

Organische Chemie.

Ueber Thioxanthon, von C. Graebe und O. Schulthess (*Lieb. Ann.* 263, 1—15). Wie Ziegler (*diese Berichte* XXIII, 2471) mitgetheilt hat, kann man aus Phenylthiosalicylsäure Thioxanthon, $C_6H_4 < \overset{S}{CO} > C_6H_4$, bereiten in ähnlicher Weise, wie man nach Graebe aus Phenylsalicylsäure Xanthon, $C_6H_4 < \overset{O}{CO} > C_6H_4$, gewinnt. Verfasser haben nunmehr Ziegler's Untersuchung fortgesetzt und analytisch ausgearbeitet. Die aus salzsaurer *o*-Diazobenzoësäure und Natriumthiophenylat entstehende gelbe Diazoverbindung $C_6H_4(CO_2H) \cdot N_2SC_6H_5$ schmilzt bei 60° unter Explosion und wird durch Alkalien unter Stickstoffabgabe in Phenylthiosalicylsäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$ (Z.'s Diphenylsulfid-*o*-carbonsäure) vom Schmelzpunkt 166° verwandelt, deren K- und NH_4 -salz in Nadeln krystallisiren, und deren Aethylester (Nadeln) bei 151° schmilzt. Die Säure wird 1. durch warme, verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Sulfobenzid-*o*-carbonsäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot SO_2C_6H_5 + H_2O$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 99° ; wasserfrei: Schmp. 152°), und 2. durch Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Thioxanthon (vgl. l. c.) übergeführt. Letzteres wird 1. durch Kaliumhydrat bei 200° in Phenylthiosalicylsäure zurückverwandelt, 2. durch Chromsäure in Eisessig zu Beckmann's Benzophenonsulfon $C_6H_4 < \overset{SO_2}{CO} > C_6H_4$ oxydirt, 3. durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (5—6 Stunden auf 160 — 180°) fast quantitativ (weniger gut durch Zinkstaubdestillation) zu Diphenylenmethansulfid, $C_6H_4 < \overset{S}{CH_2} > C_6H_4$, reducirt. Letzteres stellt Nadeln vom Schmp. 128° dar, siedet bei 340° [730 mm] und bildet sich auch, wenn man Phenyl-*o*-tolylsulfid $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Sdp. 304.5° [724 mm]) durch ein schwach rothglühendes Rohr leitet. Benzophenonsulfon (s. oben) wird durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 160 — 170° zu Diphenylenmethansulfon $C_6H_4 < \overset{SO_2}{CH_2} > C_6H_4$ (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 170°) reducirt.

Gabriel.

Ueber Chloranil, von C. Graebe (*Lieb. Ann.* 263, 16—31). Zur Darstellung des Chloranils, $C_6Cl_4O_2$, empfiehlt Verfasser die Oxydation von salzsaurem *p*-Phenylendiamin mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Das auf diese Weise erhältliche rohe Chloranil enthält Trichlorchinon, welches man durch Behandlung des Rohproductes mit Salzsäure in Tetrachlorhydrochinon verwandelt und dann durch

Kaliumchlorat oder -bichromat zu Chloranil oxydirt. (Einzelheiten siehe im Original.) Reines Chloranil schmilzt im verschlossenen Röhrechen bei 290°.

Zur Darstellung der Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$ kann man zweckmässig das rohe Chloranil (s. oben) mit Natronlauge behandeln. Die Säure enthält nicht 1 Mol. Krystallwasser (Erdmann), sondern deren zwei und wird bei 100° schnell wasserfrei. In 100 Theilen Wasser von 13.5° (98.8°, 99°) lösen sich 0.19 (1.37, 1.41) Theile wasserfreie Chloranilsäure. Das Kaliumsalz enthält 1, das Natrium-
salz 4 Mol. Krystallwasser.

Reduction und Trennung von Tri- und Tetrachlorchinon. Wenn man das mit Alkohol befeuchtete Gemisch (s. oben) mit 10 Theilen Wasser übergiesst, 10 Minuten lang mit Schwefligsäuregas behandelt, dann filtrirt und sofort mit Wasser wäscht, so geht das aus dem Trichlorchinon entstandene Trichlorhydrochinon grösstentheils ins Filtrat über; der Rückstand wird vom Rest des Trichlorhydrochinons und von etwas Tetrachlorhydrochinon durch Ausziehen mit Alkohol befreit und besteht dann aus unverändertem Tetrachlorchinon. Zur Ueberführung des letzteren in Tetrachlorhydrochinon ist Jodwasserstoffsäure und rother Phosphor zu empfehlen.

Perchlorbenzol wird aus Chloranil glatt gemäss der Gleichung: $C_6Cl_4O_2 + PCl_5 + PCl_3 = C_6Cl_6 + 2POCl_3$ erhalten, wenn man die drei Substanzen im Mengenverhältniss 6 : 6 : 5—6 auf 190—200° vier Stunden lang erhitzt.

Gabriel.

Ueber Bromanil, von C. Graebe und L. Weltner (*Lieb. Ann.* 263, 31—38). Darstellung des Bromanils. Eine Lösung von 10 g *p*-Phenylendiamin in 40 ccm Eisessig wird zu 40 ccm Brom unter Kühlung allmählich zugesetzt, das Ganze durchgerührt, über Nacht stehen gelassen, dann auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser versetzt und abfiltrirt. Das dunkle Product wird getrocknet und dann (zweimal) mit 40 ccm Salpetersäure erwärmt und eingedampft; der dabei verbliebene gelbe Rückstand (A.) liefert aus Toluol umkrystallisirt 27—28 g Bromanil (Schmp. 295—300°; ganz rein: 300°).

Zur Bereitung der Bromanilsäure kann man das rohe Bromanil (A.) mit Kalilauge behandeln; die Säure verliert ihr Krystallwasser allmählich an der Luft, löst sich in 100 Theilen Wasser von 99° zu 2.26—2.24 Theilen und liefert ein Natriumsalz mit 4, ein Kaliumsalz mit 2 Mol. Krystallwasser. — Brom wird durch ein Gemisch von Phosphorchlorid und -oxychlorid bei 190—200° in Hexachlorbenzol und durch ein Gemenge von je 2 Theilen Phosphorpenta- und -tribromid bei 260—280° in Hexabrombenzol verwandelt. — Wird Bromanil (1 Theil) in 40 ccm einer warmen Lösung,

welche 2.8 g Kaliumdisulfit enthält, eingetragen und unter Erwärmen gelöst, so krystallisirt aus der eingeengten Flüssigkeit $C_6Br_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$ (farblos); die Lösung dieses Salzes giebt mit Chlorbaryum allmählich farblose Nadeln von



Gabriel.

Ueber Tetrazotsäure, Oxy- und Dioxytetrazotsäuren, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 263, 73—108). Veranlasst durch die Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Säuren auf salpetrigsaures Benzenylamidin eine Säure $C_7H_6N_4O_2$, also von der Zusammensetzung eines Dinitrosobenzenylamidins entsteht (siehe *diese Berichte* XXI, 1250), hat Verfasser weitere Untersuchungen anstellen lassen, deren wesentlichste Ergebnisse die Folgenden sind:

1. Auch aus anderen Amidinen entstehen, wenn in ihnen der Wasserstoff der Gruppe $C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ nicht durch Alkyle ersetzt ist, entsprechend zusammengesetzte Säuren.

2. Die erhaltenen Säuren $X.CN_4O_2H =$ Dioxytetrazotsäuren (z. B. $C_6H_5.CN_4O_2H =$ Benzenyldioxytetrazotsäure) werden durch Natriumamalgam zu Oxytetrazotsäuren, $X.CN_4OH$ (z. B. $C_6H_5.CN_4OH =$ Benzenyloxytetrazotsäure), oder zu Tetrazotsäuren, $X.CN_4H$ (z. B. $C_6H_5.CN_4H =$ Benzenyltetrazotsäure), reducirt.

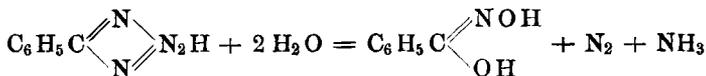
3. Die Dioxytetrazotsäuren zerfallen, wenn man sie aus ihren Salzen frei macht; ihre trockenen Metallsalze sind äusserst explosiv.

4. Die Oxytetrazotsäuren stehen bezüglich der Beständigkeit in der Mitte zwischen den sehr labilen Dioxytetrazotsäuren und den recht beständigen Tetrazotsäuren, welch' letztere ebensowenig wie ihre Salze explosiv sind.

5. Nach Raoult'schen Bestimmungen kommt der Benzenyltetrazot- und Oxytetrazotsäure die Formel $C_7H_6N_4$ resp. $C_7H_6N_4O$ zu.

6. Bezüglich der Constitution der vorliegenden Körper ist bis jetzt Folgendes ermittelt: a) Die hypothetische freie Benzenyldioxytetrazotsäure ist anscheinend $C_6H_5.C \begin{array}{l} \text{N.NO} \\ \diagdown \\ \text{N:NOH} \end{array}$, giebt die

Liebermann'sche Nitrosoreaction und zerfällt in Benzonitril, Stickstoff und Stickoxyd. b) Benzenyltetrazotsäure zerfällt durch concentrirte Salzsäure gemäss der Gleichung: $C_7H_6N_4 + 2H_2O = C_6H_5.NH_2 + CO_2 + N_2 + NH_3$, wobei möglicherweise intermediär nach der Gleichung:



Benzhydroxamsäure auftritt, welche sich bekanntlich in Anilin und Kohlensäure (*Lieb. Ann.* 175, 320) zerlegen lässt. Die Benzenyltetrazotsäure könnte, ähnlich der von Bladin (*diese Berichte* XVIII, 2911 und XIX, 2704) isomeren Verbindung

$\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagdown \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$, ein Phenyltetrazol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagdown \text{NH} \text{---} \text{N} \end{array}$ sein, oder sie könnte als eine dem

Benzoylazoimid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ (Curtius, *ebend.* XXIII, 3024),

entsprechende Imidoverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array}$, aufzufassen sein.

c) Benzenyloxytetrazotsäure giebt nicht die Liebermann'sche Reaction, ist also keine Nitroverbindung.

Es folgt die Beschreibung der Versuche.

1. *Benzenyldioxytetrazotsäure*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$, von W. Lossen und F. Mierau (S. 81—87). Statt der in *diesen Berichten* XXI, 1251 angegebenen Mengenverhältnisse zur Darstellung der genannten Säure (= Dinitrosobenzylamidin) empfehlen Verfasser jetzt folgende Mengen: 20 g salzsaures Benzenylamidin in 100 ccm Wasser von 60 bis 70° werden mit 80 ccm Kaliumnitritlösung (= 80 g KNO_2) versetzt und dann 20 ccm Salpetersäure ($d = 1.20$) eingetropfelt; das ausgeschiedene dioxytetrazotsäure Benzenylamidin (höchstens 37 g) wird nach 2 Stunden abfiltrirt. — Einzelheiten siehe in der citirten Abhandlung.

2. *m-Nitrobenzenyldioxytetrazotsäure*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4\text{O}_2\text{H}$, ist von Max Neubert (S. 87—92) analog der nicht nitrirten Säure bereitet und durch folgende Salze charakterisirt worden: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{K}$, stark explosiv, farblos, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich; $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Ba}$, sehr schwer löslich, explosiv; $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{Ag}$, sehr explosiv; $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{NH}_4$, Nadeln, verpufft bei ca. 152° ohne Knall; $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{NH}_3\text{O}$, Nadeln, schwach verpuffend; $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$, gelbliche Nadelchen, schmilzt bei 130° unter Gasentwicklung. Das *m*-Nitrobenzenylamidinsalz der Säure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2$, ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 176° schmilzt und zerfällt.

3. *Phenäthyldioxytetrazotsäure*, von Clemens Lossen (S. 92 bis 97). Als Ausgangsmaterial diente Benzyleyanid (Phenylacetonitril); daraus wurde das Phenyläthylamidin bereitet und dieses ähnlich den oben genannten Amidinen in Phenyläthyldioxytetrazotsäure verwandelt. Letztere liefert folgende Salze: $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{K}$, aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättern, und $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}$, eine weisse Fällung; beide sind explosiv. Das Phenäthylamidinsalz,

$C_7H_8N_4O_2 \cdot C_7H_{10}N_2$, krystallisirt in Nadelchen des rhombischen Systems.

4. *Reduction der Benzenyldioxytetrazotsäure*, von Clemens Lossen (S. 96—97). Wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes der Säure mit Natriumamalgam reducirt und dann angesäuert, so fällt ein Gemisch von Benzenyloxytetrazotsäure und Benzenyltetrazotsäure, von denen letztere weniger in Alkoholäther löslich ist als die erstere.

5. *Benzenyloxytetrazotsäure*, $C_7H_6N_4O + H_2O$, von Clemens Lossen (S. 97—101) krystallisirt aus kochendem Wasser in rhombischen (oder monosymmetrischen?) Nadeln, welche bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Die krystallwasserhaltige Säure ist haltbar, während die (bei 105°) entwässerte leicht unter Abgabe nitroser Dämpfe zerfällt; sie scheint unter Umständen wasserfrei zu krystallisiren. Salze: $C_7H_5N_4OK$, krystallinisch; $(C_7H_5N_4O)_2Ba + 3H_2O$, Blättchen; $C_7H_5N_4OAg$, unlöslich, farblos.

6. *Benzenyltetrazotsäure*, $C_7H_6N_4$, von Clemens Lossen (S. 101 bis 108), krystallisirt aus kochendem Wasser, besser aus Alkohol in rhombischen, hemimorphen, farblosen Nadeln, schmilzt bei $212—213^\circ$ unter Zersetzung und liefert beim langsamen Erhitzen eine schön rothe Schmelze, während sie beim schnellen Erhitzen sehr stürmisch, oft unter Feuererscheinung, zerfällt, wobei im Probirrohr ein dunkelgrüner, zäher Beschlag entsteht, dessen Dampf roth oder violett erscheint. Die Säure lässt sich titriren, wird durch Salzsäure bei 220° gespalten (s. d. obige Einleitung) und liefert die Salze: $C_7H_5N_4K$, in perlmutterglänzenden Blättchen, $(C_7H_5N_4)_2Ba + 3H_2O$, in Blättchen und $C_7H_5N_4Ag$, als käsige Fällung, sowie einen Aethylester als dickes, wasserunlösliches Oel.

Gabriel.

Ueber die Gerbsäure des Eichenholzes, von Carl Böttlinger (*Lieb. Ann.* 263, 108—125). Wenn man Aceteichenholzgerbsäure in schwach siedender alkalischer Lösung mit Natriumamalgam reducirt, so entstehen ausser Essigsäure, Oxalsäure, Eichenholzgerbsäure und Spuren Gallussäure die folgenden 4 Producte: 1. Hydroquercinsäure $C_{15}H_{18}O_7$ resp. $C_{15}H_{16}O_6$, welche graubraune Flocken bildet, bitter schmeckt, von kochendem Wasser merklich und von Alkohol leicht gelöst wird, hygroskopisch ist, ein Diacetylproduct $C_{15}H_{14}(C_2H_3O)_2O_6$ (braungraues Pulver) und voluminöse, amorphe Salze $(C_{15}H_{15}O_6)_2Ba$ und $(C_{15}H_{15}O_6)Pb$ liefert; die Säure $C_{15}H_{16}O_6$ ist aus dem Quercin (-Eichenholzgerbsäure) $C_{15}H_{12}O_8$ mithin durch Austritt von O_3H_4 entstanden. 2. Querlacton $C_5H_6O_2$, welches noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte, in kochendem Wasser schmilzt, sich wenig darin löst, leicht von Essigsäure gelöst und daraus durch Wasser als weissgraue Substanz gefällt wird; sein Bleisalz ist $(C_5H_7O_3)_2Pb$. 3. Eine Säure, deren Kalksalz Eigen-

schaften und den Kalkgehalt des trioxybuttersauren Kalkes hat.
4. Eine sehr oxydable Substanz, deren ätherische Lösung Papier intensiv röthet.

Aus Aceteichenrindegerbsäure gewinnt man durch Reduction mit Natriumamalgam Producte, welche auch aus der Aceteichenholzgerbsäure entstehen: die leicht oxydable Substanz tritt ganz zurück, dagegen treten ausserdem Hydroquergalsäure, $C_{14}H_{14}O_6$, und die vom Verfasser aus Gallussäure gewonnene Lagsäure, $C_4H_4O_3$, auf. Um das Gemisch von Hydroquercinsäure und Hydroquergalsäure zu trennen, wird es mit 20procentiger Essigsäure gekocht, wobei erstere sich löst und die mitgelöste Hydroquergalsäure sich schon während des Erkaltens der Lösung fast vollkommen wieder abscheidet; letztere Säure fällt aus ihrer Lösung in Ammoniak durch Salzsäure als braunrother Niederschlag.

Gabriel.

Ueber Anilbrenztraubensäure, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 263, 125—128). Anilbrenztraubensäure (ein kreideweisses Pulver, bei 122° unter Zerfall schmelzend) wird in Chloroform suspendirt und mit Brom behandelt; es entsteht Tribromdianilidobrenztraubensäure $C_{15}H_{13}Br_3N_2O_2$, welche aus Alkohol in feinen Nadeln anschiesst und bei 264° unter Zerfall und Abgabe eines krystallinisch erstarrenden Destillates schmilzt.

Gabriel.

Ueber Aldepalmitinsäure, von J. Alfred Wanklyn (*Soc. Chem. Ind.* X, 212—214). In einer Mittheilung über die Constitution des Butterfettes (*Soc. Chem. Ind.* X, 83) behauptete der Verfasser, dass das Butterfett kein neutrales Glycerid sei, weil er bei einem Versuche nur die Hälfte des erforderlichen Glycerins gefunden hatte. Die in Wasser unlöslichen Säuren der Butter seien keineswegs Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, sondern wenigstens zur Hälfte eine neue Säure die er Aldepalmitinsäure nennt, weil sie zwei Atome Wasserstoff weniger als Palmitinsäure enthält. Zur Darstellung derselben wurden die Fettsäuren der fractionirten Lösung mit kaltem Alkohol unterworfen, in welchem die neue Säure schwer löslich ist. Sie soll einen um 12° niedriger liegenden Schmelzpunkt als Palmitinsäure besitzen und sich auszeichnen durch die Eigenschaft, die fünffache Menge ihres Gewichtes an Alkohol in sich aufnehmen zu können. Verfasser theilt Analysen der Salze mit Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Silber mit (siehe auch: W. Johnstone unten S. 408).

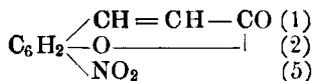
Schortel.

Beiträge zur Kenntniss der Aconitinalkaloide; I. Ueber das krystallisirte Alkaloid von *Aconitum Napellus*, von W. R. Dunstan und W. H. Ince (*Pharm. Journ. Trans.* 1891, 857). Die mit Amylalkohol extrahirte Wurzel ergab gelblich gefärbte Krystalle, die gereinigt bei 188.5° schmelzen und die Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$ be-

sitzen. In Wasser sind sie schwer löslich, etwas leichter in Alkohol und Aether, am besten in Benzol und Chloroform. Für eine alkoholische Lösung der freien Base wurde Rechtsdrehung constatirt, $\alpha_D = +10.78^\circ$, während die wässrige Lösung des Bromhydrats nach links ablenkt $\alpha_D = -30.47$. Es wurden zwei Golddoppelsalze erhalten: $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot HAuCl_4$, Schmp. 135.5° und $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot AuCl_4$, Schmp. 129° . Durch Erhitzen des Aconitins mit Weinsäure im Schiessrohr wurde das von Wright und Luff erwähnte Dehydroaconitin oder Apoaconitin gewonnen. Es bildet Krystalle vom Schmp. 186.5° , welche die Zusammensetzung $C_{33}H_{43}NO_{11}$ zeigen. Von den drei dargestellten Goldsalzen besitzt das eine die Formel $C_{33}H_{43}NO_{11} \cdot HAuCl_4$, Schmp. 141° . Das andere hat dieselbe Zusammensetzung und enthält 2 Moleküle Wasser, Schmp. 129° , während das dritte eine basische Verbindung ist, $C_{33}H_{43}NO_{11} \cdot AuCl_3$, Schmp. 147.5° . Durch längeres Erhitzen mit Wasser wurde eine amorphe Basis, $C_{26}H_{41}NO_{11}$, gewonnen, neben Benzoëssäure. Die Basis scheint mit dem Aconin von Beckel und Wright identisch zu sein.

Freund.

Ueber Metanitrocumarin, von Carl Täge (*Arch. d. Pharm.* 229, 71—83). Durch Nitriren von Cumarin wird das bei 187° schmelzende Nitroproduct gewonnen, welches bei der Oxydation unsymmetrische Metanitrosalicylsäure liefert. Das Nitrocumarin lässt sich in ammoniakalischer Lösung durch Zusatz von Eisensulfat leicht reduciren und verwandelt sich dabei in das schon von Frapoli und Chiozza beschriebene Amidocumarin. Von anderen Derivaten beschreibt Verfasser ein bei 151° schmelzendes Dibrommetanitrocumarin. — Behandelt man Nitrosalicylaldehyd (Schmp. 125°) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht dasselbe Nitrocumarin, welches durch directe Nitrirung erhalten wird, und dem, wie das Ergebniss der Oxydation lehrt, die Structur



zukommt.

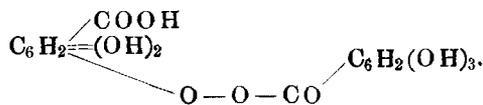
Freund.

Ueber die Bestandtheile der Früchte des Sternanis (*Illicium anisatum*), von F. Oswald (*Arch. d. Pharm.* 229, 84—115). Die Ergebnisse der Untersuchung werden am Schluss der Abhandlung in folgenden Worten zusammengefasst: Das ätherische Oel von *Illicium anisatum* besteht in seiner Hauptmasse aus Anethol. Ausserdem enthält dasselbe geringe Mengen von Terpenen, von Safrol, von dem Monoäthyläther des Hydrochinons, von Anissäure, sowie vermuthlich eine complicirter zusammengesetzte Verbindung der aromatischen Reihe mit längerer Seitenkette, welche bei der Oxydation unter Anderem Veratrumsäure und Piperonal liefert. — Das fette Oel enthält neben

bedeutenden Mengen von Fett- und Oelsäureglyceriden nachweisbare Mengen von Cholesterin und Verbindungen der Phosphorsäure. Cholin konnte nicht nachgewiesen werden. — Das wässerige Extract enthält ausser Protocatechusäure die von Eykman entdeckte Shikiminsäure. Eine Ueberführung dieser Säure in die nur um ein Molekül Wasser reichere Chinasäure ist bisher nicht gelungen. — Zucker kommt in irgendwie beträchtlicheren Mengen in den Früchten von *Illicium anisatum* nicht vor; der süsse Geschmack derselben dürfte vielmehr im Wesentlichen dem vorhandenen ätherischen Oel zuzuschreiben sein. — Stickstoffhaltige Basen konnten in dem wässerigen Extract nicht nachgewiesen werden.

Freund.

Ueber die Gerbstoffe der Algarobilla und der Myrobalanen, von Georg Zöllfel (*Arch. d. Pharm.* 229, 123—160). Der Verfasser gelangt durch seine Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: 1. Der Gerbstoff der »Algarobilla« genannten Früchte von *Caesalpinia brevifolia* Beuth. ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier Gerbstoffe. 2. Der eine der beiden in der Algarobilla in einer Menge von etwa 8—10 pCt. enthaltene Gerbstoff ist das Glucosid der Gallusgerbsäure und liefert bei der Hydrolyse Gallussäure und Zucker. 3. Der zweite, in weit grösserer Menge in der Algarobilla enthaltene Gerbstoff ist eine zuckerfreie Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$, welche sich leicht in Ellagsäure und Wasser spaltet, und welcher daher der Name »Elaggengerbsäure« zukommt. Dieselbe Gerbsäure ist in unreiner Form bereits früher von Löwe aus den Myrobalanen und Dividivfrüchten dargestellt worden. 4. Der als Spaltungsproduct des Gallusgerbsäureglucosides auftretende Zucker ist Dextrose und liefert mit Phenylhydrazin Glucosazon. 5. In dem Molekül der Ellaggengerbsäure sind fünf durch den Essigsäurerest vertretbare Hydroxyle vorhanden, und kommt ihr in Berücksichtigung der Beziehungen zur Ellagsäure folgende Constitutionsformel zu:



6. Lufttrockene Ellagsäure verliert, bei 100° getrocknet, 10.6 pCt. Krystallwasser, entsprechend der Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$. 7. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Ellagsäure entspricht der Formel $C_{14}H_6O_8$; dieselbe erleidet bei höheren Temperaturen keinen weiteren Gewichtsverlust. 8. Die Ellagsäure liefert bei der Acetylierung statt des erwarteten Diacetylderivates ein Tetraacetylderivat, dessen Constitution ebenso wie diejenige der Ellagsäure selbst weiterer Aufklärung bedarf. 9. Der Gerbstoff der Myrobalanen ist ebenfalls ein Gemisch von Gallusgerbsäureglucosid zum kleineren und

Ellagengerbsäure zum wesentlich grösseren Theil. 10. In den Agarobillafrüchten sowie in den Myrobalanen sind geringe Mengen von Gallussäure präexistirend enthalten; die ersteren enthalten ausserdem noch geringe Mengen von Oxalsäure.

Freund.

Ueber die Terpene der Massoyrinde, von O. Wallach (*Arch. d. Pharm.* 229, 116—120). Die Abhandlung enthält eine Entgegnung auf die letzte Mittheilung von Woy (*diese Berichte* XXIV, Ref. 197).

Freund.

Notiz über gemischte Acetale, von Maurice Delacre (*Bull. de l'Acad. Roy.* 1890, 698—707). Vor einigen Jahren hat Rübenkamp gezeigt, dass das Methyläthylacetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, bei der Destillation sich in ein Gemisch von Dimethyl- und Diäthylacetal spaltet. — Verfasser hat durch Einwirkung von Methylalkohol auf Dichlor- und Trichloräther die Körper



hergestellt und ihr Verhalten bei der Destillation untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, dass auch diese Verbindungen sich nicht unzersetzt destilliren lassen.

Freund.

Ueber die Hydratationsstufen des Aethylalkohols und die Seide als Indicator, von A. Ganswindt (*Pharm. Centr.-Halle* 1891, 119). Legt man mit Fuchsin gefärbte Seide in absoluten Alkohol, so giebt dieselbe fast augenblicklich ihren gesammten Farbstoffgehalt an den Alkohol ab. Fügt man Wasser hinzu, so findet Rückkehr des Farbstoffs zur Seide statt. Der Verfasser will diese Erscheinungen zum Studium der Hydratationsstufen des Alkohols benutzen.

Freund.

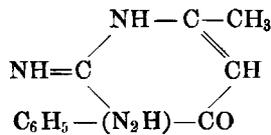
Ueber einige Derivate der Glutaminsäure, von A. Menozzi und G. Appioni. (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rend.* 1891, I. Sem. 33—40). Die Glutaminsäure wurde nach den Angaben von Hlasiwetz und Habermann mit den bekanntesten Eigenschaften gewonnen. Das Drehungsvermögen ergab sich bei $22^\circ \alpha_{\text{D}} = +12.5^\circ$, für das Chlorhydrat wurde bei $15^\circ \alpha_{\text{D}} = 22.0^\circ$, für das Calciumsalz bei $15^\circ \alpha_{\text{D}} = -3.6^\circ$ bestimmt, also in annähernder Uebereinstimmung mit den von Scheibler (*diese Berichte* XVII, 1725) gefundenen Werthen. Das von Habermann (*Lieb. Ann.* 179, 248) beschriebene Glutamid wurde nach dessen Angaben erhalten. Statt dabei den Methyläther der Glutaminsäure erst zu isoliren, verfährt man am besten so, dass man im Aetherificirungsproduct vorsichtig mit alkoholischem Ammoniak die Salzsäure abstumpft, und nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Salmiaks die Lösung mit gasförmigem Ammoniak sättigt und dieselbe nunmehr

im Rohr auf 140° erhitzt. Die erhaltenen Krystalle vom Glutimid waren wasserfrei; sie gehören dem monoklinen System an: $a : b : c = 1.403 : 1 : 1.421$, $\beta : 86^{\circ} 58'$. Lässt man die mit Ammoniak gesättigte Lösung des Aetherificirungsproductes in geschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man Krystalle eines activen Glutimids. Dieselben enthalten 1 Mol. H_2O , welches schon über Schwefelsäure, leichter bei 100° entweicht; sie sind namentlich in kaltem Alkohol wenig löslich, aber leicht löslich in Wasser, aus dem sich dicke Prismen abscheiden; Schmp. 165° . Kochen mit Magnesia verändert den Körper nicht, durch Alkalien und Erdalkalien entstehen die Salze der Glutaminsäure. Das Drehungsvermögen wurde bei 15° in einer Lösung von 8.557 pCt. Gehalt an wasserfreier Substanz zu $\alpha_{[D]} = -40^{\circ}$ gefunden. Krystallsystem trimetrisch: $a : b : c = 0.661 : 1 : 1.1016$. Durch Erhitzen des activen Glutimids mit alkoholischem Ammoniak auf 140° — 150° und mehrfaches Wiederholen dieses Verfahrens an den erhaltenen Mutterlaugen kann man es allmählich vollständig in inactives Glutimid umlagern. Salzsäure zersetzt actives Glutimid schon in der Kälte zu salzsaurer Glutaminsäure. Die erhaltene Lösung ist inactiv; die aus ihr anschliessenden Krystalle zeigen unsymmetrische Hemiëdrie (Krystallform trimetrisch $a : b : c = 0.885232 : 1 : 0.386631$) und stellen jedenfalls die Chlorhydrate der Rechts- und Linksglutaminsäure dar. Durch Kochen des inactiven Glutimids mit Barytwasser, erhält man die bereits von E. Schulze (*Zeitschr. f. physiol. Ch.* IX, 63, 353 u. X, 134) beschriebene inactive Glutaminsäure. Ihre Krystalle zeigen durchaus holoëdrischen Habitus; beim wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser erhält man jedoch, allmählig zunehmend, Krystalle mit rechts- und linkshemiëdrischen Flächen. Nach dieser Richtung wird die Untersuchung fortgesetzt.

Foerster.

Untersuchungen über das Guanidin. Anilguanidin, von G. Pellizzari. (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rend.* 1891, I. Sem., 40—47) Bei der Darstellung von Cyanamid nach Volhard durch Entschwefelung von Schwefelharnstoff hat man bisher dem Umstande, dass Cyanamid mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig ist, zu wenig Rechnung getragen. Zieht man diese Thatsache in Betracht, so erhält man quantitative Ausbeuten von Cyanamid. Mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gekocht, geht Cyanamid in salzsaures Anilguanidin über. Die freie Base bildet gelbliche, leicht zersetzliche Nadelchen. Ihr Chlorhydrat krystallisirt aus angesäuertem Wasser in grossen Krystallen, ist in Alkohol und warmem Wasser leicht löslich, zersetzt sich bei 226° und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Das Chloroplatinat ist ein gelbes, in warmem Wasser lösliches Pulver. Das Carbonat krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in glänzend weissen Blättern, welche 1 Mol. H_2O enthalten und schon

bei 60° sich zu zersetzen anfangen; das Acetat bildet kleine, glänzende Krystalle, welche sich bei 195° zersetzen. Anilguanidin lässt sich auch, wenn auch weniger vortheilhaft als auf obigem Wege, durch Erwärmen eines Gemenges von salzsaurem Phenylhydrazin und von Guanidincarbonat im Schwefelsäurebade auf 180° darstellen. Kocht man 10 g Anilguanidinchlorhydrat mit 7 g Acetessigäther, 2,8 g Soda und 50 ccm Alkohol 7 Stunden, filtrirt, verjagt den Alkohol, säuert mit Essigsäure an und krystallisirt die erhaltene gelbe Substanz aus Alkohol um, so resultiren weisse Krystalle von der Formel $C_{11}H_{12}N_4O$; beim Erhitzen zersetzt sich der Körper, ohne zu schmelzen. Eine homologe Substanz erhält man, wenn man Anilguanidin mit Aethylacetessigäther condensirt; der Körper $C_{13}H_{16}N_4O$ krystallisirt aus Alkohol in gelben, zu kugelförmigen Aggregaten angeordneten kleinen Prismen. Diäthylacetessigäther reagirt nicht mit Anilguanidin; es kann somit in dem erstgenannten Körper $C_{11}H_{12}N_4O$ keine CH_2 -Gruppe vorhanden sein, sondern der Acetessigäther hat in seiner tautomeren Form reagirt. Die Constitution des Reactionsproductes ist:



Das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung wird durch die in eisessigsaurer Lösung mit Leichtigkeit erfolgende Bildung eines Dibromderivates bestätigt. Dasselbe bildet kleine, weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche Krystalle, welche sich bei 220—222° zersetzen. Ob in der in obiger Formel eingeklammerten Gruppe (N_2H) beide N oder nur eines derselben dem Kern angehören, ist noch nicht entschieden.

Foerster.

Ueber das Chrysanthem in, von F. Marino-Zuco (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendet.* 1891, I. Sem., 121—127). Das vor Kurzem (*diese Berichte* XXIV, Ref. 201) beschriebene Chrysanthem in kann man einfacher, als früher angegeben, auf folgende Weise darstellen. Das wässrige Extract der Blüten von Chrysanthemum wird erst durch neutrales, dann durch basisches Bleiacetat gefällt, die Lösung vom Blei befreit, die darin enthaltene Essigsäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure ausgetrieben, die stark salzsaure Lösung durch Thierkohle entfärbt und schliesslich mit Kaliumwismuthjodid in geringem Ueberschuss gefällt. Der anfangs amorphe Niederschlag wird bald krystallinisch; er wird gut gewaschen und dann in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. In der resultirenden Lösung des Chlorhydrats wird durch Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt und die Lösung schliesslich in vacuo eingedampft. Man erhält

so das freie Alkaloid in weissen, rosettenartig angeordneten, seidenglänzenden Nadeln, welche an der Luft zerfliessen, in Alkohol leicht löslich sind und in Lösung stark alkalisch reagiren. Die Base ist zweisäurig, gegen verdünnte Säuren verhält sie sich jedoch wie einsäurig; sie ist optisch inactiv, mässige Dosen von ihr wirken auf den Organismus nicht ein. Bei der Destillation des Alkaloids mit Natronkalk entsteht Bromäthylamin, Wasserstoff und eine pyridinartig riechende Base. Bewirkt man die Zersetzung durch andauerndes Kochen mit 50procentigem Kali, so entweichen Ammoniak und hauptsächlich Trimethylamin, schliesslich entwickelt sich Wasserstoff. An Kali gebunden hinterbleiben γ -Oxybuttersäure und eine Hexahydropyridincarbonsäure. Das Goldsalz des Chlorhydrates der letzteren krystallisirt aus warmem Wasser in glänzenden Blättchen und schmilzt ohne Zersetzung bei 150—151°.

Foerster.

Ueber die Kohlenhydrate der Manna von Eucalyptus Gunnii Hook., und von Eucalyptus-Honig, von F. W. Passmore (*Pharm. Journ. Trans.* 1891, 717—720). Der charakteristische Zucker der Manna von Eucalyptus Gunnii ist Melitriose, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$, welche aus einem Condensationsproduct gleicher Moleküle von Galactose, Glucose und Fructose besteht. Im Eucalyptus-Honig ist hauptsächlich d-Glucose und Fruchtzucker neben wenig Galactose vorhanden.

Freund.

Ein neues Lösungsmittel für Cellulose, von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Chem. News* 63, 66). Verfasser haben beobachtet, dass, wenn man in concentrirter Salzsäure die Hälfte ihres Gewichts Chlorzink löst, eine Flüssigkeit erhalten wird, welche Cellulose ohne tiefgreifende Zersetzung zu lösen vermag.

Freund.

Zur Kenntniss des Lignins, [I. Mittheilung] von Dr. Gerhard Lange (*Zeitschr. f. physiolog. Chem.* 14, 15—30). Zur Darstellung des Lignins wird fein geraspelt und getrocknetes Buchen- oder Eichenholz der Reihe nach in der Kälte extrahirt mit Wasser, 5procentiger Salzsäure, Alkohol, Aether, Ammoniakwasser, dann mit Natronlauge vom spec. Gewicht 1.1 bis zur vollständigen Entfernung des Holzgummis. Zum Schluss wird die Extraction mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether wiederholt. Das Präparat unterscheidet sich seinem äusseren Ansehen nach nur durch seine bedeutend hellere Farbe vom Ausgangsmaterial und giebt an Kupferoxydammoniak kaum bestimmbare Spuren von Cellulose ab. Beim Schmelzen mit Aetzalkali bei 185° geben beide Ligninsorten in grosser Menge Cellulose und je 2 Ligninsäuren, von denen die einen in Alkohol unlöslich, die anderen in Alkohol löslich und durch Aether fällbar sind. Hierdurch

wird die Annahme von Hoppe-Seyler, dass Lignine als Aether der Ligninsäuren mit Cellulose anzusehen sind, bestätigt. Als Nebenproducte entstehen bei der Einwirkung schmelzenden Alkalis: Ameisensäure, Essigsäure, höhere Fettsäuren, Ammoniak und Spuren höherer Basen, Brenzcatechin und Protocatechusäure, sowie in geringer Menge ein weisser, in Aether löslicher und krystallinischer Körper.

Krüger.

Physiologische Chemie.

Ueber Zuckerbildung und andere Fermentationen in der Hefe. I., von E. Salkowski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 506—538; *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1889, No. 13). Bei der Autodigestion von Hefe mit Chloroformwasser (1:10), welches die Selbstgärung und Fäulniss verhindert, entsteht bei Lufttemperatur durch Wirkung eines löslichen Fermentes ein gährungsfähiger, linksdrehender Zucker, vermuthlich Lävulose. Die Menge desselben betrug in 11 Versuchen 8.81—4.17 pCt. des Trockengewichts der Hefe. Der Zucker geht aus dem Kohlenhydratbestand der Hefe hervor und wird vermuthlich aus Hefegummi gebildet. Da bei der Selbstgärung diese Kohlenhydrate die Quelle des Alkohols und der Kohlensäure sind, so sieht Verfasser die Zuckerbildung bei der Autodigestion als die erste Etappe der Selbstgärung an. Neben dem genannten Zucker enthält die mit Chloroformwasser digerirte Hefe Leucin, Tyrosin und Xanthinkörper, die letzteren in der durch Ammoniak und Silbernitrat direct fällbaren Form. Bezüglich der Xanthinkörper besteht die Wirkung des Fermentes in der Spaltung des Nucleïns und der Beseitigung derjenigen Substanzen, welche die Fällung durch ammoniakalische Silberlösung verhindern.

Krüger.

Studien über den Stoffwechsel der Bierhefe, von L. v. Udranszky (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 539—551). I. Beiträge zur Kenntniss der Bildung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung. Zuckerfreie Hefe mit einem Gehalt von 0.053 pCt. wurde bei 16—18° 12—23 Tage lang mit wässrigem Alkohol digerirt. Nach dieser Zeit zeigte sich, ohne dass Selbstgärung der Hefe eingetreten war, die Menge des Glycerins um 116—285 pCt. vermehrt. Bei einem 13 Monate dauernden Versuch stieg der Gehalt an Glycerin um 355.2 pCt., doch waren alsdann die Hefezellen fast abgestorben. Die Bestimmung des Glycerins wurde nach der Diez'schen