

Die Terminologie der Hydrolyse, vorzugsweise der durch »Fermente« herbeigeführten, von H. Armstrong (*Chem. Soc.* 1890, I. 528—531). Verfasser will die durch sog. unorganische Fermente oder Enzyme hervorgerufenen Zersetzungsprozesse, wie die Umwandlung von Stärke und Rohrzucker in Dextrose, von Fett in Glycerin und Fettsäure, also alle die Prozesse, bei welchen die Elemente des Wassers aufgenommen werden, als Hydrolysen bezeichnet haben, die Agentien als Hydrolysten und die der Hydrolyse verfallenden Substanzen als Hydrolyten. Demgemäss wären die Bezeichnungen amylolytisches und proteolytisches Ferment in Amylolyst, bezw. Proteolyt umzuändern. Für die eine Gerinnung hervorrufenden Fermente, z. B. Lab, schlägt der Verfasser die Bezeichnung thrombogene Enzyme oder Thrombogene vor.

Schotten.

Organische Chemie.

Ueber die specifischen Gewichte der Auflösungen des Rohrzuckers in Wasser bei $+15^{\circ}$ C., das Gewicht eines gleich grossen Volumen Wassers bei $+15^{\circ} = 1.00000$ gesetzt, von C. Scheibler (*Neue Ztschr. f. Rübenzucker-Industrie* 25, 37—45). Da von der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission in Berlin in ihrer Denkschrift über die »Grundzüge einer geordneten Gestaltung der Araeometrie eine Normaltemperatur von $+15^{\circ}$ C. (statt der bisher üblichen von 15° R. = 17.5° C.) in Aussicht genommen worden ist, so hat Verfasser eine Tabelle für 15° C. berechnet, welche an Stelle der Brix'schen zu benutzen sein würde. Die aufgeführten specifischen Gewichte sind nach der Formel $g = 1 + 0.003884496 x + 0.00001393992 x^2 + 0.0000000338056 x^3$ berechnet, welche aus den Gerlach'schen Versuchen (Verhdlg. Ver. Bef. Gewfl. Preussen (1863), 42, 202; *Dingl. Journ.* 172, 31) nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet ist, und in welcher x den procentischen Zucker-gehalt der Lösung bedeutet. Die Tabelle, welche die Concentrationen von 0—100 pCt. in Zehntelprocenten steigend umfasst, wird im Folgenden gekürzt wiedergegeben, nämlich nach vollen Procenten fortschreitend und nur bis 75 pCt., weil darüber hinaus der Zucker nicht mehr bei 15° C. löslich ist.

Specifiche Gewichte der Rohrzuckerlösungen bei + 15° C.

Procente Zucker	Specifiches Gewicht	Procente Zucker	Specifiches Gewicht	Procente Zucker	Specifiches Gewicht
0	1.00000	26	1.11101	51	1.23885
1	1.00390	27	1.11571	52	1.24444
2	1.00783	28	1.12044	53	1.25007
3	1.01173	29	1.12520	54	1.25574
4	1.01576	30	1.12999	55	1.26144
5	1.01978	31	1.13482	56	1.26718
6	1.02382	32	1.13969	57	1.27297
7	1.02789	33	1.14458	58	1.27879
8	1.03199	34	1.14952	59	1.28465
9	1.03611	35	1.15448	60	1.29056
10	1.04027	36	1.15949	61	1.29650
11	1.04446	37	1.16452	62	1.30248
12	1.04868	38	1.16960	63	1.30850
13	1.05293	39	1.17470	64	1.31457
14	1.05721	40	1.17985	65	1.32067
15	1.06152	41	1.18503	66	1.32682
16	1.06586	42	1.19024	67	1.33301
17	1.07023	43	1.19550	68	1.33923
18	1.07464	44	1.20079	69	1.34550
19	1.07907	45	1.20611	70	1.35182
20	1.08354	46	1.21147	71	1.35817
21	1.08804	47	1.21687	72	1.36457
22	1.09257	48	1.22231	73	1.37101
23	1.09713	49	1.22779	74	1.37749
24	1.10173	50	1.23330	75	1.38401
25	1.10635				

Gabriel.

Eine neue Anwendung der Reactionen von Molisch, von G. Colasanti (*Gazz. chim.* 299 — 305). Giesst man in eine sehr verdünnte Lösung eines Rhodanats einige Tropfen einer 20 procentigen alkoholischen α -Naphthollösung und setzt zu dem Gemenge vorsichtig, ohne umzuschütteln, das doppelte Volumen concentrirter Schwefelsäure, so erhält man an der Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten einen smaragdgrünen Ring; nach dem Umschütteln färbt sich die Flüssigkeit dauernd prächtig violett. Beim Abkühlen erscheinen sehr dünne aus einzelnen Lamellen bestehende Krystalle, anscheinend Sulfurirungsproducte des α -Naphthols. Dieselbe Färbung, welche die Rhodanate geben, erhält man auch mit freier Rhodanwasserstoffsäure. Dieselbe findet sich nach den Untersuchungen von Gscheidlen

(Pflüger's *Archiv* XIV, 401) sowie vom Verf. (*diese Berichte* XXII, Ref. 239) im menschlichen Harn. Es könnte demnach die Thatsache, dass normaler Harn in erheblichem Maasse die Molisch'schen Reactionen (Violett- resp. Rothfärbung mit Schwefelsäure und α -Naphthol- resp. Thymol (*diese Berichte* XIX, Ref. 746) giebt, wenigstens zum Theil auf die Anwesenheit der Sulfoeyansäure zurückzuführen sein; zum Theil insofern, als die zweite Molisch'sche Reaction mit Thymol und Schwefelsäure bei der Sulfoeyansäure versagt. Als ein Beweis für die Ansicht des Verfassers dürfte es gelten, dass L. Mayer (*Inaug. Dissert.* Erlangen 1887) fand, dass auch das Destillat normalen Harns die Molisch'schen Reactionen giebt.

Foerster.

Eine weitere Reaction der Sulfoeyansäure, von G. Colasanti (*Gazz. chim.* XX, 306—308). Schon häufiger (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 186) ist eine verdünnte mit Essigsäure oder Ameisensäure mit Alkali versetzte Goldlösung als scharfes Reagenz auf reducirende Substanzen angewendet worden. Eine im Verhältniss 1 : 1000 oder auch 1 : 10000 verdünnte Goldlösung, die mit etwas gesättigter Sodalösung versetzt ist, giebt mit einer nicht zu stark verdünnten Rhodanlösung schon in der Kälte alsbald eine schöne Violettfärbung von reducirtem Golde, andernfalls genügt kurzes Erwärmen, um die Reaction einzuleiten. Mit dieser Reaction lässt sich die Sulfoeyanwasserstoffsäure im Harn nicht nachweisen; man erhält alsdann nur eine röthliche Färbung.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von *p*-Toluidin und von Anilin auf Phloroglucin, von G. Minunni (*Gazz. chim.* XX, 319—356). Ein Theil der vorliegenden Arbeit ist bereits, *diese Berichte* XXI, 1984, vom Verfasser mitgetheilt. Es ist dem Folgendes hinzuzufügen: Das Trinitroso-*p*-tolyltriamidobenzol $C_6H_3(N \cdot NO \cdot C_7H_7)_3$ erhält man, wenn man zu der benzolischen Lösung des *p*-Tolyltriamidobenzols Eisessig und die berechnete Menge Natriumnitrit setzt. Nach 12 Stunden destillirt man das Benzol ab, zieht die rückständige Masse mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol. Man erhält lange, sehr feine, braune Nadeln vom Schmp. 233—234°. Der Körper ist in siedendem Alkohol und Benzol sehr schwer löslich; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich bei gewöhnlicher Temperatur mit schwarzgrüner Farbe. — Erhitzt man 1 Mol. Phloroglucin mit 2 Mol. *p*-Toluidin 6 Stunden im Rohr auf 140—150°, so erhält man in euer Ausbeute von 40 pCt. der Theorie das Di-*p*-tolylidamidooxybenzol $C_6H_3 \cdot OH(NH C_7H_7)_2$. Der Röhreninhalt wird durch Destillation mit Wasserdampf vom überschüssigen *p*-Toluidin befreit und der Rückstand in Aether gelöst. Aus dieser Lösung werden durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin zunächst harzige Massen, schliesslich

der Körper selbst in grauen, feinen Nadeln gefällt. Löst man 3 g des Körpers in 200 ccm Aether, fügt 400 ccm Ligroin hinzu und lässt freiwillig verdunsten, so erhält man rein weisse Krystalle, die sich am Lichte aber rasch grau und schliesslich braun färben. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr wenig in Wasser und concentrirter Salzsäure, leichter in Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos auf, durch KNO_2 wird die Lösung röthlich gefärbt. Schmp. 120—121°. Aendert man bei der Darstellung des Körpers das Mengenverhältniss des Phloroglucins und *p*-Toluidins zu Gunsten des ersteren, so erfolgt doch stets die Bildung eines diamidirten, nie die eines monamidirten Körpers. Ein sehr zersetzliches Chlorhydrat der Base erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base. Das Platinsalz, aus stark salzsaurer Lösung der Base gefällt, bildet bronzefarbene Täfelchen, die in Aether nicht, in Alkohol wenig löslich sind, durch warmes Wasser sich zersetzen und bei 260° in ein braunes, amorphes Pulver übergehen. Der Analyse nach kommt ihm die Formel zu: $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}(\text{NH C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{Pt Cl}_4$. Erwärmt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so löst sie sich, und wenn man das Reactionproduct mit dem doppelten Volumen Alkohol verdünnt, in Wasser giesst und den Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser krystallisirt, so erhält man mikroskopische, weisse Prismen des Diacetyldi-*p*-tolyldiamidooxybenzols, (Schmp. 128—129°), welche in Alkohol und Benzol leicht, in Aether nur spurenweise löslich sind. Der Körper löst sich in Alkalien, leichter in concentrirten Säuren. Das Tribenzoyldi-*p*-tolyldiamidooxybenzol erhält man, wenn man das Product der Reaction zwischen der betreffenden Base und Benzoylchlorid mit Aether fällt und den Rückstand aus Alkohol krystallisirt, als ein farbloses Pulver vom Schmp. 262—264°. Aus der Analyse lässt sich nicht mit Sicherheit auf die Anzahl der in dem Körper vorhandenen Benzoylgruppen schliessen; Verfasser glaubt aber aus dem Umstande, dass der Körper in Alkalien vollkommen unlöslich ist, auf die vollkommene Benzoylirung der Base schliessen zu sollen. Dinitrosodi-*p*-tolyldiamidooxybenzol bildet einen braunen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Körper, der in Aether nicht, in Alkohol und Benzol nur sehr wenig löslich ist. Er schwärzt sich, ohne zu schmelzen, bei 23°.

Trinitrosophenyltriamidobenzol, ähnlich der analogen Tolylverbindung erhalten, bildet braune Nadeln vom Schmp. 264—265°, die auch in der Wärme in Alkohol und Benzol nur wenig löslich sind. Diphenyldiamidooxybenzol wird aus dem rohen Reactionproduct von Phloroglucin und Anilin (6 Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzt) rein erhalten, indem man dasselbe in Alkohol löst, die Lösung in Wasser giesst und nach Wiederholung dieses Processes die aus-

geschiedene Substanz aus einem Gemenge von Aether und Ligroin krystallisirt. Der Körper bildet weisse, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 94—95°, ist viel beständiger, als die entsprechende Tolyilverbindung und löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Aether, nur wenig in concentrirten Säuren und siedenden Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht, ein Ueberschuss davon rothbraun. Durch gasförmige Substanzen wird aus der benzolischen Lösung der Base das amorphe gelbe, zweisäurige Chlorhydrat gefällt. Das Platinsalz, $C_6H_5 \cdot OH(NHC_6H_5)_2PtCl_4$, bildet braungelbe Tafeln, welche in Aether unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind, durch kaltes Wasser nicht zersetzt werden und sich bei 230° schwärzen. Diacetyldiphenyldiamidooxybenzol wird rein erhalten, indem man das bei der Acetylirung der oben genannten Base erhaltene Rohproduct in Alkohol löst, die Lösung in Wasser giesst, mit Soda neutralisirt und den ausgeschiedenen Körper in Aether löst. Durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin scheidet man zunächst grössere Mengen von harzigen Verunreinigungen ab, und schliesslich lässt man den Körper selbst durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels auskrystallisiren. Er stellt ein weisses mikrokrySTALLINISCHES Pulver vom Schmp. 149 bis 150° dar, das in Alkohol in der Kälte sich nur spärlich löst, leicht aber in der Siedehitze. Beim Erwärmen löst es sich in Alkalien, in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Benzoylirung des Diphenyldiamidooxybenzols bedient man sich zweckmässig des Benzoesäureanhydrids. Das Reactionsproduct wird mit Aether behandelt, der Rückstand, aus Alkohol krystallisirt, liefert prächtige, canariengelbe, bei 184—185° schmelzende Nadeln des Dibenzoyldiphenyldiamidooxybenzols, wie aus dem Umstande gefolgert wird, dass der Körper in siedenden Alkalien löslich ist. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sich der Körper bei gewöhnlicher Temperatur nur spärlich, bei Siedehitze reichlich auf. Dinitrosodiphenyldiamidooxybenzol reinigt man durch Auskochen mit Alkohol von harzigen Beimengungen und erhält es so als ein röthliches Pulver, das nur aus siedendem Eisessig krystallisirt werden kann. Bei 250° schwärzt sich der Körper ohne zu schmelzen.

Die vorliegenden Versuche zeigen, dass die durch Einwirkung von *p*-Toluidin und von Anilin auf Phloroglucin erhaltenen Basen secundärer Natur sind, dass sie also von der Phenolform, nicht von der Ketonform des Phloroglucins abzuleiten sind.

Foerster.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenole (IV. Mittheilung), von G. Tassinari (*Gazz. chim.* XX, 362—367). Thionylchlorid wirkt auf Phenole nicht, wie erwartet, nach der einfachen

Reaction: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{SOCl}_2 = \text{SO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$, sondern in complexer Reaction entstehen neben harzigen, Chlor und Schwefel enthaltenden Körpern Dioxythiobenzole und noch näher zu untersuchende hochschmelzende Substanzen. Je nach der Art der reagierenden Phenole ist das Verhältniss der beiden letzten Reactionsproducte verschieden. Bei der Reaction entwickeln sich Salzsäure und schweflige Säure. Verfasser theilt ferner die von G. R. Negri ausgeführten Krystallmessungen am Dioxythiobenzol und am Oxysulfobenzid mit (vergl. *diese Berichte* XX, Ref. 323 und XXII, Ref. 330). Dieselben ergaben für das Dioxythiobenzol: Krystallsystem monoklin, $a : b : c = 0.41564 : 1 : 0.26415$; $\beta = 86^\circ 48'$. Für das Oxysulfobenzid fand sich: Krystallsystem trimetrisch, $a : b : c = 0.78133 : 1 : 0.415668$. Gleichzeitig bestätigten diese Messungen die Identität des durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Phenol erhaltenen Dioxythiobenzols mit dem aus dem Thioanilin entstehenden (vergl. *diese Berichte* XXII, 821).

Foerster.

Ueber zwei neue Salpetersäureäther von Butylalkoholen von G. Bertonì (*Gazz. chim.* XX, 372—376). Von den Salpetersäureäthern des Butylalkohols ist bisher nur derjenige bekannt, welcher sich vom Isobutylalkohol ableitet. Normalbutylnitrat wird erhalten, indem man 10 ccm Normalbutylalkohol in 30 ccm eines durch eine Kältemischung gekühlten Gemenges von 2 Vol. Schwefelsäure (spec. Gew. 1.84) und 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) tropfen lässt, die Reactionsproducte sammelt, wäscht, über Calciumnitrat trocknet und destillirt. Man erhält so den gesuchten Aether mit allen an den Repräsentanten dieser Körperklasse bekannten Eigenschaften. Sdp. 136° , spec. Gew. bei $0^\circ = 1.048$. Pseudobutylnitrat, nur schwer zu erhalten; am besten gewinnt man den Körper, wenn man, stets mit kleinen Quantitäten arbeitend, ähnlich wie beim Normalbutylnitrat verfährt. Sdp. 124° , spec. Gew. 1.0382.

Foerster.

Ueber Berberisalkaloide (IV. Mittheilung) von Ernst Schmidt. **Ueber Alkyl-Hydrastine und deren Derivate** von Friedrich Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 228, 221—257; vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 204). Aus dem Hydrastinmethyljodid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6 \cdot \text{CH}_3\text{J}$, dessen Schmp. Verfasser bei 202 — 205° beobachtete (208° Freund und Will), wurde mittelst Chlorsilbers das Chlorid bereitet, welches jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Das Golddoppelsalz, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$, bildet gelbrothe, bei 183 — 184° schmelzende Nadeln, das amorphe Platinsalz, $(\text{C}_{21}\text{H}_{21} \cdot \text{NO}_6 \cdot \text{CH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ schmilzt bei 204 — 205° . — Durch Digestion einer wässrigen Lösung des Methyljodids mit Silberoxyd und vorsichtiges Verdunsten des Filtrats wurden farblose Krystalle vom Schmp. 214 — 215° gewonnen, das Hydrastinmethylammoniumhydroxyd, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, welches durch Trocknen

bei 100° oder beim Lösen in kochendem Wasser in das später zu erwähnende Methylhydrastinhydrat übergeht. I. Fügt man zu einer heissen Lösung des Methyljodids die äquivalente Menge Normalalkalilauge hinzu, so scheidet sich ein gelbes, bald erstarrendes Oel, das Methylhydrastin, $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$, ab, welches aus Alkohol oder Essigäther krystallisirt, bei 156—157° schmilzt. Das amorphe Platindoppelsalz, $[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \cdot HCl]_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$ hat den Schmp. 199—200°, die Goldverbindung, $[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \cdot HCl]_2AuCl_3$, bildet braunrothe, bei 205—206° schmelzende Nadeln. Von den Salzen hat der Verfasser das saure und das neutrale Sulfat, das Chlorhydrat, $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \cdot HCl + H_2O$, vom Schmp. 233—234°, sowie das bei 230° schmelzende Nitrat, $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \cdot HNO_3$, analysirt, welche alle durch eine gelbe Farbe, sowie durch die Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichnet sind. Das Methylhydrastin vereinigt sich beim Erhitzen mit Jodmethyl unter Druck zum Methylhydrastinmethyljodid, $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \cdot CH_3J$, welches aus Alkohol krystallisirt und bei 250—251° schmilzt. — Bei der Oxydation des Methylhydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure wurde nur das Auftreten von Hemipinsäure beobachtet. Letztere trat auch bei der Behandlung des Methylhydrastins mit verdünnter Salpetersäure neben Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak auf. Dagegen konnte das Methylhydrastinin unter den Reactionsproducten nicht aufgefunden werden. — Das vorher erwähnte Methylhydrastinmethyljodid wurde mit feuchtem Silberoxyd in das Ammoniumhydroxyd übergeführt und letzteres im Wasserstoffstrom auf 160° erhitzt. Dabei entwich Trimethylamin. Dieselbe Verbindung entsteht in reichlicher Menge, wenn man das Methylhydrastinmethyljodid mit concentrirter Kalilauge erwärmt. Es scheidet sich dabei eine braune, ölige Masse aus, welche nicht in Alkohol, dagegen in Wasser löslich ist. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen weissen Körper, der in Ligroïn und Benzol nicht löslich ist, leicht aber von Eisessig, absolutem Alkohol und Kalilauge aufgenommen wird. — Der Körper ist jod- und stickstofffrei; er schmilzt bei 168 bis 169° und besitzt die Formel $C_{20}H_{18}O_7$. Bei der Oxydation mit Permanganat wurde neben Hemipinsäure eine geringe Menge eines bei 234° schmelzenden Körpers von sauren Eigenschaften gewonnen, welcher noch nicht näher untersucht ist. II. Wird Methylhydrastin in Alkohol gelöst, zu dieser Lösung so lange Wasser gesetzt, bis eine Trübung eintritt, und letztere dann durch Erwärmen wieder aufgehoben, so scheiden sich beim Erkalten hellgelbe Krystalle vom Schmp. 95—96° aus. In diesen liegt das Methylhydrastinalkoholat, $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \cdot C_2H_5 \cdot OH$ vor; aus den Mutterlaugen krystallisirte beim Eindampfen das noch zu erwähnende Methylhydrastinhydrat. Während das Alkoholat beim Erwärmen mit Mineralsäuren in das Methylhydrastin resp. dessen Salze zurückverwandelt wird, geht es unzersetzt in die Zu-

sammensetzung seiner Salze über, wenn man es in alkoholischer Lösung in der Kälte mit den Säuren behandelt. Die Salze sind un-gefärbt; das Nitrat, $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \cdot C_2H_5 \cdot OH \cdot HNO_3$, bildet bei $145-146^\circ$ schmelzende Nadeln, das Platindoppelsalz $[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 \cdot C_2H_5 \cdot OH \cdot HCl]_2PtCl_4$ schmilzt bei $163-164^\circ$. III. Das vorhin erwähnte, aus den Mutterlaugen des Alkoholats beim Einengen sich abscheidende Methylhydrastinhydrat hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$ und bildet farblose, in Wasser und Alkohol lösliche, bei $151-152^\circ$ schmelzende Nadeln, welche sich dem Roserschen Pseudonarcein zur Seite stellen dürften. Das Methylhydrastinhydrat giebt, in alkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt, ein Chlorhydrat, $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7, HCl$, vom Schmp. $182-183^\circ$, das Platindoppelsalz, $[C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 \cdot HCl]_2PtCl_4$ schmilzt bei 208° . Beim Eindampfen des Methylhydrastinhydrats mit Salz- oder Schwefelsäure entstehen wieder die Salze des Methylhydrastins. Durch Digestion von Methylhydrastinhydrat mit Jodmethyl wurde ein Additionsproduct erhalten, welches, da es nicht krystallisiren wollte, in das Chlorid überführt und mit Platinchlorid gefällt wurde. Das Doppelsalz schmilzt bei $166-167^\circ$ und hat die Zusammensetzung $[C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 \cdot CH_3Cl]_2PtCl_4$. IV. Das analoge Aethylhydrastinhydrat $C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2H_2O$ schmilzt bei 130° , wird dann aber wieder fest, um bei $206-207^\circ$ zum zweiten Mal zu schmelzen. Seine Platinverbindung $[C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 \cdot HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$ schmilzt bei $137-138^\circ$. V. Bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Hydrastin entstand ein harziges Reactionsproduct, welches in verdünnt-alkoholischer Lösung mittelst Chlorsilber, behandelt wurde. Das zur Trockene gebrachte Filtrat gab, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid ein bei $184-185^\circ$ schmelzendes Doppelsalz, welches noch weiter untersucht werden soll.

Freund.

Untersuchung des Rindermarkes (Medullinsäure?), von K. Thümmel (*Arch. d. Pharm.* 228, 280—290). Eylerts, welcher sich vor 30 Jahren mit der Untersuchung des Markfettes der grossen Röhrenknochen von *Bos taurus* L. beschäftigt hat, giebt an, dass dasselbe keine flüssigen Fettsäuren und keine Stearinsäure, dagegen annähernd 46 pCt. Palmitinsäure, 44 pCt. Oelsäure und 10 pCt. einer neuen Säure enthalte, die er Medullinsäure nannte. Verfasser hat diese Untersuchung wiederholt, ist aber zu theilweise anderen Resultaten gelangt. So wurde das Auftreten flüssiger Fettsäuren constatirt, als 50 g ausgeschmolzenes Mark mit Natronlauge verseift und mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Natriumsulfat der Destillation unterworfen wurde. Die aus dem Markfett mit Hülfe des ätherlöslichen Bleisalzes abgeschiedene Oelsäure konnte nicht ganz rein gewonnen werden. Das Auftreten einer neuen Säure vom Schmelz-

punkt 72.5° (Medullinsäure) konnte nicht beobachtet werden, dagegen zeigte es sich, dass ausser Palmitinsäure noch Stearinsäure vorhanden war, die Eylerts für Medullinsäure gehalten haben wird. Freund.

Beiträge zur chemischen Kenntniss der Myrrhe, von Oscar Köhler (*Arch. d. Pharm.* 228, 291—313). Zur Trennung der Myrrhe in ihre einzelnen Bestandtheile wurde dieselbe in möglichst zerkleinertem Zustande der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Man gewann dabei 7—8 pCt. ätherisches Oel. Der im Kolben befindliche Rückstand wurde vom Wasser befreit und mit absolutem Alkohol extrahirt. Hierbei löste sich ein Theil (33—35 pCt.) mit brauner Farbe, während ein weissgelbes Pulver (57—59 pCt.) zurückblieb. I. Untersuchung des in Alkohol unlöslichen Theils der Myrrhe. Um dies Pulver aschenfrei zu erhalten, wurde es wiederholt aus concentrirter, schwach salzsaurer Lösung durch Alkohol gefällt. Das völlig geschmack- und geruchlose, amorphe, weisse Pulver ergab auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmende Zahlen. Durch die Lävulinsäureprobe wies Verfasser nach, dass diese Substanz ein wirkliches Kohlehydrat ist, oder doch wenigstens Kohlehydratgruppen enthält. Die Drehung des Gummis beträgt $(\alpha)_D = +29.84$. Beim Erhitzen des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein Syrup gewonnen, der zum grössten Theil Arabinose neben etwas Galactose und Dextrose enthielt, welche in Form ihrer Osazone isolirt werden konnten. Das Auftreten von Schleimsäure und Zuckersäure bei der Oxydation des Syrups mittelst Salpetersäure, sowie das Eintreten der Phloroglucin-Salzsäurereaction bestätigen die bei dem Studium der Osazone gemachten Beobachtungen. — II. Untersuchung des in Alkohol löslichen Theils der Myrrhe. Der in Alkohol lösliche Theil der Myrrhe ist ein Gemenge verschiedener Harze; den grössten Theil desselben bildet ein indifferentes, in Alkohol und Aether lösliches Weichharz von der Formel $C_{26}H_{34}O_5$, in welchem durch Acetylirung die Hydroxylgruppen nachgewiesen wurden. Ferner sind zwei Harzsäuren zugegen, von denen die eine als eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_8$, die andere als eine zweibasische Säure der Formel $C_{26}H_{32}O_9$ anzuspochen ist. — III. Untersuchung des ätherischen Oels der Myrrhe. Das spec. Gewicht des rohen Oeles beträgt 0.9624 bei $17\frac{1}{2}^{\circ}C$. Bei der Polarisation ergab das Oel bei einer Säule von 100 mm und einer Temperatur von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ im Wild'schen Polaristrobometer eine Linksdrehung von $-67^{\circ}54'$. Der Siedepunkt war nicht constant. Der Hauptbestandtheil des Rohöls entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O$, aber ob in demselben Carvol, Thymol oder ein Isomeres vorliegt, konnte Verfasser nicht entscheiden. — Die für die einzelnen Bestandtheile des Harzes erhaltenen Formeln zeigen eine gewisse Uebereinstimmung. Verdoppelt man die Formel der oben

erwähnten zweibasischen Harzsäure, $C_{13}H_{16}O_8$, so enthalten alle drei Harze 26 Atm. Kohlenstoff und ihre Verschiedenheit beruht im Wesentlichen auf dem ungleichen Sauerstoffgehalt.

Freund.

Zur Kenntniss des Strychnins, von H. Beckurts (*Arch. d. Pharm.* 228, 313—325). Der Schmelzpunkt mehrerer Strychninpräparate verschiedener Provenienz wurde bei 265° gefunden. Der Umstand, dass andere Beobachter einen bedeutend höheren Schmelzpunkt fanden, erklärt sich daraus, dass das Strychnin bei 265° sich zunächst schwärzt und zusammensintert, aber erst schmilzt, wenn es einige Minuten auf diese Temperatur erhitzt wird. Das aus neutralen Strychninsalzlösungen durch Ferrocyankalium gefällte Ferrocyanstrychnin wird durch die Einwirkung der Luft oder von Bromwasser in das Ferrisalz verwandelt; daneben entsteht nicht, wie Verfasser früher annahm, ein Oxystrychnin, sondern der Prozess verläuft folgendermaassen: $2 ([C_{21}H_{22}N_2O_2]_4 H_4 Fe C N_6) + O = (C_{21}H_{22}N_2O_2)_6 H_6 Fe C N_{12} + 2 C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2O$. Werden moleculare Mengen von bromwasserstoffsäurem Strychnin und Brom, in Form von Bromwasser, zusammengebracht, so entsteht ein sich wieder lösender gelber Niederschlag. Aus der klaren, röthlich gefärbten Flüssigkeit fällt Ammoniak α -Monobromstrychnin, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$, welches in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 222° aus Alkohol krystallisirt. Die Base ist in Wasser wenig, in Aether schwer, in Chloroform, Benzol und Alkohol leicht löslich. Von den Salzen gelangte das Chlor- und Bromhydrat, das Nitrat und Sulfat, sowie die Platinverbindung zur Untersuchung. Alle diese Substanzen sind krystallisirt. Jodmethyl verwandelt die Base, wenn man letztere in alkoholischer Lösung damit erhitzt, in α -Monobromstrychninmethyljodid, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot CH_3J$, perlmutterglänzende Blättchen, welche beim Erhitzen verkohlen. Das mit Silberoxyd hieraus bereitete α -Monobromstrychninammoniumhydroxyd hat die Formel $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot CH_3 \cdot OH + 4H_2O$. Es bildet weisse Nadeln, die bei 260° , ohne zu schmelzen, verkohlen. Wird salpetersaures Monobromstrychnin in kalte englische Schwefelsäure eingetragen, so erfolgt Nitrirung bei mehrtägigem Stehen. Nach dem Eintragen in Wasser wurde mit Ammoniak übersättigt und der ausfallende Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet hellgelbe Prismen, welche in Chloroform, Aether, Benzol und Wasser schwer, in Aceton und verdünntem Alkohol leicht löslich sind, und keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen. Nach den Analysen ist die Substanz ein Mononitrobromstrychnin, $C_{21}H_{20}Br(NO_2)N_2O_2$, dessen Chlor- und Bromhydrat gleichfalls zur Analyse gelangte. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewinnt man aus der salzsauren Nitroverbindung das Amidobromstrychnin, $C_{21}H_{20}Br(NH_2)N_2O_2$, in Form eines amorphen, weissen Niederschlages, der aus Alkohol in

kleinen, bräunlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 180° erhalten wird. Der Körper, der in Chloroform, Aceton und Aether schwer löslich ist, zeigt in diesen Lösungen die Neigung zu verharzen. Sein Chlorhydrat bildet blau gefärbte Prismen, das Platinsalz ist ein gelbes, sich schnell violett färbendes Pulver. Lässt man überschüssiges Brom auf Strychninhydrobromid reagiren, so entsteht ein gelber voluminöser Niederschlag von Bromstrychnindibromid, $C_{21}H_{20}BrN_2O_2 \cdot Br_2$, welches beim Erwärmen unter Bromverlust seine gelbe Farbe verliert und bei $130-140^{\circ}$ unter Aufblähen verkohlt. In alkoholischer Lösung verwandelt es sich schnell unter Aldehydbildung in bromwasserstoffsäures α -Monobromstrychnin.

Freund.

Zur Kenntniss des Brucins, von H. Beckurts (*Arch. d. Pharm.* 228, 326—330). Das Brucin zeigt ein von dem Strychnin verschiedenes Verhalten (siehe das vorangeh. Ref.). Fügt man zu einer wässrigen Lösung von einem Molekül Brucinhydrobromid 1 Mol. Brom, in Form von Bromwasser, so entsteht ein violetter, dann braun und schliesslich rein gelb werdender Niederschlag. Aus dem Filtrat hiervon fällt Ammoniak unverändertes Brucin. Der gelbe Niederschlag besitzt die Zusammensetzung eines Brucintribromids, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot Br_3$ oder eines bromwasserstoffsäuren Brucindibromids, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HBr \cdot Br_2$. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. An der Luft zerfliesst die Verbindung zu einem roth gefärbten Syrup. Auf 150° erhitzt, färbt sie sich unter Bromabgabe braun und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verkohlungs. Beim Eindampfen mit Wasser zersetzt sich das Bromid unter Bildung von bromwasserstoffsäurem Brucin und Dibrombrucin, $C_{23}H_{24}Br_2N_2O_4$. Letzteres entsteht, wenn man die nach Abscheidung des Brucinbromhydrats verbleibenden, tiefroth gefärbten Mutterlaugen zur Trockne bringt. Es ist ein rothbraunes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver, unlöslich in Aether und Chloroform. Bei der Behandlung von Brucin mit Chlorwasser und Eindampfen der erhaltenen Lösung wurde das analoge Dichlorbrucin, $C_{23}H_{24}Cl_2N_2O_4$, gewonnen, ein amorphes, tiefroth gefärbtes Pulver, welches in Aether, Chloroform, Benzol und absolutem Alkohol nicht löslich ist, sich leicht dagegen in Wasser mit tiefrother Farbe löst.

Freund.

Ueber $\alpha_1 \alpha_2$ -Diacetyladipinsäureäthylester, von W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1890, I, 204—240). Die vorliegende Abhandlung enthält neben einem Excurs über die Nomenclatur ungesättigter, geschlossener Kohlenstoffketten eine ausführliche Beschreibung und in einigen Punkten eine Ergänzung und Berichtigung der *diese Berichte* XIX, 2045—2055 mitgetheilten Versuchsergebnisse. Das bei der Destillation des Esters entstehende Oel $C_{14}H_{20}O_5$ (loc. cit. S. 2051) ist ein Gemenge von mindestens drei Körpern. Der ätherischen Lösung

des Gemenges lässt sich durch wiederholte Extraction mit verdünnter Kalilauge α - ω -Diacetylvaleriansäureester entziehen, welcher durch alkoholische Kalilauge unter Bildung von ω -Acetovaleriansäure, Schmp. 40—42°, verseift wird. In der mit verdünnter Kalilauge erschöpften ätherischen Lösung ist ein Oel enthalten von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_3$, welches nach dem Ergebniss seiner Verseifung trotz des constanten Siedepunktes aus zwei Körpern bestehen muss. Die Producte der Verseifung sind Methyl-dihydropentenmethylketon, $C_8H_{12}O$, (s. das nächste Referat) und Methyl-dihydropentendicarboxylsäure, $C_8H_{10}O_4$, Schmp. 188° (*diese Berichte* XIX, 2053).

Schotten.

Ueber ω - ω_1 -Diacetylbutan, von R. Marshall und W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1890, I, 241—253). Das Diacetylbutan, $C_2H_3O(CH_2)_4C_2H_3O$, entsteht bei vorsichtiger Behandlung des Diacetyl-dipinsäureesters mit methylalkoholischer Kalilauge; es ist eine farblose, krystallinische Substanz, Schmp. 43—44°, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Es verbindet sich leicht mit Natriumhydrosulfit, Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel und schon bei der Destillation und beim Kochen mit alkoholischer Lauge zerfällt es in Wasser und Methyl-dihydropentenmethylketon, $C_8H_{12}O$. Letzteres ist ein farbloses, pfeffermünzähnlich riechendes Oel, Sdp. 191°. Von Natrium in Gegenwart von wässrigem Aether wird es zu Methylpentamethylenmethylcarbinol, $C_8H_{16}O$, reducirt, dessen Acetat und Jodid ebenfalls dargestellt wurden. Von Natriumamalgam scheint das Keton zu dem Pinakon $C_{16}H_{26}O_2$ reducirt zu werden. Das eben genannte Jodid wird von Jodwasserstoff und Phosphor zu Methyläthylpentamethylen, C_8H_{16} , Sdp. 124°, reducirt. In methylalkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt, geht das Methylhydropentenmethylketon in das Oxim $C_8H_{13}NO$, Schmp. 85°, über, welches durch Behandlung mit Beckmann'scher Mischung (einem mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid) in eine isomere Base verwandelt wird, ein farbloses, dem Pentamethylendiamin ähnlich riechendes Oel, Sdp. 164—165°. Das ziemlich leicht lösliche Platindoppelsalz der Base krystallisirt in rhombischen und sechseitigen Tafeln und zersetzt sich bei 190—193°.

Schotten.

Die Einwirkung von Chromoxychlorid auf Nitrobenzol, von G. Henderson und M. Campbell (*Chem. Soc.* 1890, I, 253—256. Beim Erhitzen einer Chloroformlösung von Nitrobenzol mit Chromoxychlorid erhielten die Verfasser wohl einen braunen Körper

der Zusammensetzung $C_6H_3NO_2(CrO_2Cl)_2$; durch Zersetzung desselben mit Wasser konnten sie dagegen die von Etard (*Ann. Chim. Phys.* (5), 22, 218) beobachtete Bildung von Nitrochinon nicht wahrnehmen. Bei der Behandlung eines nitrotoluolhaltigen Nitrobenzols erhielten sie *p*-Nitrobenzoesäure, welche auch Richter (*diese Berichte* XIX, 1060) als Product der Einwirkung von Chromoxychlorid auf Nitrotoluol beobachtete; die Verfasser vermuthen, dass Etard's Nitrochinon auch nichts anderes war, als *p*-Nitrobenzoesäure. Schotten.

Ueber Semithiocarbazide, von A. Dixon (*Chem. Soc.* 1890, I, 257—267). In Fortsetzung der *diese Berichte* XXII, Ref. 570, mitgetheilten Untersuchung wurden die folgenden Körper dargestellt: *o*-Tolylphenylsemithiocarbazid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NHC_6H_5$, Schmp. 162° , durch Vereinigung von *o*-Tolylthiocarbimid und Phenylhydrazin; Phenyl-*o*-tolylsemithiocarbazid, Schmp. 145° , aus Phenylthiocarbimid und *o*-Tolylhydrazin; Methylphenylsemithiocarbazid, Schmp. 88° , aus Methylsenföl und Phenylhydrazin; Aethyl-*o*-tolylsemithiocarbazid, Schmp. 129° , aus Aethylsenföl und *o*-Tolylhydrazin; Allylphenylsemithiocarbazid, Schmp. 118° , aus Allylsenföl und Phenylhydrazin. In der beschriebenen Körperklasse fand sich Carnelley's Regel fast ausnahmslos bestätigt, dass von zwei Isomeren das niedriger schmelzende das leichter lösliche ist. Weitere Beziehungen zwischen der Schmelztemperatur und anderen Eigenschaften mögen im Original nachgesehen werden. Schotten.

Notiz über einen Phenyläther der Phenylthiocarbaminsäure, von A. Dixon (*Chem. Soc.* 1890, I, 268). Durch Erhitzen molecularer Mengen Phenylsenföl und Phenol im Rohr auf 150° erhält man den genannten Aether, allerdings in nur geringer Ausbeute, in Form gelber octaëdrischer Krystalle, Schmp. $149—151^\circ$, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Durch alkalische Silber- und Bleilösung wird der Körper leicht entschweifelt. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Benzylchlorid und von Allylbromid auf Thiocarbamid, Monophenylthiocarbamid und Diphenylthiocarbamid, von E. Werner (*Chem. Soc.* 1890, I, 283-304). Die zuerst von Bernthsen und Klinger (*diese Berichte* XII, 575) beschriebene Verbindung von Benzylchlorid und Thiocarbamid schmilzt im reinen Zustand bei 174° ; indessen wurde zu wiederholten Malen auch eine bei $142—143^\circ$ schmelzende Verbindung beobachtet, welche bei diesem Process in jene erstere überging. Lässt man zu einer 1 procentigen Lösung des Chlorids die berechnete Menge Kalihydrat unter Umschütteln zufließen, so scheidet sich die Base $C_8H_{10}N_2S$

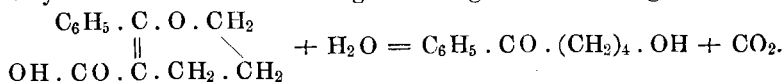
krystallisirt aus, Schmp. 88°. Von dieser Base, welche B. u. K. (loc. cit.) nur im unreinen Zustand in Händen hatten, wird eine Anzahl von Salzen beschrieben. Das Quecksilbersalz zerfällt unter Einwirkung der Kalilauge gemäss folgender Gleichung: $C_8H_{10}N_2S \cdot HCl \cdot HgCl_2 + 2KOH = ClHgSC_7H_7 + CN \cdot NH_2 + 2KCl + 2H_2O$.

Beim Erhitzen für sich geht dasselbe Salz unter Abgabe von Salzsäure in einen amorphen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Körper $C_8H_{10}N_2SHgCl_2$ über, welcher unter der Einwirkung von Alkali sein ganzes Quecksilber als Mercurisulfid abscheidet. Das im Eingang erwähnte Chlorid (Schmp. 174°) liefert beim Erhitzen mit 20 procentiger Schwefelsäure Benzylsulfid $C_{14}H_{14}S_2$ neben Ammoniak. Sättigt man eine absolut alkoholische Lösung von Benzylthiocyanat mit Salzsäure, so bildet sich im Verlauf mehrerer Tage Benzylthiocarbamat nach der Gleichung $C_7H_7SCN + H_2O = C_7H_7S \cdot CO \cdot NH_2$ (vergl. Pinner, *diese Berichte* XIV, 1082). Es bildet farblose, bei 125° schmelzende Krystalle, welche beim Erhitzen auf 180—200° in Benzylmercaptan und Cyanursäure zerfallen. Die Verbindung des Benzylthiocarbamats mit 2 Mol. Silbernitrat zerfällt mit Ammoniak in Silberbenzylmercaptid, Harnstoff, Silber- und Ammoniumnitrat. Zwanzigprocentige Schwefelsäure spaltet das Benzylthiocarbamat in Benzylmercaptan, Kohlensäure und Ammoniak, während Benzylsulfid nicht entsteht. Hieraus wird geschlossen, dass das bei der Behandlung des Chlorids (Schmp. 174°) entstehende Disulfid ein directes Zersetzungsproduct ist und dass das Chlorid somit als ein Vielfaches der Formel $C_8H_{10}N_2S \cdot HCl$ zu betrachten ist. Mit Monophenylthiocarbamid verbindet sich Benzylchlorid zu einem bei 112° schmelzenden Chlorid, aus welchem in der oben angegebenen Weise die bei 81—82° schmelzende Base dargestellt wird, die man wohl als Benzylimidophenylthiocarbamat, $C_6H_5NH \cdot C(NH) \cdot S \cdot C_7H_7$, aufzufassen haben wird. Beim Erhitzen des Chlorids mit 20 procentiger Schwefelsäure zerfällt die Base unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser im Benzylphenylthiocarbamat (Schmp. 96—97°) und Ammoniak (Vergl. Will: *diese Berichte* XV, 339). Mit Diphenylthiocarbamid verbindet sich Benzylchlorid zu einem bei 152—153° schmelzenden Chlorid. Die durch Behandlung mit Alkali aus demselben gewonnene ölige Base, wahrscheinlich Benzylphenylimidophenylthiocarbamat, zerfällt, mit Schwefelsäure erhitzt, unter Bildung von Benzylphenylthiocarbamat und Anilin. — In Uebereinstimmung mit dem Vorigen steht das Resultat, dass die Verbindung von Carbamid mit Allylbromid, $(C_4H_9N_2SBr)$, Schmp. 84—85°, beim Erhitzen mit Schwefelsäure kein Allylmercaptan bildet, sondern das Disulfid $(C_3H_5)_2S_2$. Die Verbindung von Allylbromid und Monophenylthiocarbamid und die daraus resultirende Base, Allylimidophenylthiocarbamat, wurden nur im öligen Zustande erhalten. Mit Diphenylthio-

carbamid verbindet sich das Allylbromid zu einem bei 170—171° schmelzenden, krystallinischen Körper. Die freie Base, ebenfalls krystallisirt, Schmp. 57—58°, darf als Allyl-phenylimidophenylthiocarbamat, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(NC_6H_5) \cdot S \cdot C_3H_5$ aufgefasst werden.

Schotten.

Ueber Derivate des Phenylhexamethylens, von St. Kipping und W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1890, I, 304—323). Die Phenyldehydrohexoncarbonsäure, welche durch Einwirkung von Trime thylenbromid auf eine alkoholische Lösung von Natriumbenzoylessigester hergestellt wird, zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzoylbutylalkohol und Kohlensäure gemäss folgender Gleichung:



Benzoylbutylalkohol krystallisirt aus Wasser in rhomboëdri- schen und sechsseitigen Tafeln, Schmp. 40—41°. Von Hydroxylamin wird er in ein bei 56—57° schmelzendes Oxim umgewandelt. Natriumamalgam reducirt ihn in wässriger Lösung zu ω -Phenylpenta- methylenglycol, $HO \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot OH$, Schmp. 54°. Das Glycol lässt sich ohne Rückstand destilliren, zerfällt aber dabei unter Abgabe von Wasser und wahrscheinlich gleichzeitiger Bildung des entsprechenden Anhydrids. Von concentrirter Bromwasserstoffsäure und bei der Behandlung seiner Chloroformlösung mit Phosphorpenta- bromid wird das Glycol in das ω -Phenylpentamethylendibro- mid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot (CH_2)_4 \cdot Br$, ein dickes, fast farbloses Oel, über- geführt. — Wenn man Natriummalonsäureester mit Phenylhexame- thylendibromid behandelt, so resultirt der Aethylester der Phenyl- hexamethylendicarbonensäure. Beim Erhitzen der aus dem Ester durch Kochen mit alkoholischer Lauge gewonnenen öligen Dicarbon- säure auf etwa 160° geht dieselbe unter Abgabe von Kohlensäure in die Phenylhexamethylencarbonensäure, $C_6H_9 \cdot C_6H_5 \cdot COOH$, Schmp. 104—105°, über. Dieselbe Säure erhält man, wenn man den durch Einwirkung von Phenylpentamethylendibromid auf Natriumacet- essigester gewonnenen Phenylacetylhexamethylencarbonensäureester mit alkoholischer Kalilauge verseift. Bei letzterem Process entsteht neben der genannten Säure Phenylhexamethylenmethylketon, $C_6H_9 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$. Dasselbe ist eine farblose krystallisirte Substanz, die bei 78—79° schmilzt und unter einem Druck von 40 mm bei 187—190° siedet. Mit Hydroxylaminchlorhydrat setzt sich das Keton zu einem öligen Oxim um.

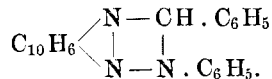
Schotten.

Ueber einige krystallisirte Substanzen aus den Früchten verschiedener Citrusarten, von W. Tilden und Ch. Beck (*Chem. Soc.* 1890, I, 323—328). Aus den Früchten von Citrus limetta wurde das Limettin gewonnen, ein Bitterstoff von der Zusammensetzung

$C_{16}H_{14}O_6$, Schmp. 121—122°. Das Limettin ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser und zwar mit neutraler Reaction; löslich in Alkalien; es reducirt Fehling'sche Lösung nicht und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker. In Eisessiglösung mit Brom behandelt geht es in das krystallisirte Bromid $C_{16}H_{11}Br_3O_6$ über. Beim Schmelzen mit Kali liefert das Limettin neben Essigsäure und Ameisensäure Phloroglucin; bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge und ebenso bei der trockenen Destillation liefert es, scheinbar unter Abgabe der Elemente der Essigsäure, eine gegen 147° schmelzende, krystallisirte Substanz $C_{14}H_{12}O_5$. In den Früchten von *Citrus limonum* fanden die Verfasser einen bei 115—116° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$.

Schotten.

Synthese von Triazinderivaten, von R. Meldola (*Chem. Soc.* 1890, I, 328—331). Verfasser bestätigt die Angaben von Goldschmidt und Rosell (*diese Berichte* XXIII, 505—508) bezüglich der Einwirkung von Benzaldehyd auf *o*-Amidoazokörper. Das Triazin des Benzolazo- β -naphtylamins, Schmp. 193°, wurde ausserdem in der Weise dargestellt, dass der beim Zusammenbringen einer Lösung von Diazobenzolchlorid mit einer kalten alkoholischen Lösung von Benzyliden- β -naphtylamin und nachfolgendem Zusatz von Wasser und Ammoniak ausfallende Körper einige Minuten mit Eisessig erhitzt wurde. Hinsichtlich der Structur dieses Triazins entscheidet sich der Verfasser gemäss der zuletzt angegebenen Entstehungsweise für die von Goldschmidt und Rosell an zweiter Stelle vorgeschlagene Formel



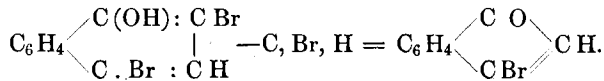
Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Schleimsäure. I. Hydromuconsäure, von S. Ruhemann und F. F. Blackman (*Chem. Soc.* 1890, I, 370—375). Nach Wiederholung einiger den Gegenstand betreffender älterer Versuche haben die Verfasser von der Dibromadipinsäure, welche durch Einwirkung von Brom auf eine warme Lösung von Hydromuconsäure in Eisessig entsteht, den Diäthylester, Schmp. 64°, Sdp. 212°, dargestellt. Kaltes wässriges Ammoniak verwandelt diesen Ester in das Diamid einer Isomuconsäure, $C_6H_6O_4$, welche man auch bei der Behandlung jenes Esters sowohl, wie der freien Dibromadipinsäure mit alkoholischer Kalilauge erhält. Von dieser Isomuconsäure wird das Silber-, Blei- und Baryumsalz beschrieben, ferner der Diäthylester, Schmp. 63—64°. Die Säure ist identisch mit der Muconsäure von Rupe (*diese Berichte* XXIII, Ref. 231). Beim Bromiren der Hydromuconsäure in wässriger Lösung erhielten

die Verfasser in Uebereinstimmung mit Ador (*diese Berichte* IV, 627) neben der oben beschriebenen Dibromadipinsäure die isomere, bei 115—120° schmelzende.

Schotten.

Die Bildung von Indenderivaten aus Dibrom- α -naphtol, von R. Meldola und F. Hughes (*Chem. Soc.* 1890, I, 393—404). Beim Eintragen von Dibrom- α -naphtol (Schmp. 105—106°) in gut gekühlte rauchende Salpetersäure entsteht γ -Brom- α -indon



Als Nebenproduct entsteht in geringer Menge ein Körper, der wohl als ein Naphtochinon aufzufassen ist. Das Bromindon bildet ockergelbe Krystalle, die bei 127—128° schmelzen und bei weiterem Erhitzen grösstentheils unzersetzt sublimiren. Beim Erhitzen mit Anilin liefert es ein Anilid, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NO Br}$, Schmp. 190°, welches durch heisse Alkalien und Säuren unter Bildung einer Substanz $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br O}_2$ von saurem Charakter zersetzt wird, Schmp. 191—192°. Die Untersuchung der Einwirkung anderer Amide auf das Bromindon ist noch nicht abgeschlossen.

Schotten.

Untersuchungen über das Keimen einiger Gramineen von H. Brown und H. Morris (*Chem. Soc.* 1890, I, 458—528). Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in ein kurzes Referat nicht wohl zusammenfassen; es sei daher auf das Original verwiesen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf fette Säuren, von St. Kipping (*Chem. Soc.* 1890, I, 532—540). Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Säuren der aliphatischen Reihe entstehen Ketone gemäss der Gleichung:



Dihexylketon oder Oenanthon, $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{CO}$, erhält man in einer Ausbeute von 25—33 pCt., wenn man 10 g wasserfreie Heptylsäure in einem Kolben auf 180° erhitzt und 6.5 g Phosphorsäureanhydrid in mehreren Portionen einträgt. Die Reaction ist bei Anwendung dieser Mengen in drei Minuten beendet. Behufs Reinigung wird das Keton nach Zusatz von Wasser und Alkali mit Wasserdampf überdestillirt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 30.5° (vergl. *Lieb. Annal.* 108, 179 u. 117, 80). Von Derivaten desselben wurden dargestellt: das Oxim als ein gelbliches Oel, das Phenylhydrazon gleichfalls ölig, Dihexylcarbinol durch Reduction mit Natrium und Natronlauge in Gegenwart von Aether in Form farbloser, bei 41—42° schmelzender Krystalle. — Durch Eintragen von 5 g Phosphor-

säureanhydrid in 9.5 g auf 210° erhitzte Stearinsäure erhält man in einer Ausbeute von 40—42 pCt. Das Stearon, $(C_{17}H_{35})_2CO$, Schmp. 88°. Das Stearon-Oxim wurde in Form eines farblosen, amorphen, bei 63° schmelzenden Pulvers erhalten.

Schotten.

Notiz über die Darstellung von Brenzcatechin, von W. H. Perkin jun. (*Chem. Soc.* 1890, I, 587—589). In einem im Original beschriebenen und abgebildeten Apparat, einem Kolben, verbunden mit einem schräg aufsteigenden, auf einer Temperatur von 60° gehaltenen Kühler, welcher letztere mit seinem anderen Ende mit einem kalt gehaltenen absteigenden Kühler verbunden ist, werden 100 g Guajacol und 150 g rauchende Jodwasserstoffsäure, specif. Gew. 1.96, eine Stunde und nach Zusatz von weiteren 50—75 g Säure eine weitere Stunde gelinde erhitzt, der Kolbeninhalt mit Wasser vermischt und mehrmals mit Aether extrahirt. Man erhält so etwa 96 pCt. der berechneten Menge Brenzcatechin und in der Vorlage fast ebensoviel Jodmethyl. Im offenen Gefäß lässt sich die Jodwasserstoffsäure durch Salzsäure nicht ersetzen; dagegen war die Umsetzung ziemlich vollkommen nach Erhitzen des Guajacols mit concentrirter Salzsäure in Röhren auf 170—180°.

Schotten.

Ueber die Einwirkung des unterbromigsauren Kaliums auf das Succinphenylamid, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* IX, 33—69; vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 343). Das Succinphenylamid, welches die Verfasser nach Auger in folgender

Weise
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \\ | \quad \quad \quad \diagup \text{O} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$$
 formuliren, löst sich, wenn man es mit

einem Molekül Brom in Kalilauge zusammenbringt, leicht auf. Säuren

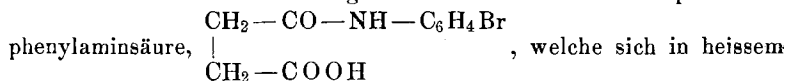
fällen aus der Lösung des Bromamid,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NHBr} \end{array} \\ | \quad \quad \quad \diagup \text{O} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$$
, welches

seiner leichten Zersetzlichkeit halber nicht gereinigt werden konnte. Sowie man nämlich dasselbe mittelst Wassers, Alkohols oder Acetons in Lösung zu bringen sucht, geht es durch Umlagerung in Succinpara-

bromphenylamid,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \\ | \quad \quad \quad \diagup \text{O} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$$
, über. Letztere Verwandlung

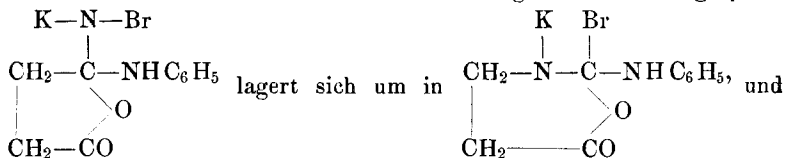
lässt sich auch durch Erhitzen des Bromamids auf 200° bewerkstelligen. Der neue Körper ist in Aether und Benzol sehr wenig, etwas mehr in heissem Wasser löslich, während kochendes Aceton und Alkohol

ihn leicht aufnehmen. Er krystallisirt in Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpunkt 213—215°. Mit alkalischer Bromlösung behandelt, liefert auch diese Verbindung ein Bromamid, von welchem später die Rede sein wird. Mit Alkali gekocht, entwickelt das Succinparabromphenylamid Ammoniak unter Bildung des Kalisalzes der Succinparabrom-



Wasser, Alkohol und Aceton löst und bei 186—187° schmilzt. Zur Analyse gelangte auch das Silbersalz der Säure. Ganz anders zersetzt sich das Succinphenylbromamid, wenn man es gelinde mit Alkali erwärmt. Das Bromatom wird alsdann gegen die Hydroxylgruppe umgetauscht, während gleichzeitig moleculare Umlagerung erfolgt, durch welche eine Säure von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ gebildet wird. Letztere wird durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällt. Wie das Studium der Zersetzungsproducte der Säure und die synthetische Darstellung derselben gelehrt hat, ist die Verbindung als

Phenyl- β -ureidopropionsäure, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{array} \right. \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aufzufassen. Die Reaction hat sich demnach in folgender Weise abgespielt:



letzteres giebt unter Ersatz des Kaliums durch Wasserstoff und des Broms durch Hydroxyl die neue Verbindung. Analoge Umlagerungen sind vom Verfasser schon früher beobachtet worden. Die Säure ist in Aceton, heissem Wasser und Eisessig leicht löslich und schmilzt bei 171—172°. Das Calciumsalz ist schön krystallisirt, das Silbersalz amorph. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung gewinnt man den Aethyläther der Phenylureidopropionsäure,

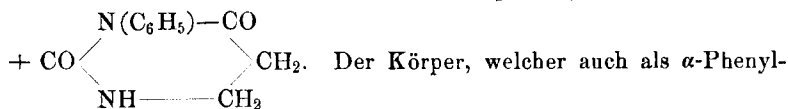
$\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{array} \right. \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, dessen Schmelzpunkt bei 84—85°

liegt. Derselbe ist in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol und in heissem Wasser leicht löslich. Im Einschlußrohr mit Wasser auf 140° erhitzt, tritt eine complicirte Reaction ein, bei welcher Diphenylharnstoff gebildet wird. — Wird die Phenylureidopropionsäure mit Alkali erhitzt,

so spaltet sie Anilin ab: $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{array} \right. \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{K} + \text{KOH}$

$= \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{OK} \\ \text{NH} \end{array} \right. \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{K}$. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird jedoch die gleichzeitig gebildete substituirte Carbaminsäure unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt und es entsteht die β -Amidopropionsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Zur Isolirung der

letzteren wurde das angesäuerte Reactionsproduct zur Trockne gebracht, mit Alkohol übergossen und dann Salzsäure eingeleitet. Verdunstet man hierauf das alkoholische Filtrat, so bleibt das Chlorhydrat des β -Amidopropionsäureäthers zurück, welches durch Ueberführung in das schön krystallisirende Platindoppelsalz und Zersetzung des letzteren gereinigt wurde. Behandelt man die Phenylureidopropionsäure in der Hitze mit Acetylchlorid, so entsteht ein neutraler Körper, $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Aus Wasser krystallisirt, schmilzt er bei $231-234^{\circ}$. Die Verbindung ist der β -Lactylphenylharnstoff, dessen Bildung folgendermaassen erfolgt: $CO \begin{matrix} \text{NH} C_6H_5 \\ \text{NH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix} = H_2O$



hydrouracil bezeichnet werden kann, liefert eine bei $135-138^{\circ}$ schmelzende Acetylverbindung. — Die Constitution der Phenylureidopropionsäure wurde ferner durch Synthese bewiesen. Monophenylharnstoff und β -Amidopropionsäure spalten beim Erhitzen Ammoniak ab und geben die genannte Verbindung, welche alle Eigenschaften der aus dem Succinphenylbromamid gewonnenen zeigte. — Zum Schluss beschreiben die Verfasser eine Anzahl bromirter Phenylureidopropionsäuren. Das Succinparabromphenylamid lässt sich in die Parabromphenyl- β -ureidopropionsäure, $CO \begin{matrix} \text{NH} C_6H_4 Br \\ \text{NH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ verwandeln, das bei 229° schmilzt. Durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf die Phenylureidopropionsäure entsteht ein Dibromsubstitutionsproduct vom Schmelzpunkt $201-202^{\circ}$. Bei der Spaltung mit festem Kalihydrat liefert es das *o-p*-Dibromanilin, so dass über die Stellung der Bromatome kein Zweifel herrschen kann. Die in ähnlicher Weise wie das Dibromderivat gewonnene Tribromphenyl- β -ureidopropionsäure schmilzt bei $219-220^{\circ}$. Die Bromatome sind symmetrisch in der Phenylgruppe vertheilt.

Freund.

Propyl- und Isopropylnitramin und ihre Derivate, von J. C. A. Simon Thomas (*Rec. trav. chim.* IX, 69—91). Im Anschluss an die Arbeiten von Franchimont (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 293, und XXIII, Ref. 60) hat sich der Verfasser mit dem Studium der propylirten Nitramine beschäftigt. Zur Herstellung derselben dienten die entsprechenden Urethane, welche durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethyläther auf Propyl- und Isopropylamin gewonnen wurden. Die Propylverbindung, $C_3H_7NH.CO.OCH_3$, ist eine farblose, bei 180° siedende Flüssigkeit, der Isopropylkörper siedet bei 165.5° . Durch Auflösen derselben in Salpetersäure, Aufgiessen auf festes kohlensaures Natron und Ausschütteln mit Aether werden die Nitro-

verbindungen gewonnen. Der Propylnitramidoameisensäuremethylester, $C_3H_7N < \begin{matrix} NO_2 \\ CO_2 \end{matrix} CH_3$, bildet eine farblose Flüssigkeit, die sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Die Isoverbindung hat ähnliche Eigenschaften. Durch Einleiten von Ammoniak in die ätherischen Lösungen gewinnt man die Ammoniakverbindungen der Propylnitramine, welche sich ausscheiden, während das gleichzeitig gebildete Methylurethan in Lösung bleibt. Jene Ammoniakverbindungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Nitramine mit Aether ausgeschüttelt. Das Propylnitramin, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$, ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die unter 40 mm Druck unzersetzt bei 128—129° siedet. Durch Auflösen in der berechneten Menge alkoholischen Kalihydrates entsteht die krystallisirende Kaliverbindung, aus deren Lösung Silbernitrat das Silbersalz fällt. Das Isopropylnitramin siedet bei 90—91° unter einem Druck von 10 mm. Es bildet ebenfalls Salze. — Durch Einwirkung von Jodalkylen auf diese Salze wurden verschiedene zweifach substituirte Nitramine erhalten. Das Dipropylnitramin, $(C_3H_7)_3N \cdot NO_2$, siedet bei 76—79° unter 10 mm Druck, das Propylisopropylamin zeigt unter denselben Bedingungen den Siedepunkt 65—68°. Das Benzylpropylnitramin, $C_3H_7 > N \cdot NO_2$, ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls flüssig. Siedepunkt 200—205° bei 40 mm Druck. Das Diisopropylnitramin destillirt zwischen 55—57° bei 10 mm Druck. Bei der Einwirkung von Picrylchlorid auf die Salze des Propylnitramins konnte ein analoges Product, wie es v. Romburgh mit dem Methylnitramin erhalten hat, nicht gewonnen werden. — Auch Säurechloride wirken nicht glatt auf die Nitramine ein. Wahrscheinlich entsteht bei Anwendung von Acetylchlorid intermediär die Verbindung $\begin{matrix} CH_3CO \\ C_3H_7 > N \cdot NO_2 \end{matrix}$, welche aber sofort in Stickoxydul und Essigsäurepropyläther zerfällt.

Freund.

Das Tetramethylenglycol, von P. J. Dekkers (*Rec. trav. chim.* IX, 92—102). Versuche, zu dem Tetramethylenglycol, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$, durch Einwirkung von Natrium auf die Verbindung $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCOC_6H_5$ zu gelangen, waren erfolglos. Ebenso wenig gelang es, das Tetramethylendiamin durch salpetrige Säure in das entsprechende Glycol zu verwandeln. — Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Tetramethylendinitramin wurde dagegen das Tetramethylenglycol erhalten. — Kohlensäuremethyläther und Tetramethylendiamin setzen sich leicht zu Methylalkohol und Tetramethylendiurethan, $(CH_2)_4(NH \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$, um. Aus Wasser krystallisirt, schmilzt letzteres bei 128°. Salpetersäure verwandelt diesen Körper in Tetramethylendinitrourethan, $(CH_2)_4[N \cdot (NO_2)CO_2CH_3]_2$, welches aus Alkohol krystallisirt; Schmp. 61—62°. Wässriges Am-

moniak zerlegt den Dinitrokörper unter Bildung der Ammoniakverbindung des Tetramethyldinitramins, $(\text{CH}_2)_4(\text{NH}.\text{NO}_2)_2$, welches durch Essigsäure als weisses Pulver gefällt wird. Es krystallisirt aus Wasser und zeigt dann den Schmelzpunkt 163° . Kocht man dieses Nitramin mit ganz verdünnter Schwefelsäure, so geht eine ziemlich complexe Reaction von statten. Die entwichenen Gase wurden durch Bromwasserstoffsäure und Brom geleitet, und so neben Tetrabrombutan, $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$, etwas unreines Tetramethylen-dibromid, $(\text{CH}_2)_4\text{Br}_2$, gewonnen. Mit den Wasserdämpfen ging eine Flüssigkeit über, die sich mit Wasser nicht mischte, und bei $65-67^\circ$ siedete. Dieselbe ist wahrscheinlich das Tetramethylenoxyd, $(\text{CH}_2)_4\text{O}$. Die im Kolben befindliche schwefelsaure Flüssigkeit wurde mit Baryt gefällt. Das Filtrat stark concentrirt und im Vacuum destillirt. Auf diese Weise gelang es, das Tetramethylenglycol zu isoliren; dasselbe ist eine dicke Flüssigkeit von wenig angenehmem Geruch, welche bei $203-205^\circ$ unter gewöhnlichem Druck siedet und das spec. Gewicht 1.0111 besitzt. Das nach Baumann's Verfahren bereitete Dibenzoat schmilzt bei $81-82^\circ$.

Freund.

Physiologische Chemie.

Eine neue Methode, freie Salzsäure im Mageninhalt quantitativ zu bestimmen, von J. Sjöqvist (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 1—11). Verfasser hat nach einer Idee von K. A. H. Mörner folgende Methode ausgearbeitet, nach welcher die freie¹⁾, d. h. nicht in Salzen gebundene Salzsäure bestimmt wird. 10 ccm des Magen-inhalts werden mit überschüssigem Baryumcarbonat eingedampft und einige Minuten gelinde geglüht, der verkohlte Rückstand wird mit ca. 50 ccm heissen Wassers extrahirt, das Extract mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ Volum Weingeist und 3 bis 4 ccm essigsäurehaltiger Natrium-acetatlösung²⁾ versetzt und mit Kaliumbichromatlösung titirt, unter Anwendung von Wurster's Tetramethylparaphenylen-Papier; letzteres eignet sich besser zum Indicator, als Silbernitrat.

¹⁾ Die von Köster (*Upsala läkareförenings förhandlingar*. Bd. 20) mitgetheilte Methode weist den an Eiweissstoffe gebundenen Theil der Säure nicht nach.

²⁾ 10 pCt. Natriumacetat + 10 pCt. Essigsäure.