

Organische Chemie.

Zur Frage der Constitution des Thioharnstoffes (I), von L. Storch (*Monatsh. für Chem.* 11, 452—471). Für den Thioharnstoff kommen bekanntlich die Formeln (I) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ und (II) $\text{NH}:\text{C}(\text{SH})\text{NH}_2$ in Betracht. Da nun Verfasser durch Oxydation in saurer Lösung auf verschiedenen Wegen (mit Jod, Chamäleon, Kaliumchlorat, Salpetrigsäure, Wasserstoffsperoxyd) den Thioharnstoff in Salze eines Disulfids $\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{S}\cdot\text{S}(\text{NH}_2)\text{C}:\text{NH} = \text{Carboamidoimidodisulfids}$ (vergl. Maly, *diese Berichte XXIII*, Ref. 649 f.) überzuführen vermochte, so erscheint die Annahme berechtigt, dass sich Thioharnstoff in saurer Lösung wie ein Mercaptan (Formel II) verhält. Das freie Disulfid darzustellen misslang. Zur Bereitung seines schwerlöslichen Nitrates werden z. B. 5.5 g Thioharnstoff in 100 ccm Wasser und 110 ccm Salpetersäure ($d = 1.22$) mit Eis gekühlt und mit 253,5 cc 0.6619fach normalem Chamäleon versetzt; das bald ausfallende Nitrat wird nach einstündigem Stehen in der Kälte abfiltrirt und mit Eiswasser gewaschen. Das Nitrat (= 114—123 pCt. des Thioharnstoffes) bildet Prismen, zerfällt unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Gasentwicklung und ist nach dem Trocknen nur um 0^0 halbwegs beständig.

Gabriel.

Ueber Veratrin, von Sigmund Stransky (*Monatsh. für Chem.* 11, 482—485). Verfasser theilt im Hinblick auf die Publikation von F. B. Ahrens (*diese Berichte XXIII*, 2700) Folgendes mit. Durch Kochen von käuflichem Veratrin mit alkoholischem Kali wurde Bosetti's Gemenge von Cevidin und Veratroin, sowie Angelicasäure und Veratrum-säure (Schmp. 179.5 0) erhalten; das hellgelbe harzige Basengemenge lieferte bei der Destillation mit Kalilauge Methylamin und ein nach Pyridinbasen riechendes gelbes Oel. Aus Veratrin wurde mittelst Chamäleons spurenweise Oxalsäure erhalten.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Acetonen auf organische Zinkverbindungen, von M. Delacre (Separatabdr. aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XVIII [1889], p. 705—712). Der Mechanismus der Synthese von tertiären Alkoholen aus Säurechloriden und Zinkalkylen lässt sich auf Grund der Versuche von Sokoloff (*diese Berichte XXII*, Ref. 485) ungezwungener als nach Saytzeff und Wagner nach der Butlerow'schen Hypothese so erklären, dass als Zwischenproducte Ketone entstehen, welche dann mit weiterem Zinkalkyl tertiäre Alkohole geben. Die Versuche des Verfassers zielten dahin, für diese Erklärung eine Stütze zu geben. Jedoch hat derselbe dies nicht erreicht, vielmehr sind die Ergebnisse seiner Arbeit

folgende: Benzophenon giebt, mit Zinkäthyl auf dem Wasserbade digerirt, Benzhydrol. Zinkmethyl wirkt nicht auf Benzophenon; wird aber letzteres auf dem Wasserbade mit Jodmethyl und einem Kupferzinkpaar digerirt, so entsteht Benzpinakon.

Foerster.

Untersuchungen über die Türkischrothöle, von P. Juillard (Separatabdr. aus: *Arch. d. Sciences phys. et nat.* XXIV [1890], p. 134—148). Das aus Ricinusöl durch Schwefelsäure gewonnene Türkischrothöl enthält stets etwa 50 pCt. des in jenem enthaltenen Glycerins und wird durch Alkali in Ricinusölsäure, Sulforicinusölsäure und Glycerin gespalten, besteht also nicht, wie Benedikt und Ulzer, (*diese Berichte* XX, Ref. 472) sowie Andere glauben, nur aus einem Gemenge von Ricinusölsäure und Sulforicinusölsäure. Durch Verseifung mit warmem Wasser wird alles Glycerin und alle Schwefelsäure abgeschieden; neben der entstehenden Ricinusölsäure bildet sich dabei aber auch ein Oel von schwach sauren Eigenschaften, welches in Alkohol nur wenig löslich ist und ein sehr hohes Moleculargewicht besitzt. Dasselbe entsteht auch, wenn man Türkischrothöl mehrere Wochen sich selbst überlässt. Es ist ein Gemenge verschiedener Polyricinusölsäuren. Es konnten abgeschieden und durch Analyse und kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung erkannt werden: 1. die in kaltem Alkohol unlösliche Pentaricinusölsäure; 2. die in 95procentigem Spiritus leicht lösliche Diricinusölsäure, welche sich ausser durch ihr Moleculargewicht von der Ricinusölsäure dadurch unterscheidet, dass sie ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Natronsalz bildet; 3. die in viel kaltem Alkohol lösliche, bei starker Abkühlung aber daraus zum Theil sich abscheidende Triricinusölsäure. Alle diese Säuren sind Oele; durch alkoholisches Kali werden sie leicht in Ricinusölsäure verwandelt. — Benzol entzieht dem Türkischrothöl fette Säuren. Der Rückstand löst sich in Aether; die ätherische Lösung erleidet bei längerem Stehen eine Selbstzersetzung, indem sich Schwefelsäure abscheidet und die Fettsäuren im Aether gelöst bleiben. Sowohl die beim Verdampfen des letzteren erhaltenen, als die anfangs in Benzol gelösten Fettsäuren haben ein höheres Moleculargewicht als es die Ricinusölsäure besitzt. Aus dem Ergebniss seiner Versuche zieht Verf. den Schluss, dass das Türkischrothöl aus Schwefelsäure- und Glycerinschwefelsäureäthern der Ricinusölsäure und mehrerer Polyricinusölsäuren besteht, und diese mit ihren Zersetzungsproducten, den freien Fettsäuren, vermischt sind, unter denen die Ricinusölsäure vorwaltet.

Foerster.

Ueber Cyanäthylacetat, von P. Henry (Separatabdr. aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XVIII [1889], p. 702—705). Durch Einwirkung von Milchsäurenitril auf Acetylchlorid entsteht Essigsäure- α -cyanester $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}.\text{CN}.\text{CH}_3$, eine angenehm riechende

Flüssigkeit, die bei 761 mm Druck bei 173—175° siedet, bei —75° fest ist und bei 13° die Dichte 1.0292 besitzt. Der Körper ist isomer mit zwei bereits von L. Henry dargestellten Verbindungen: dem Essigsäure- β -cyanäthylester $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (*diese Berichte* XIX, Ref. 294) und dem Cyanessigsäureäthylester $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (*diese Berichte* XX, Ref. 477).

Foerster.

Ueber einige Derivate des Malonitrils, sowie des Aethyl-esters und des Amids der Cyanessigsäure, von P. Henry (Separat-abdr. aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XVIII, [1889], p. 670—671). Nach der von L. Henry (*diese Berichte* XX, Ref. 477) angegebenen Methode der Einführung von Alkylresten in den Cyanessigsäureäthylester werden eine Reihe solcher, zum Theil von jenem Forscher kurz skizzirten Verbindungen hergestellt und näher beschrieben. Methylcyanessigsäureäthylester, Sdp. 198° bei 751 mm Druck, $d_{18.6^\circ} = 1.0118$. Dieser Körper ist auch bereits von Zelinsky (*diese Berichte* XXI, 3162) erhalten worden. Aethylcyanessigsäureäthylester (vergl. Markownikoff, *Lieb. Ann.* 182, 330), Sdp. 205°—206° bei 764 mm Druck, $d_{18.6^\circ} = 0.9951$. Normalpropylecyanessigsäureäthylester, Sdp. 221°—222° bei 763 mm Druck, $d_{18.6^\circ} = 0.9822$. Isopropylecyanessigsäureäthylester, Sdp. 214°, $d_{18.6^\circ} = 0.9864$. Allylcyanessigsäureäthylester, Sdp. 223° bei 759 mm Druck, $d_{18.6^\circ} = 0.9780$. Alle diese Ester sind mit Ausnahme des Wassers in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch Ammoniak konnten aus ihnen die folgenden Amide erhalten werden: Methylcyanessigsäureamid, Schmp. 81°, Sdp. 267° bei 755 mm Druck. Aethylcyanessigsäureamid, Schmp. 113°, Sdp. 276° bei 755 mm Druck. Propylecyanessigsäureamid, Schmp. 118°, Sdp. 281° bei 755 mm Druck. Isopropylecyanessigsäureamid, Schmp. 125°, Sdp. 277° bei 755 mm Druck. Allylcyanessigsäureamid, Schmp. 98°, Sdp. 289° bei 755 mm Druck. Isobutylcyanessigsäureamid, Schmp. 93°, Sdp. 275° bei 755 mm Druck. Die vier letzten Substanzen erleiden bei der Destillation eine theilweise Zersetzung. Alle genannten Amide sind in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser und in Alkohol leichter löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Durch Zersetzung von Malonsäureestern mit Ammoniak wurden folgende Amide erhalten: Methylmalonsäureamid, Schmp. 207°. Aethylmalonsäureamid, Schmp. 212°. Propylmalonsäureamid, Schmp. 182—183°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei den obigen Amiden. Durch Destillation der Malonsäureamide über Phosphorpentoxyd wurden folgende Nitrile dargestellt: Methylmalonitril, lange Nadeln, Schmp. 26.2°, Sdp. 197—198° bei 758 mm Druck. Aethylmalonitril, Schmp. —32°, Sdp. 206° bei 756 mm Druck; $d_{11^\circ} = 0.9515$. Propylmalonitril,

Schmp. -42° , Sdp. $216-217^{\circ}$ bei 752 mm Druck; $d_{18,6^{\circ}} = 0.9224$. Isopropylmalonitril, Schmp. -37° , Sdp. 204.5° bei 752 mm Druck, $d_{18,6^{\circ}} = 0.9228$. Allylmalonitril, Schmp. -12° , Sdp. $217-218^{\circ}$ bei 753 mm Druck; $d_{18,6^{\circ}} = 1.0251$. Isobutylmalonitril Schmp. -39° -41° , Sdp. 222° bei 763 mm Druck; $d_{18,6^{\circ}} = 0.9116$. Alle diese Nitrile sind in Wasser und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich; mit ammoniakalischer Silberlösung geben sie weisse, krystallinische, sehr leicht zersetzliche Niederschläge. Die Arbeit schliesst mit einigen Betrachtungen über die an den vorgenannten Reihen von Verbindungen beobachteten Schmelzpunkte und Siedepunkte.

Foerster.

Ueber die Körper mit einem Kohlenstoffatom, von L. Henry (Separatabdruck aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XIX [1890], 348—352). Von der im Wesentlichen bereits in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 385, mitgetheilten Arbeit ist nachzutragen, dass es mit Hilfe einer methylalkoholischen Jodnatriumlösung leicht gelingt, Methylchlorid vollständig in Methyljodid zu verwandeln, wenn man die Substanzen in Druckflaschen gelinde erhitzt. Auch Methylchlorid lässt sich auf dieselbe Weise sehr bequem in Methyljodid umwandeln; als Zwischenproduct entsteht das bei $108-110^{\circ}$ siedende Chlorjodmethylen.

Foerster.

Untersuchungen über die Flüchtigkeit kohlenstoffhaltiger Verbindungen, von L. Henry (Separatabdruck aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XVIII [1889], 168—182 und XIX [1890], 339—347). Für die bereits beobachteten Regelmässigkeiten in den Siedepunkten organischer Verbindungen (vergl. *diese Berichte* XIX, Ref. 294 und XXI, Ref. 353) werden neue Beispiele angeführt. Es kann jedoch hier nur auf diese Abschnitte der vorliegenden Arbeit verwiesen werden, und können nur die vom Verfasser neu dargestellten Körper erwähnt werden. β -Cyanpropionsäureester, aus β -Jodpropionsäureäther dargestellt, siedet bei 228° und hat die Dichte $d_{18,6^{\circ}} = 1.0314$. γ -Cyanbuttersäureester siedet bei 245° und hat die Dichte $d_{18,6^{\circ}} = 1.0062$. Durch Ammoniak entstehen aus diesen Estern die entsprechenden Amide: β -Cyanpropionamid, Schmp. 97° und γ -Cyanbutyramid, Schmp. $69-70^{\circ}$; beide sind in Wasser löslich. — Wenn in einer normalen Kohlenstoffkette der Wasserstoff einer CH_2 -Gruppe substituirt wird, so ändern sich die Eigenschaften der entstehenden Körper wenig, wenn die Substitution an verschiedenen Kohlenstoffatomen erfolgt (vergl. Diäthylcarbinol Sdp. 116.5° , Methylpropylcarbinol Sdp. 118.5° ; die entsprechenden Jodide siedeten bei $145-146^{\circ}$, beziehentlich $144-145^{\circ}$). Ist aber an einer endständigen Methylgruppe gleichzeitig eine Substitution erfolgt,

so ist für die Eigenschaften der resultirenden Substanz der Ort, an welchem die Substitution in der weiteren Kette stattgefunden hat, von Bedeutung. Dies zeigt sich in der folgenden Reihe von Verbindungen. Acetyl- α -oxybutyronitril, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)\text{CN}$, entsteht aus dem durch Einwirkung von Blausäure auf Propionaldehyd gebildeten α -Oxybutyronitril durch Acetylchlorid, Sdp. 186° bei 765 mm Druck, $d_{12}^\circ = 1.0027$. Acetyl- β -oxybutyronitril aus dem Propylenbromhydrin, $\text{CH}_2\text{BrCHOHCH}_3$, durch Ueberführen in β -Oxybutyronitril und Behandeln des letzteren mit Acetylchlorid erhalten, Sdp. 210° bei 765 mm Druck, $d_{12}^\circ = 1.0253$. Acetyl- γ -oxybutyronitril aus γ -Chlorbutyronitril (*diese Berichte* XIX, Ref. 12), das zuerst in das entsprechende Jodid verwandelt wird, durch Kaliumacetat dargestellt; Sdp. 237° bei 765 mm Druck, $d_{12}^\circ = 1.0578$.

Foerster.

Ueber die Monohalogenäther des Aethylenglycols von L. Henry (Separatabdruck aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XVIII [1889], 182—186). Das Aethylenjodhydrin kann leicht erhalten werden, wenn man moleculare Mengen des Chlorhydrins und Jodnatriums in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt, dann den Alkohol verjagt und den Rückstand bei vermindertem Druck destillirt. Bei 762 mm Druck siedet das Jodhydrin bei $176\text{—}177^\circ$ unter theilweiser Zersetzung; unter 25 mm Druck geht es aber bei 85° unzersetzt über. $d_{18.6}^\circ = 2.1649$. In einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure wird das Jodhydrin zwar dick, krystallisirt aber nicht; ebenso verhalten sich das Chlorhydrin und das Bromhydrin.

Foerster.

Zur Geschichte des Aldehyds von M. Delacre (Separatabdruck aus: *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* 3. ser., XX [1890], 289—295). Die Erklärung, dass Chloral im Gegensatz zu Aldehyd aus dem Grunde ein Hydrat bildet, weil das Chlor in Folge seines negativen Charakters anziehend auf die positiven Hydroxylgruppen wirkt, erscheint mit den Thatsachen in Widerspruch. Denn, wäre jene Erklärung richtig, so müsste z. B. wasserfreies Chloral auch andere positive Radikale leicht oder doch leichter, als Aldehyd es thut, zu binden im Stande sein. Nun aber wirkt Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung auf Aldehyd und es bildet sich Dimethylacetal. Chloral reagirt unter diesen Bedingungen aber noch nicht, sondern erst bei andauerndem Erhitzen auf 100° in geschlossenen Gefässen. Die Stabilität des Chloralhydrats erklärt Verfasser aus der annähernden Gleichheit der Dampfspannung von Chloral und Wasser; bei einem etwaigen Aldehydhydrat hingegen müsste wegen der grossen Verschiedenheit der Dampfspannungen von Aldehyd und Wasser der grösste Theil bereits dissociirt sein. Für

negative Radikale müsste nach der früheren Annahme der Aldehyd eine stärkere Bindekraft besitzen, als das Chloral. Dies trifft in der That zu. Denn während sich aus dem dem Aldehyd nahe stehenden α -Chloressigäther, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHClCH}_3$, leicht durch Essigsäure das Aethylidendiacetat darstellen lässt, tritt eine analoge Reaction bei dem mit Chloral in Beziehung stehenden Tetrachloressigäther, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHClCCl}_3$, nicht ein.

Foerster.

Ueber Saligeninessigsäure, von P. Biginelli (Separatabdruck aus: *Ann. di Chim.* vol. XII, ser. VI, 1890). Moleculare Mengen von Saligenin und Monochloressigsäure mit der entsprechenden Menge concentrirter Natronlauge erwärmt, vereinigen sich zu Saligeninessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Dieselbe krystallisirt aus Wasser und bildet glänzende, weisse Krystalle, die bei 120° schmelzen. Blei- und Calciumsalz sind pulvrige Niederschläge, das Baryumsalz ist löslich. Das Silbersalz krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser. Im trocknen Luftstrom auf 108 — 110° erhitzt, verliert die Substanz 1 Mol. Wasser und giebt einen caramelartigen, bei 140° schmelzenden Körper, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich nicht löst und nur von warmen Alkalilösungen aufgenommen

wird. Verfasser giebt ihm die Formel: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_4$.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Methylchloroform auf Phenol bei Gegenwart von Kali oder von Natron, von P. Biginelli (Separatabdruck aus: *Ann. di Chim.* Vol. XII., ser. VI, 1890). Versuche, nach der Reimer'schen Reaction bei Anwendung von Methylchloroform zu Oxybenzophenon zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Erhitzt man Phenol 14—16 Stunden mit Methylchloroform und 40—50 procentiger Kalilauge im Rohr auf 120 — 125° , so erhält man als einziges gut charakterisirtes Reactionsproduct Krystalle vom Schmp. 95 — 96° , deren Analyse zeigt, dass in ihnen Aethylendiphenolat, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, vorliegt. Sie sind in Aether sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und addiren 2 Atome Brom. Der so entstehende Körper bildet glänzende, gelbliche Krystalle vom Schmp. 125° , aus denen Natriumäthylat das Brom in der Wärme abscheidet.

Foerster.

Ueber die Gegenwart eines Cholesterins und eines löslichen Kohlenhydrates in den Samen von Cucumis Melo, von C. Forti (Separatabdruck aus: *Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane* Vol. XVIII, fasc. V). Im Fette der Samen vom Cucumis Melo findet sich zu etwa 0.1 Procent ein Körper von der Zu-

sammensetzung des gewöhnlichen Cholesterins, jedoch mit etwas abweichenden Eigenschaften. Der Schmp. liegt bei 160°; das moleculare Rotationsvermögen wurde zu + 14^o.17 bestimmt. Die Lösung der Substanz in Chloroform wird durch Schwefelsäure vom spec. G. 1.84 erst gelb, dann violett, dann blau; in beiden Fällen zeigt die Lösung, ebenso wie die sich rothbraun färbende Schwefelsäure, grüne Fluorescenz. Verdampft man die Lösung von Chloroform mit sehr wenig Eisenchlorid und Salzsäure, so bleibt ein gelber Rückstand, der beim Erwärmen violett wird und dann zu einer schmutzig-grünen Masse eintrocknet. Das Acetylderivat dieses Cholesterins bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 170—173°; das Benzoylderivat stellt in Alkohol schwer lösliche Kryställchen vom Schmp. 172—174° dar. — Das wässrige Extract der entfetteten Samen von Cucumis Melo reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen mit Mineralsäuren; der frisch bereitete Auszug dreht stärker nach rechts, als der mit Säuren gekochte. Aus der wässrigen Lösung hat Verfasser ein Kohlenhydrat in Gestalt eines gelblich weissen, sehr hygroskopischen Pulvers isoliren können. Dasselbe enthielt jedoch noch Asche. Die Phenylhydrazinverbindung, C₁₈H₂₂N₄O₄, schmilzt bei 184—186°. Der Körper scheint mit dem Milchzucker verwandt zu sein. Foerster.

Wirkung der salpetrigen Säure auf stickstoffhaltige Körper, von E. A. Klobbie (*Rec. trav. chim.* IX, 134—154). Verfasser hat salpetrige Säure auf folgende Verbindungen einwirken lassen: A) NH₂

. COOCH₃ wird angegriffen und zersetzt, B) C) D) NH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$

und zwei Homologe werden angegriffen und nitrosirt, E) NH $\begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$

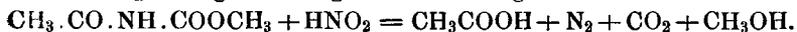
wird angegriffen und zersetzt, F) NH $\begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$ wird nicht ange-

griffen, G) N $\begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ wird nicht angegriffen, H) I) N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

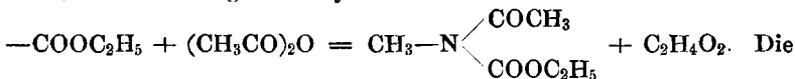
und ein Homologes werden nicht angegriffen. — Die aus den Verbindungen B, C und D erhaltenen Nitrosoderivate sind Flüssig-

keiten. Der Methyläther der Acetylamidoameisensäure, NH $\begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$

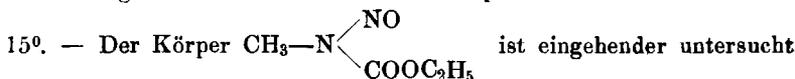
wurde aus Methylmethan und Acetylchlorid bereitet. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 93°. Salpetrige Säure zerlegt ihn gemäss folgender Gleichung:



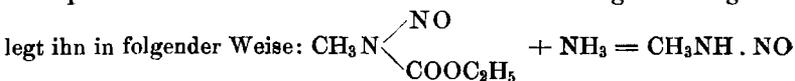
Die Verbindung F, der Methyläther der Carboxymethylamidoameisensäure, lässt sich aus Chlorameisensäureäther und Urethan vermittelt Natriums gewinnen; der Körper schmilzt bei 134°. Die Herstellung des Aethyl-esters der Methylacetylamidoameisensäure wurde durch Erhitzen von Methylurethan, Essigsäureanhydrid und Chlorzink bewirkt: CH_3NH



Verbindung siedet bei 189° und hat das spezifische Gewicht 1.083 bei



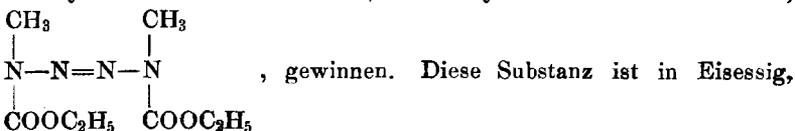
worden; er siedet unter einem Druck von 27 mm bei 70° und hat das spezifische Gewicht 1.133. Ammoniak in wässriger Lösung zer-



+ $\text{NH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. An Stelle der Verbindung $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{NO}$ treten ihre Spaltungsproducte, nämlich Stickstoff und Methylalkohol auf. Das Nitrosomethylurethan lässt sich mit Essigsäure und Zinkstaub redu-

ciren. Die Isolirung des zu erwartenden Hydrazins, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$,

ist nicht gelungen; dagegen lässt sich aus der Lösung, in welcher das Hydrazin enthalten sein muss, durch Oxydationsmittel das Tétrazon,



nicht aber in Wasser löslich. Sie schmilzt bei 127—128° und sublimirt bei etwa 180°. Der entsprechende Methyläther der Dimethyl-

tétrazondicarbonsäure, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} - \text{N} = \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_2$ schmilzt bei 184°, während

der Schmelzpunkt des Körpers $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{N} - \text{N} = \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_2$ schon bei 88—89° liegt.

Freund.

Beitrag zur Kenntniss des Cupreïns, von A. C. Oudemans jr. (*Rec. trav. chim.* IX, 171—183, vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 342). Verfasser hat folgende Salze des Cupreïns bereitet: Cupreïnkalium, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{KN}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe krystallisirt in hexagonalen La-

mellen, welche beim Erhitzen auf 115° 7 Mol. Wasser abgeben. Die entsprechende Natriumverbindung, $C_{19}H_{21}NaN_2O_2$, krystallisirt entweder mit 5 oder mit 8 Molekülen Wasser. Das Ammoniumsals wurde nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen, scheint jedoch entgegen der Annahme Hesse's existenzfähig zu sein. Ferner ist das specifische Rotationsvermögen des Cupreins, welches schon früher für die Lösungen in Säuren bestimmt war, nunmehr bei Gegenwart wechselnder Mengen von Alkalien ermittelt worden. Gegen Säuren verhält sich das Cuprein wie eine zweiwerthige Base, gegen Basen wie eine einwertige Säure. In Uebereinstimmung mit diesem Verhalten steht das Factum, dass das Rotationsvermögen des Alkaloids unter dem Einfluss von Säuren beträchtlich abweicht in den beiden Sättigungszuständen, während es in Gegenwart von Alkalien, bei einem Ueberschuss von letzterem, unverändert etwa -205° beträgt. Freund.

Ueber das asymmetrische Trinitrobenzol (1. 2. 4.), von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* IX, 184—196). Als Ausgangsmaterial diente *p*-Dinitrobenzol, welches mehrere Tage mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure unter allmählicher Steigerung der Temperatur erhitzt wurde. Das Reactionsproduct ist ein Gemisch von Tri- und Dinitrobenzol. Durch Erhitzen des Gemenges auf 150° und Einleiten von Kohlensäure lässt sich das letztere, welches leichter flüchtig ist, fast vollständig entfernen. Der Rückstand wird erst aus concentrirter Salpetersäure, dann aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Die neue Verbindung schmilzt bei 57.5° . Durch Erhitzen mit Natriummethylat entsteht daraus das Dinitroanisol, $C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 & 1. \\ (NO_2)_2 & 2.4. \end{matrix}$, Schmp. 88° . Das Dinitrophenetol, $C_6H_3 \begin{matrix} OC_2H_5 & 1. \\ (NO_2)_2 & 2.4. \end{matrix}$, schmilzt bei 86° . Unter dem Einfluss von Natronhydrat oder Soda entsteht aus dem Trinitrokörper das Dinitrophenol, indem die Nitrogruppe in 1 durch Hydroxyl ersetzt wird. Freund.

Ueber die Verwandlung des *o*-Chlor- und *o*-Bromnitrobenzols in *o*-Nitroanisol und *o*-Nitrophenetol, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* IX, 197—207). *o*-Chlornitrobenzol geht bei der Einwirkung von Natriummethylat quantitativ in das Nitroanisol über, während die entsprechende Bromverbindung nicht vollständig umgesetzt wird. Bei der Anwendung von *o*-Chlornitrobenzol und Natriumäthylat entsteht ein Product, welches 80 pCt. Nitrophenetol enthält; von der Bromverbindung werden nur zwei Drittel umgewandelt. Freund.

Ueber die directe Substitution in der aromatischen Reihe, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* IX, 210—219). Die bisher beobachteten Facten haben zu der empirischen Regel geführt, dass, wenn sich in einer aromatischen Verbindung zwei Nitrogruppen

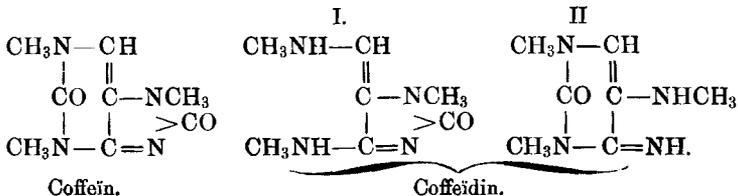
in *o*-Stellung zu einander befinden, eine derselben leicht gegen Hydroxyl oder den Rest des Ammoniaks austauschbar ist, während eine derartige Reaction nicht eintritt, wenn die beiden Nitrogruppen die *m*- oder *p*-Stellung einnehmen. Verfasser hat nun im Gegensatz zu den Beobachtungen von Hepp gefunden, dass das *p*-Dinitrobenzol beim Kochen mit Natronlauge in das *p*-Nitrophenolat sich verwandelt und in ähnlicher Weise Natriummethylat und Natriumäthylat unter Bildung von *p*-Nitroanisol und *p*-Nitrophenetol einwirken. Er stellt mit Bezug hierauf vorläufig folgende Regel auf: Wenn die Nitrogruppe oder ein Atom Chlor oder Brom im Benzol sich in *o*- oder *p*-Stellung in Bezug auf eine Nitrogruppe befinden, kann man für die ersteren Hydroxyl, Oxymethyl, Oxyäthyl oder den Rest von Ammoniak oder einem Amin einführen. Diese Regel wird nach des Verfassers Ansicht wahrscheinlich modificirt werden müssen, wenn weitere Erfahrungen vorliegen. Vor allem sollen mit den *m*-Verbindungen Versuche bei sehr hohen Temperaturen angestellt werden. Freund.

Ueber die Bildung des symmetrischen Dinitrophenols, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* IX, 208—209). Das symmetrische Trinitrobenzol verwandelt sich, wenn man es mit Natriummethylat kocht, leicht in das Dinitroanisol, welches bei 105° schmilzt. Durch Erhitzen desselben mit Salzsäure auf 170—180° wird es in das Dinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_2OH$, 1.3.5 übergeführt. Mit der Herstellung dieser Verbindung sind sämmtliche sechs Isomeren bekannt, welche die Theorie vorhersieht. Der neue Körper schmilzt bei 122°. Freund.

Bildung von Estern und Anhydriden mittelst Chlorkohlensäureäthyläthers, von Robert Otto und Wilhelm Otto (*Arch. d. Pharm.* 228, 499—516). Ueber den Verlauf der Reaction haben die Verfasser bereits selbst vor einiger Zeit in *diesen Berichten* XXI, 1516, kurzen Bericht erstattet. Die Reaction ist jetzt unter Anwendung von noch einigen anderen Säuren studirt worden. Es hat sich dabei ergeben, dass sich die Phenyllessigsäure in ihrem Verhalten den Fettsäuren anschliesst. Zweibasische Säuren reagiren etwas anders, wie die einbasischen. So lieferte bernsteinsaures Kalium, mit Chlorkohlensäureäther behandelt, Bernsteinsäure und Aethylbernsteinsäure, und in analoger Weise zerfiel auch die Phtalsäure. Freund.

Ueber das Coffeïdin, von E. Schmidt und M. Wernicke (*Arch. d. Pharm.* 228, 516—543). Die Verfasser haben das von Strecker angegebene Verfahren zur Herstellung von Coffeïdin in folgender Weise abgeändert: 10 g Coffeïn werden mit 25 g Barythydrat und 120 ccm Wasser bis zur Lösung erhitzt und etwa eine halbe Stunde in ruhigem Kochen erhalten. Das mit etwa 100—150 ccm heissem Wasser verdünnte Reactionsproduct wird zur Entfernung des entstandenen Baryumcarbonats filtrirt, das Filtrat vom überschüssigen

Baryt befreit und bis zur Syrupconsistenz eingeengt. Beim Zusammenreiben mit Schwefelsäure krystallisirt das Coffeïdsulfat, von welchem bei Verarbeitung der Mutterlaugen 40 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen wurden. Während das Coffeïdin bisher nur als öliges Liquidum bekannt war, ist es den Verfassern nunmehr gelungen, dasselbe krystallisirt zu erhalten, indem sie reines Sulfat mit Barythydrat mischten und die mit Wasser angefeuchtete Masse mit Chloroform erschöpften. Bei freiwilliger Verdunstung hinterblieb eine Flüssigkeit, die bald krystallinisch erstarrte. Aus Aether krystallisirt, wurde das Coffeïdin als farblose, bei 94° schmelzende und leicht zersetzliche Krystallmasse erhalten. Von Salzen wurde das Hydrojodid, $C_7H_{12}N_4O \cdot HJ$, das Hydrochlorid, $C_7H_{12}N_4O \cdot HCl$, das Nitrat, $C_7H_{12}N_4O \cdot HNO_3$ und die Platindoppolverbindung $(C_7H_{12}N_4O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$ analysirt. Die Verfasser haben ferner das Coffeïdin mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt. Zur Anwendung gelangte Salpetersäure, 1.4 spec. Gew., Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Brom und endlich Kaliumchlorat und Salzsäure. In allen diesen Fällen liess sich durch Ausschütteln des Reactionsproductes mit Aether Cholestrophan vom Schmp. $146 - 147^{\circ}$ nachweisen, während ausserdem Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin gebildet wird. In derselben Weise wie durch Barythydrat wird das Coffeïdin auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf $150 - 160^{\circ}$ zerlegt. In dem von Ammoniak und Methylamin befreiten Reactionsproducte wurde Ameisensäure und Sarkosin nachgewiesen. Bei der Behandlung des Coffeïdins mit Jodmethyl entsteht zuerst jodwasserstoffsäures Methylcoffeïdin, aus welchem die freie Base $(C_7H_{11}(CH_3)N_4O)$ in Form einer in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslichen, bei $86 - 88^{\circ}$ schmelzenden krystallinischen Masse gewonnen wurde. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $(C_7H_{11}(CH_3)N_4O \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 4H_2O$. Lässt man auf Methylcoffeïdin nochmals Jodmethyl einwirken, so entsteht das Jodhydrat des Dimethylcoffeïdins, $C_7H_{10}(CH_3)_2N_4O$, welches, aus dem Salz in Freiheit gesetzt, als blättrig-krystallinische Masse erhalten wurde. Was die Ueberführung des Coffeïns in Coffeïdin betrifft, so haben Maly und Andreasch beobachtet, dass zuerst unter Addition von einem Molekül Wasser eine Carbonsäure gebildet wird, welche unter Abspaltung von Kohlensäure in das Coffeïdin übergeht. Da diese Addition von Wasser an zwei Stellen des Coffeïnmoleküls vor sich gehen kann, so sind für das Coffeïdin zwei Formeln möglich:



Während E. Fischer, Maly und Andreasch sich für die erste Formel entschieden haben, neigen die Verfasser mehr der zweiten Formel zu, weil dieselbe, wenn man von molecularen Umlagerungen absieht, die Bildung von Cholestrophan bei der Oxydation leicht erklärt.

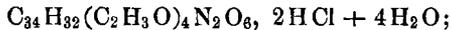
Freund.

Beiträge zur Kenntniss des Ostruthins, von August Jassy (*Arch. d. Pharm.* 228, 544—563). Verfasser hat bei Verarbeitung verschiedenartiger Imperatoriarrhizome stets nur ein und denselben Bitterstoff, nämlich die von Gorup-Besanez als Ostruthin bezeichnete Verbindung, zu isoliren vermocht. Die Reinigung des Körpers erfolgte durch Lösung desselben in Alkohol unter Zusatz von Kalihydrat und Ausfällen des Bitterstoffes mit Kohlensäure. Aus den Analysen, welche mit der bei 119° schmelzenden Substanz angestellt wurden, ergibt sich für dieselbe die Formel $C_{18}H_{20}O_3$, während Gorup-Besanez als einfachsten Ausdruck $C_{14}H_{17}O_2$ angenommen hat. Für das Acetylostruthin, $C_{18}H_{19}(C_2H_3O)O_3$, wurde der Schmelzpunkt bei 81° gefunden, die Propionylverbindung, $C_{18}H_{19}(C_3H_5O)O_3$, schmilzt bei $99-100^{\circ}$, das Isobutyrylderivat bei 81° . Das Benzoylostruthin, $C_{18}H_{19}(C_7H_5O)O_3$, zeigt den Schmelzpunkt 93° . Das von Gorup-Besanez beschriebene Product, welches durch Addition von Salzsäure an Ostruthin entsteht, erleidet, wie Verfasser beobachtet hat, schon bei geringer Temperaturerhöhung partielle Zersetzung. Ein Präparat, welches unter sorgfältiger Kühlung bereitet war, ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_3(HCl)_2$ hinweisen. Bei der Bromirung, welche in Chloroformlösung vorgenommen wurde, gelang es erst dann eine krystallisirte Verbindung zu gewinnen, als man zur Bindung der entstehenden Bromwasserstoffsäure kohlen-saures Natron in der Flüssigkeit suspendirte. Es wurden auf diese Weise bei 168° schmelzende Krystalle erhalten, die wahrscheinlich aus dem Ostruthin durch Addition von 1 Molekül Brom und Substitution eines Wasserstoffatoms entstanden sind, mithin die Formel $C_{18}H_{19}Br_3O_3$ besitzen. Methoxygruppen sind in dem Ostruthin, wie eine Prüfung nach der Zeisel'schen Methode lehrte, nicht vorhanden.

Freund.

Ueber einige Derivate des Morphins, von W. Danckwortt (*Arch. d. Pharm.* 228, 572—595). I. Acetyl-derivate des Morphins. Verfasser hat eine Anzahl von Versuchen zur Gewinnung von Acetyl-derivaten des Morphins theils wiederholt, theils neu angestellt. Er hat unter anderem dabei gefunden, dass das Diacetylmorphin beim Kochen mit Wasser eine Acetylgruppe abspaltet und in das α -Monoacetylmorphin übergeht. Ferner wurde nach den Angaben von Becket und Wright die β -Verbindung hergestellt. Das Auftreten eines dritten Isomeren, des γ -Monoacetylmorphin, welches sich bei jenem Process als Nebenproduct bilden soll, konnte von dem Ver-

fasser nicht beobachtet werden. Endlich wurde constatirt, dass durch den Eintritt zweier Acetylgruppen in das Molekül des Morphins die Beständigkeit desselben nicht erhöht wird. Weder durch Einwirkung von Salpetersäure noch durch die von Brom liessen sich charakterisirte Producte isoliren. II. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morphin. Hierbei wurde in Uebereinstimmung mit den Angaben von Becket und Wright und im Gegensatz zu denen von Polstorff ein Dibenzoylmorphin erhalten. III. Ueber die Einwirkung des Acetylchlorids auf Oxydimorphin. Oxydimorphin, welches nach den Angaben von Polstorff bereitet worden war, wurde 5 Stunden lang bei 100° mit Acetylchlorid digerirt und das Reactionsproduct, nach Entfernung des überschüssigen Säurechlorids, in Wasser aufgenommen. Durch Zersetzung der Lösung fiel eine Base, die durch Krystallisation aus Aether in schwach gelblichen Krusten vom Schmp. 250—255° erhalten wurde. Der Körper ist ein Tetraacetylproduct von der Zusammensetzung $C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6 + 5H_2O$. Das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat hat die Formel



das Platindoppelsalz enthält 6 Mol. Krystallwasser. IV. Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Apomorphin. Zur Anwendung gelangte das Chlorhydrat des Apomorphins, welches nach längerer Behandlung mit dem Säurechlorid sich in eine homogene, klare Masse verwandelt. Nach Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Aether versetzt. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle wurden aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; sie sind das Chlorhydrat des Monoacetylapomorphins $C_{17}H_{16}(C_2H_3O)NO_2 \cdot HCl$.

Freund.

Ueber Berberisalkaloide, von Ernst Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 228, 596—604). Nach einer Uebersicht über die in den letzten Jahren bei der Untersuchung des Berberins gewonnenen Resultate geht der Verfasser auf die Beziehungen ein, in welchen Berberin, Narcotin und Hydrastin zu einander stehen. Nachdem er früher bereits nachgewiesen, dass die aus Berberin dargestellte Hemipinsäure mit der aus Narcotin und Hydrastin gewonnenen identisch ist, hat er jetzt bei der Oxydation des Berberinsulfats mit Permanganat in alkalischer Lösung eine bei 176° schmelzende Säure erhalten. Letztere ist mit der von M. Freund und S. Lachmann aus dem Hydrastin gewonnenen Hydrastsäure, $C_9H_6O_6$, identisch, wodurch ein weiterer Beweis erbracht ist, dass das Berberin zum Hydrastin und somit zum Narcotin in Beziehung steht.

Freund.

Ueber Berberin und Hydroberberin, von R. Gaze, H. Schreiber und Ch. Stubbe (*Arch. d. Pharm.* 228, 604—662): I. Berberin. Zur Reindarstellung von Berberin eignet sich das von Schreiber zu-

erst beschriebene Acetonberberin, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot C_3H_6O$, für dessen Gewinnung ein verbessertes Verfahren mitgeteilt wird. Die Zersetzung der Acetonverbindung wird am besten durch längeres Erhitzen mit Alkohol und etwas Chloroform bewerkstelligt, und das abgeschiedene Berberin aus Wasser umkrystallisirt. Die lufttrockene Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$, jedoch scheint es, dass die Krystalle leicht $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser verlieren, welches in feuchter Atmosphäre wieder aufgenommen wird. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° an der Luft oder im Wasserstoffstrom verliert das Berberin 4 Mol. Wasser. Das aus Berberinsulfat mittelst Baryts abgeschiedene Alkaloid unterscheidet sich von dem aus der Acetonverbindung bereiteten insofern, als es leicht Kohlensäure anzieht. Auch giebt es beim Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrom seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser ab. Bei der Einwirkung von Brom auf Berberinsulfat entsteht ein unbeständiges amorphes Product von der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot Br_4 \cdot HBr + H_2O$, welches schon durch kalten Alkohol in die Verbindung $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot Br_2 \cdot HBr$ übergeführt wird. Die Darstellung eines Bromoformberberins gelang nicht, dagegen wurde ausser der schon bekannten Chloroformverbindung noch ein Dichloroform-Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot CHCl_3 + CHCl_3$, von Schreiber hergestellt. Der letzte Körper ist sehr unbeständig und verliert schon beim Trocknen ein Mol. Chloroform. Ferner gelang die Bereitung eines gut krystallisirten Alkohol-Berberins, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot C_2H_5OH$. Mit Aethylenbromid und mit Aethylenchlorid vermag frisch gefälltes Berberin kein Additionsproduct zu bilden, sondern es entsteht dabei das Brom- resp. Chlorwasserstoffsäure-Salz des Alkaloids. Hingegen wurde nochmals constatirt, dass Halogenalkyle, wie Jodäthyl und Jodamyl, sich mit dem Berberin zu schön krystallisirenden Ammoniumjodiden vereinigen. Endlich wurde ausser dem bereits beschriebenen Berberinwasserstoffhexasulfid noch eine Pentaverbindung, $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_5$, dargestellt, welch' letztere durch Einwirkung von gelbem Schwefelammon auf die Base sich bildet.

II. Hydroberberin. Aus den bei der Herstellung von Hydroberberin entfallenden Mutterlaugen wurde ein bei $169 - 170^\circ$ schmelzender Körper isolirt, der ein Methylhydroberberin, $C_{21}H_{23}NO_4$, zu sein scheint. Die Einwirkung von Jodmethyl auf das Hydroberberin ergab das schon früher beschriebene Jodmethylat, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_3J + H_2O$, welches auch in das Chlorid verwandelt wurde. Durch Umsetzung des letzteren mit Silbernitrat entsteht das Hydroberberinmethylnitrat, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_3 \cdot HNO_3 + H_2O$, vom Schmp. $251 - 252^\circ$. Das Goldsalz, welches bei $198 - 199^\circ$ schmilzt, hat die Formel $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_3 \cdot Cl \cdot AuCl_3$; die Platinverbindung ist normal zusammengesetzt. Die Ammoniumbase, aus dem Jodmethylat durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd gewonnen, hat wahrscheinlich die Formel $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_3OH + 4H_2O$

und schmilzt bei 162—164°. Beim Trocknen im Wasserstoffstrome hinterbleibt ein brauner Rückstand, aus welchem das bei 224—226° schmelzende Methylhydroberberin, $C_{21}H_{23}NO_4 + 2H_2O$, isolirt wurde. Das Sulfat desselben hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_4 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$; das Goldsalz sintert bei 130° zusammen und hat die Formel $C_{21}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$. Ganz analoge Verbindungen wurden in der Aethylreihe erhalten. Das Hydroberberinäthylnitrat, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5 \cdot HNO_3 + H_2O$, bildet gelbliche, bei 243—244° schmelzende Nadeln. Das Golddoppelsalz, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$, schmilzt bei 179—180°, die Platinverbindung, $(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$, bei 227—228°. Die Ammoniumbase bildet ein farbloses Pulver, welches stark Kohlensäure anzieht, bei 158—161° schmilzt und nach der Formel $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5OH + 4H_2O$ zusammengesetzt ist. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrom liefert es einen Rückstand, aus dem das Aethylhydroberberin, $C_{22}H_{25}NO_4 + 4H_2O$, in Form farbloser, bei 233—235° schmelzender Krystalle gewonnen wurde. Das Goldsalz desselben, $C_{22}H_{25}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, schmilzt bei 181—182°, das Platinsalz, $(C_{22}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ bei 218—219°. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Aethylhydroberberin trat keine Addition, sondern Bildung von Hydroberberinäthyljodid ein.

Freund.

Einwirkung von Isopropyljodid auf wässeriges Ammoniak bei 100° im Verhältnisse gleicher Moleküle, von H. und A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3], 4, 682—633). Während die Reaction zwischen Isopropyljodid und wässrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu einer vollständigen Vereinigung zu Monoisopropylaminjodhydrat führt (*diese Berichte* XXIII, Ref. 689), verläuft dieselbe bei 100° in der Weise, dass eine nicht unbedeutende Menge Propylen neben Monoisopropylammoniumjodid und einer geringen Menge Diisopropylammoniumjodid gebildet wird.

Schertel.

Einwirkung des Isopropylchlorides auf wässeriges Ammoniak im Verhältnisse gleicher Moleküle bei 140°, von H. und A. Malbot (*Bull. soc. chim.* [3], 4, 634). Neben Propylen entstehen Mono- und Diisopropylamin, die theils als Chlorhydrate, theils im freien Zustande gefunden wurden. Triisopropylamin wurde nicht gebildet, während Orthopropylchlorid und Isobutylchlorid unter gleichen Umständen leicht Tripropylamin und Triisobutylamin geben.

Schertel.

Bromanil, von S. M. Losanitsch (*Soc. Chemical Industry* [1890], 9, 146—147). Bromanil wurde nach dem in *diesen Berichten* XV, 471, vom Verfasser beschriebenen Verfahren dargestellt. Dasselbe krystallisirt nach Arzruni im monoklinen Systeme. In concentrirter Schwefelsäure ist es nicht löslich; durch längeres Kochen mit der-

selben wird es unter Entbindung von Brom langsam in ein schmutzig rothes Pulver von Bromanilsäure verwandelt. Das Silbersalz derselben ist amorph, das Baryumsalz bildet braune kreuzförmig verwachsene Prismen. Versetzt man eine kochende Lösung von Bromanil in Benzol oder Eisessig mit Anilin, so erhält man das Anilid der Bromanilsäure, $C_6Br_2O_2(NHC_6H_5)_2$ in Gestalt rhombischer Tafeln, welche im durchfallenden Lichte gelb, im reflectirten blauviolett erscheinen. Die Toluide, sowie das Xylid der Bromanilsäure wurden dargestellt.

Schertel.

Ueber die Einwirkung des Ameisensäureäthers auf Campher, von Claisen (*Sitzungsber. d. math. phys. Klasse d. k. bayr. Akad. d. Wissensch.* 1890, 445—479). Verfasser hat in Gemeinschaft mit A. W. Bishop die früher von ihm entdeckte Reaction des Ameisenäthers auf Ketone bei Gegenwart von Natriumäthylat (*diese Berichte* XX, 2191; XXI, 1135 und 1144) zur Aufklärung der Constitution des Camphers angewendet (*diese Berichte* XXII, 534). Der hierbei entstehende Formylcampher besitzt ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom. Mit Essigsäureanhydrid bildet er ein in Alkalien unlösliches Acetat $C_{11}H_{15}O_2(C_2H_3O)$, welches durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Seine Natriumverbindung tauscht, mit Jodäthyl behandelt, das Natrium leicht gegen Aethyl um. Lässt man dieses Aethylderivat mit rauchender Salzsäure stehen, so spaltet sich Aethyl ab und Formylcampher wird regenerirt. Sonach ist die Aethylgruppe dem übrigen Complexe durch Sauerstoff angekettet. Darum kann die Constitution des Formylcamphers nicht der Formel C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{CH-COH} \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$ (I), welche aus der Bil-

dungsgleichung zuerst sich ergibt, entsprechen. Wahrscheinlicher erschien in Folge dessen die tautomere Formel C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{C-COH} \\ || \\ \text{COH} \end{matrix}$ (II),

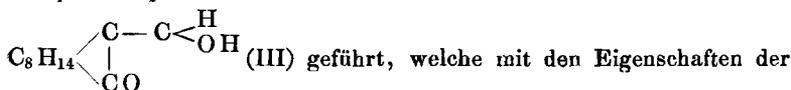
durch welche die Aehnlichkeit zum Ausdrucke kommt, welche zwischen dem Verhalten des Formylcamphers und demjenigen des Salicylaldehydes C_4H_4 $\begin{matrix} \text{C-COH} \\ || \\ \text{C(OH)} \end{matrix}$ in mancher Hinsicht besteht. Wenn sich beim Formylcampher so leicht eine Atomverschiebung, welche durch die Formel I und II versinnlicht wird, vollzieht, so war ein Gleiches bei dem Camphocarbonsäureäther C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{CH-COO C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$ (s. Ro-

ser, *diese Berichte* XVIII, 3112, und Haller, ebenda XIX, Ref. 682) zu erwarten. Aber der Aether konnte weder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat noch durch Behandeln mit Jodäthyl und Natriumäthylat in ein Aethylderivat übergeführt werden.

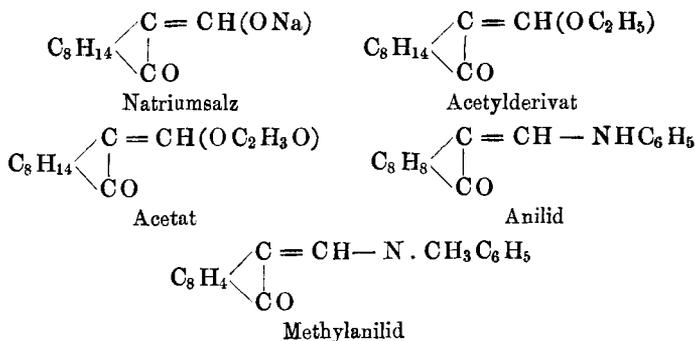
bei dem Camphocarbonsäureäther C_8H_{14} $\begin{matrix} \text{CH-COO C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$ (s. Ro-

ser, *diese Berichte* XVIII, 3112, und Haller, ebenda XIX, Ref. 682) zu erwarten. Aber der Aether konnte weder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat noch durch Behandeln mit Jodäthyl und Natriumäthylat in ein Aethylderivat übergeführt werden.

Nimmt man für Camphocarbonsäureäther und Formylcampher noch die gleiche Constitution an, so dass in beiden die Ketongruppe des Camphers bestehen bleibt, so muss im Formylcampher die zweifellos vorhandene Hydroxylgruppe an anderer Stelle, als innerhalb des Camphercomplexes zu suchen sein. Dann wird man zu der Formel



Verbindung in guter Uebereinstimmung steht. Die Anilinverbindung des Formylcamphers ist in Alkalien unlöslich und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Dieses wäre auffällig, wenn die Constitution der Formel II entspräche, weil alsdann die Verbindung noch einen Phenolrest enthielte. Auf die Aethylverbindung wirkt Anilin in der Kälte nicht, bei erhöhter Temperatur aber unter Abspaltung von Alkohol, indem dasselbe Anilid entsteht, wie aus der nicht äthylirten Verbindung. Man darf also für die Derivate des Formylcamphers folgende Formel annehmen:



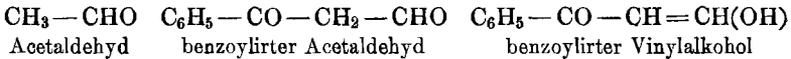
Durch Oxydation mit Chromsäure wird Formylcampher in das von Claisen und Manasse aus Isonitrosocampher erhaltene Campherchinon



auf die Natriumverbindung des Formylcamphers Diazobenzolchlorid einwirken, so erhält man unter Abspaltung von Ameisensäure das Monophenylhydrazon desselben Campherchinons. Unter der Annahme, dass das Diazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{NOH}$ sich verhalte, wie die isomere Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NO}$, erscheint diese Umsetzung als ein Austausch des zweiwerthigen Oxymethylenrestes $\text{CH}(\text{OH})$ gegen den Phenylhydrazinrest. — Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass der Formylcampher kein wahrer Aldehyd ist, weil er an Stelle der Formylgruppe

$\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ die zweiwerthige Oxymethylengruppe enthält. Gleiches

gilt für die aus Acetophenon und Ameisenäther hervorgehende Verbindung (*diese Berichte* XXI, 1137) und die von Claisen und Meierowitz dargestellten Ketoaldehyde (*diese Berichte* XXII, 3273), welche sich wie Formylcampher verhalten. Es scheint also allgemein, wenn im Acetaldehyd oder seinen Homologen ein Wasserstoffatom durch ein Säureradical ersetzt wird, eine Verschiebung der Aldehydform in die Vinylalkoholform stattzufinden.



Der Formylcampher (Schmp. 76—78°) siedet unter gewöhnlichem Drucke unzersetzt bei 240—243°. Bei längerem Aufbewahren zergeht er unter dem Einflusse von Sauerstoff oder Feuchtigkeit zu einer gelblichen, zähen Masse. Aus den Acetaten vieler Schwermetalle treibt er Essigsäure aus und bildet meist unlösliche Metallsalze. Aus der mit Natriumacetat versetzten alkoholischen Lösung fällt Eisenvitriol ein rothgelbes Oxydsalz, Eisenchlorid ein schön krystallinisches, fast schwarzes Oxydsalz. Eine wässrige Lösung von Kupferacetat erzeugt einen zeisigrünen Niederschlag $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Cu}_2 + 2\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$; das neutrale Salz ist olivengrün. Eine Lösung des Formylcampfers in Normalnatronlange konnte mehrere Stunden ohne erhebliche Veränderung gekocht werden; erst durch Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohre fand partielle Spaltung statt. — Die Acetylverbindung siedet bei 175—177° und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche bei 60—62° schmilzt. — Die Aethylverbindung, ein farbloses in Wasser und verdünnten Alkalien unlösliches Oel, siedet bei 266—268°; das spec. Gewicht ist bei 15° = 1.006. Die Benzylverbindung ist krystallisirt, schmilzt bei 45—46° und siedet unter einem Drucke von 16 mm bei 222—224°. Das Anilid des Formylcampfers krystallisirt in glänzenden, kurzen, farblosen Prismen, welche bei 156—159° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien. Concentrirte alkoholische Lösungen werden durch Eisenchlorid schön grün gefärbt. Das Methylanilid krystallisirt in prachtvollen diamantglänzenden Krystallen des rhombischen Systemes (genaue Messungen werden angegeben). Schmp. 124°. Schertel.

Die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Aceton, von Spencer B. Newbury und W. R. Orndorff (*Americ. Chem. Journ.* 12, 517—519). 1000 g reines Aceton (Siedepunkt 56.4°—56.6°) wurde in ein abgekühltes Gemisch von 1000 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.42) und 1200 g Wasser eingetragen. Die Reaction begann in den einzelnen Cylindern nach einigen Stunden und vollendete sich erst nach zwei Monaten, wonach die stark nach Cyanwasserstoff und Essigsäure riechende Flüssigkeit in einer weiten Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Im Rückstande wurden gefunden: Oxal-

säure, Ammoniumtetraoxalat und als Hauptmenge Oxyisobuttersäure. Brenztraubensäure wird in merklicher Quantität nicht gebildet. Die Entstehung von Cyanwasserstoffsäure bei der Oxydation organischer Substanzen ist nach Hantzsch die Folge der Reduction der Salpetersäure zu Salpetrigsäure und der Bildung von Isonitrosoverbindungen (*Lieb Ann.* 222, 65). Durch Addition der Blausäure zu Aceton entsteht, wie bereits Städeler beobachtet hat, das Nitril der Oxyisobuttersäure (*Lieb. Ann.* 111, 320).

Schertel.

Einwirkung des Propionsäurealdehydes auf Alkohole, von Spencer B. Newbury und M. W. Barnum (*Americ. Chem. Journ.* 12, 519—520). Wird Propionsäurealdehyd mit Alkohol und Eisessig im geschlossenen Gefäße auf 100° erhitzt, so entsteht das entsprechende Acetal oder Propylidendiäthyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Mit Methylalkohol wird der Propylidendimethyläther (Siedepunkt 86—88°) erhalten.

Schertel.

Die Addition der Elemente des Alkohols zu ungesättigten Verbindungen. I. Einwirkung des Alkohols auf Acrolein, von Spencer B. Newbury und E. M. Chamot (*Americ. Chem. Journ.* 12, 521—525). Wird Acrolein mit Alkohol und Eisessig erhitzt, so erhält man nach Alsberg (*Jahresberichte* 1864, 495) Isotriäthylin; Tawildaroff (*diese Berichte* XII, 1487) dagegen konnte nicht zu diesem Ergebniss gelangen. Als die Verfasser Alsberg's Versuch wiederholten, fanden sie, dass das Acrolein unter Bildung theerartiger Producte völlig zersetzt wurde. Als aber Acrolein und Alkohol ohne Eisessig fünf Tage lang auf nur 50° erwärmt wurden, erhielt man nach dem Durchschütteln der Flüssigkeit mit concentrirter Chlorcalciumlösung ein leichtes farbloses Oel von fruchtartigem Geruche und dem spec. Gew. 0.8959, welches unter 11 mm Quecksilberdruck bei 85°, unter gewöhnlichem Drucke bei 180—185° (mit beträchtlicher Zersetzung) siedet. Die Verbindung erwies sich als Isotriäthylin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. — **II. Einwirkung von Crotonaldehyd auf Alkohol**, von Spencer B. Newbury und W. S. Calkin. Zur Darstellung des Crotonaldehydes wurde mit Vortheil folgende Abänderung des Verfahrens von A. Michael benutzt: 10 g trockenes Natriumcarbonat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und die in Eiswasser gekühlte Lösung nach und nach mit 200 g gleichfalls auf 0° abgekühlten Aldehyd versetzt, und die Mischung mehrere Stunden in der Temperatur des Raumes gelassen. Das gebildete Aldol wird mit Aether ausgeschüttelt und, nachdem der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt ist, mit Hilfe einer langen Hempel-Röhre der Destillation unterworfen. Man gewinnt 30 pCt. des angewandten Aldehydes

als Crotonaldehyd. Derselbe vereinigt sich mit Alkohol nur in Gegenwart von Chlorzink. Das so erhaltene Triäthoxybutan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ siedet mit nur geringer Zersetzung bei 190° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0.8825. Schertel.

Die Oele des indischen Grasses, von F. D. Dodge (*Americ. Chem. Journ.* 12, 553—565). (Die erste Abhandlung siehe in *diesen Berichten* XXIII, Ref. 175.) Als spezifisches Rotationsvermögen des Citronellaldehydes ergab sich $[\alpha]_D = +4^\circ 50'$; die Molecularrefraction wurde gefunden: $R_a = 47.6$, welche mit derjenigen für die Formel der offenen Kette $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{COH}$ berechneten übereinstimmt. Das aus dem Aldehyde gewonnene Cymol siedet zwischen 175° und 180° und scheint durch Salpetersäure zur Paratolylsäure oxydirt zu werden. — Citronellalphosphorsäure. Die früher bereits erwähnte krystallisirbare Verbindung, welche neben anderen bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf den Aldehyd entsteht, ist eine starke einbasische Säure, welche krystallisirbare Salze bildet. Ihre alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Weil die Säure ammoniakalische Silberlösung selbst beim Kochen nicht zu reduciren vermag, scheint bei der Bildung die Aldehydgruppe in Reaction zu treten, so dass die Constitution wahrscheinlich der Formel $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{CH} \langle \text{O} \rangle \text{PO} \cdot \text{OH}$ entspricht. — Lemongrasöl. Dieses lichtgelbe Oel von unsicherer Herkunft, hat bei 15° das spec. Gew. 0.8955 und destillirt zwischen 200° und 240° . Gegen Phenylhydrazin und gegen ammoniakalische Silberlösung verhält es sich wie Citronellaöl. Zur Abscheidung des darin enthaltenen Aldehydes wurde ein Liter Oel auf einmal zu der lauwarmen Lösung von 1000 g Natriumbisulfit in 5 Liter Wasser gesetzt und mehrere Minuten heftig umgerührt. Die Mischung erwärmt sich und eine teigige Masse der Bisulfitverbindung scheidet sich aus. Nach einigen Stunden findet man dieselbe vollkommen wieder gelöst; man erhält eine schwere wässrige Lösung und darüber eine Schicht Oel, welches mit Bisulfit keine Verbindung einzugehen vermag. Aus der wässrigen Flüssigkeit kann der Aldehyd durch einen Ueberschuss von Natriumhydroxyd abgeschieden werden. Versetzt man die Lösung dagegen mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure, so erfolgt eine starke Fällung von Salz, der Aldehyd aber bleibt gelöst. Der Aldehyd ist ein gelbes Oel von angenehmen Citronengeruch und einem spec. Gew. = 0.8968 bei 15.5° . Er beginnt bei 225° zu sieden, erleidet jedoch Zersetzung dabei. Seine empirische Formel ist diejenige des Camphers, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$; des Geruches wegen wird von dem Verfasser der Name Citriodor-Aldehyd vorgeschlagen. — Lässt man auf den in Aether gelösten Aldehyd Phosphorsäureanhydrid bei niedriger Temperatur einwirken, so resultirt ein heftig riechendes Oel, welches bei

200—260° übergeht und eine stark fluorescirende Substanz, welche bei 260° noch nicht flüchtig ist. Lässt man das Anhydrid direct auf den Aldehyd wirken, so erhält man eine nach Cymol riechende Substanz, welche als *p*-Methylpropylbenzol erkannt wurde. Salzsäure verwandelt den Aldehyd in ein dunkelrothes Oel, aus welchem durch Wasserdampf gewöhnliches Cymol abgeschieden wird, welches bei der Oxydation die bei 180° schmelzende *p*-Tolnylsäure liefert. — Indisches Geraniumöl (Ingweröl, Rusa u. s. w.) (vergl. Semmler, *diese Berichte* XXIII, 1098a). Der Hauptbestandtheil dieses Oeles, das Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, hat bei 21° das spec. Gew. 0.8813. Durch Schmelzen mit Kali oder durch Oxydation mit Permanganat liefert es Isovaleriansäure; bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid erhält man ein Terpen, das Geranien $C_{10}H_{16}$, welches bei 162—164° siedet und optisch inactiv ist. Geraniol absorbiert Chlorwasserstoffgas, dabei entsteht ein gelbes aromatisch riechendes Oel, das Geranylchlorid, welches zum Unterschiede von dem isomeren Bornylchloride optisch unwirksam ist. Im Geraniol und Citronellaldehyd scheinen die Kohlenstoffatome zu einer offenen Kette verbunden zu sein und leicht Condensation zu erleiden unter Bildung von Terpenen, während die isomeren Borneol, Terpeneol u. a. einen Kern von sechs Kohlenstoffatomen besitzen. — Verfasser verzichtet auf das weitere Studium des Geraniols zu F. W. Semmler's Gunsten (s. *diese Berichte* XXIII, 1098).

Schertel.

Physiologische Chemie.

Ueber die nächste Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Proteine und über eine Gruppe eigenthümlicher Eiweisskörper und Albumosen, von R. Neumeister (*Zeitschr. f. Biologie* 26, 57—83). Nachdem Neumeister sich überzeugt hatte, dass die primären Albumosen in ihre Deuteroalbumosen und dann letztere in ihre Peptone, ganz wie bei der peptischen Verdauung, übergeführt werden, wenn man die neutralen Lösungen einige Zeit auf 150—160° erhitzt, verwandte er zu den Versuchen Fibrin, welches mit warmer Kochsalzlösung gewaschen und wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde. Wird Fibrin mit Wasser in Glaskolben gebracht und im Papin'schen Topf eine Stunde auf 160° erhitzt, so werden als Zersetzungsproducte erhalten Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Pepton. Lässt man statt Wasser eine Lösung von Natriumcarbonat 0.5 pCt. auf