorzubeugen. In der That wurde auf diese Weise nur Hyoscyamin in beträchtlicher Menge aufgefunden, nur eine kleine Quantität eines bei  $194^{\circ}$  schmelzenden Golddoppelsalzes könnte etwas Hyoscin enthalten haben. — Aus den Fett und Harz enthaltenden Rückständen wurde mit Petroläther das erstere extrahirt. Der Verdampfungsrückstand gab nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali und Verjagen des Alkohols an Aether einen Körper ab, der nach der Reinigung bei  $137.5^{\circ}$  schmolz, die Formel  $C_{26}H_{44}O$  besitzt, ein bei  $145.5^{\circ}$  schmelzendes Benzoylderivat bildet und dem Phytosterin somit in seinen Eigenschaften gleicht. — Dieselbe Verbindung wurde in Atropa Belladonna von den Verfassern nachgewiesen. — Die Reinigung der aus dem Fett von Scopolia Carniola bereiteten, krystallinischen Fettsäure gelang nicht völlig. Doch scheint dieselbe Arachinsäure zu sein. — Ferner wurde in dem Extract noch das Vorhandensein eines, Fehling'sche Lösung reducirenden Zuckers nachgewiesen. Auch das durch die Fluorescenz seiner Lösung ausgezeichnete Scopoletin ist wahrscheinlich in der Pflanze enthalten.

Freund.

**Notiz über die Bestandtheile von Anisodus luridus**, von C. Siebert (*Arch. d. Pharm.* 1890, 228, 145—146). Das zur Untersuchung gelangende Material bestand theils aus frischem, mit Blüten versehenem Kraut, theils aus der schon verwelkten, nach der Samenreife und dem Entfernen der Samen gesammelten Pflanze. — Während sich aus der frischen Pflanze eine nicht unbeträchtliche Menge von Hyoscin isoliren liess, war dieses in der älteren Pflanze bei gleicher Behandlungsweise nicht aufzufinden; dagegen wurde in letzterer ein geringer Gehalt an Atropin constatirt.

Freund.

**Narceïn und seine Salze**, von D. B. Dott (*Pharm. Journ. Trans.* 1889, 335). Verfasser bespricht die Resultate, zu welchen kürzlich Merck bei der Untersuchung des Narceïns gelangt ist (vergl. *diese Berichte* XXII, 505 c).

**Das Verhalten des Weinsäureäthyläthers gegen Natrium- und Kaliumäthylat**, von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* VIII, 361—385; vergl. *diese Berichte* XXII, 295 c). Während es bisher nicht gelungen war, die Mono- und Dinatriumverbindung des Aethyltartrats,  $C_2H_5 \cdot OCO \cdot CHONa \cdot CHOH \cdot COOC_2H_5$ , resp.  $C_2H_5 \cdot OCO \cdot CHONa \cdot CHONa \cdot COOC_2H_5$ , herzustellen, weil man dem schädlichen Einflusse

der Gegenwart von Wasser nicht genügend Rechnung getragen hat, ist es dem Verfasser jetzt geglückt, diese Substanzen, ebenso wie die entsprechenden Kaliumverbindungen zu bereiten. Zu diesem Zwecke werden moleculare Mengen von Natrium und Weinsäureäther in absolut alkoholischer Lösung zusammengebracht. Dass die Bildung der erwarteten Substanzen sich in der That vollzieht, wurde auf quantitativem Wege ermittelt, indem der vorhandene Alkohol im Vacuum entfernt wurde. Der verbleibende Rückstand zeigte ein mit der Rechnung genügend übereinstimmendes Gewicht. Ebenso ergaben die Verbrennungen Zahlen, welche den für die Mono- resp. Dinatriumverbindung geforderten nahe kamen. Die neuen Substanzen sind amorph, etwas gelb gefärbt und leicht zerfliesslich. Durch Wasser werden sie schnell unter Abscheidung von Krystallen zersetzt, die bei Anwendung der Monoverbindung aus äthylweinsäurem Natrium, bei der Diverbindung aus Natriumtartrat bestehen. — Durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf die neuen Substanzen liessen sich keine charakterisirten Verbindungen gewinnen. — Schliesslich wird darauf hingewiesen, dass man in dem Aethylchlorid oftmals ein Mittel hat, um zu prüfen, ob Natriumäthylat mit einer anderen Substanz zusammengebracht den Ersatz von Wasserstoff in derselben gegen Natrium herbeigeführt hat oder nicht. Chloräthyl reagirt nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem unzersetzten Natriumäthylat unter Abscheidung von Natriumchlorid, während viele Natriumverbindungen unter gleichen Bedingungen nicht zersetzt werden.

Freund.

Zur Kenntniss des Orthoameisensäureäthers, von T. Hullemann (*Rec. trav. chim.* VIII, 386—390). Um die von Basset aufgestellte Gleichung:  $2\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{CO} + \text{HCOONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  zu prüfen, hat der Verfasser Natriumäthylat in alkoholischer Lösung, trockenes Natriumäthylat und metallisches Natrium auf reinen Orthoameisensäureäther einwirken lassen. Es liess sich aber in keinem dieser Versuche, selbst bei erheblicher Steigerung der Temperatur, die Bildung von Kohlenoxyd oder Aethyläther nachweisen. Dagegen entstand Kohlenoxyd in reichlicher Menge, wenn der angewandte Orthoameisensäureäther mit chlorhaltigen Nebenproducten, wie  $\text{CHCl}(\text{OCH}_5)_2$  verunreinigt war. Ferner wurde das Verhalten des Orthoameisensäureäthers gegen Salpetersäure, welches schon von Arnold untersucht worden ist, nochmals einer Prüfung unterzogen. In dem Reactionsproducte fand sich ausser Salpetersäureäthyläther und Ameisensäure eine kleine Menge einer Flüssigkeit, die wahrscheinlich gewöhnlicher Ameisensäureäther war.

Freund.