

salpetrige Säure enthält. Die Mengen der in der Zeiteinheit gelösten Metalle sind proportional dem Gehalte an salpetriger Säure. Werden der Salpetersäure geringe Mengen Harnstoff oder Kaliumchlorat zugesetzt, welche die Entstehung von salpetriger Säure verhindern, so erfolgt keine Lösung.

Schertel.

Die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Blei, von V. H. Veley (*Soc. Chem. Ind.* X, 206—212). Blei wird sowohl von Salpetersäure als auch von salpetriger Säure angegriffen, weit energischer jedoch von einer Mischung beider, am stärksten von einer Mischung gleicher Gewichtstheile. Legierungen von Blei mit 5 pCt. und 10 pCt. Antimon erfuhren stärkeren Angriff als reines Blei.

Schertel.

## Organische Chemie.

Ueber die Reduction von Trimethylgallamid und über Acetylgallamide, von Max Marx (*Lieb. Ann.* 263, 249—259). Hutchinson (*diese Berichte* XXIV, 173) hat gezeigt, dass die aromatischen Säureamide, welche  $(\text{CO.NH}_2)$  direct am Benzolkern enthalten, sich durch Natriumamalgam zu den entsprechenden Alkoholen reduciren lassen; Verfasser versuchte auf analogem Wege, aus Gallamid den Alkohol der Gallussäure zu gewinnen; der Versuch blieb erfolglos. Bessere Resultate wurden mit dem Trimethylgallamid erhalten; dagegen führten die Versuche mit Tri- und Tetraacetylgallamid zu keinem definitiven Resultate.

Trimethylgallamid,  $(\text{CH}_3\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CONH}_2$ , wird erhalten, indem man 1 Th. Gallamid in 6 Th. reinem, acetonfreiem Methylalkohol suspendirt, mit Jodmethyl (3 Mol.) zum Sieden erhitzt und allmählich mit einer Lösung von Kali (3 Mol.) in reinem Holzgeist versetzt; das Product krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Säulen vom Schmp. 176—177° und liefert beim Verseifen mit Natronlauge die Trimethylgallussäure vom Schmp. 168—170° (Will, *diese Berichte* XXI, 2022). Werden 20 g Trimethylgallamid in 2 Liter Wasser und 600 cem Alkohol warm gelöst und dann bei Zimmertemperatur portionsweise mit 1 kg  $2\frac{1}{2}$  procent. Natriumamalgam versetzt, wobei man die Flüssigkeit durch häufigen Zusatz von Schwefelsäure stets stark sauer hält, so krystallisirt (ca. 1 g) Hexamethoxybenzil  $(\text{CH}_3\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$  (aus Alkohol in gelben Nadeln vom

Schmp. 189<sup>0</sup>) aus; das Filtrat davon giebt, nachdem man den Alkohol verjagt hat, an Aether den Trimethylgallusalkohol  $(\text{CH}_3\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  ab, welcher nach dem Verjagen des Aethers als gelbliches Oel verbleibt, bei 228<sup>0</sup> unter 25 mm Druck siedet, Fehling'sche Lösung nicht reducirt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löst. (Aus dem Trimethylgallusalkohol setzen sich nach dem Verdunsten des Aethers kleine Mengen farbloser Nadeln vom Schmp. 217<sup>0</sup> ab, welche anscheinend Hexamethoxyhydrobenzoin darstellen). Hexamethoxybenzil wird durch Kochen mit Kalilauge übergeführt in Hexamethoxybenzilsäure  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (aus Wasser in Säulen, welche bei 175<sup>0</sup> unter Gasentwicklung schmelzen) und wird in Eisessiglösung durch Zinkstaub reducirt zu Hexamethoxydesoxybenzoin  $(\text{CH}_3\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 (\text{OCH}_3)_3$ , welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 161—162<sup>0</sup> anschießt.

Tetracetyl gallamid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_8$ , scheidet sich ab, wenn man Gallamid mit 5 Th. Essigsäureanhydrid erwärmt und die Lösung nach dem Erkalten mit einem Glasstabe reibt; es krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 210<sup>0</sup>. Wenn man die Mutterlauge von der Tetracetylverbindung durch mehrmaliges Eindampfen mit Alkohol von Essigsäureanhydrid befreit und dann stehen lässt, so krystallisirt Triacetyl gallamid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_7$ , aus, welches aus Wasser in Prismen vom Schmp. 163<sup>0</sup> anschießt.

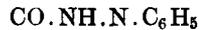
Gabriel,

**Einwirkung von Senfölen und Isocyansäureäthern auf das Hydroxylamin**, von H. von der Kall (*Lieb. Ann.* 263, 260—268). Eine kurze Mittheilung über die Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung hat bereits Emil Fischer in *diesen Berichten* XXII, 1934, veröffentlicht. Zur Vervollständigung sei nachgetragen, dass eine Lösung von Hydroxylaminrhodanat, welche durch Vermischen kalter Lösungen von Hydroxylaminsulfat und Baryumrhodanat entsteht, beim Eindampfen statt des erwarteten Oxythiobarnstoffes folgende Producte liefert: Schwefel, Schwefligsäure, Ammoniumsulfat und -rhodanat, amidosulfonsaures Ammonium und wahrscheinlich Stickstoff. Gabriel.

**Einwirkung von Kohlenoxysulfid, Phosgen und Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin**, von Gustav Heller (*Lieb. Ann.* 263, 269—283). Die wesentlichen Ergebnisse vorliegender Untersuchung sind bereits in *diesen Berichten* XXII, 1935 mitgetheilt. Zur Ergänzung diene Folgendes. Das Additionsproduct  $(\text{COS} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)$  schmilzt bei 82—84<sup>0</sup> unter Gasentwicklung und liefert, wenn man es in erwärmtem alkoholischen Ammoniak löst und die Lösung erkalten lässt, glänzende Nadeln von phenylsemisulfocarbazinsurem Ammonium  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$  (?). — Diphenylcarbamid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2)_2\text{CO}$  giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali eine blutrothe Lösung, aus

welcher nach dem Filtriren und Erkalten auf Zusatz von Schwefelsäure gelbbraune Flocken ausfallen; letztere werden zur Reinigung nochmals ebenso behandelt, schiessen aus Benzol in orangerothern Nadeln an, welche bei  $157^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen und aus Diphenylcarbazon,  $C_6H_5N:N.CO.NH.NHC_6H_5$ , bestehen. — Aus Thiophosgen und Phenylhydrazin entstehen Phenylhydrazinchlorhydrat und Diphenylsulfocarbazid.

Der aus Phenylhydrazin und Chlorkohlensäureester erhaltliche Phenylcarbazinsäureester  $C_6H_5NH.NH.COOC_2H_5$  liefert ein Monacetylderivat in Nadeln, welche bei  $97^{\circ}$  sintern und bei  $102-103^{\circ}$  schmelzen. Der entsprechende Methylester  $C_8H_{10}N_2O_2$  bildet Prismen vom Schmp.  $115-117^{\circ}$ . Die beiden Ester zerfallen, wenn man sie  $\frac{3}{4}$  Stunden lang auf  $230-240^{\circ}$  erhitzt, in Aethyl- resp. Methylalkohol und Pinner's Diphenylurazin ( $C_7H_6N_2O$ )<sub>2</sub> (*diese Berichte* XXI, 2330), welchem die Constitution  $C_6H_5.N.NH.CO$



zugeschrieben wird.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf Phenole, von H. Kleeberg (*Lieb. Ann.* 263, 283—286). Bei Gegenwart von starker Salzsäure wirkt käuflicher Formaldehyd auf Phenol, Resorcin und Pyrogallussäure ein. Die Producte sind unlöslich in Alkali und so schwer zu reinigen, dass ihre Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte. Bessere Resultate gab Gallussäure. Wenn man nämlich 20 g dieser Säure in heissem Wasser mit 40 ccm käuflicher Formaldehydlösung vermischt und concentrirte Salzsäure bis zur Trübung hinzuffügt, so scheidet sich beim Erkalten neben wenig braunem Harz reichlich ein farbloses, amorphes Product aus, welches in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, eine Säure  $C_{16}H_{12}O_{10}$  darstellt, deren Entstehung durch die Gleichung:



wiedergegeben wird. Sie wurde durch Kochen mit alkoholischem Phenylhydrazin in das krystallisirte Salz  $C_{16}H_{12}O_{10}, 2 C_6H_5N_2H_3$  übergeführt und daraus durch Salzsäure amorph gefällt, und dann durch längeres Kochen mit Alkohol in den krystallinischen Zustand übergeführt. Ihr Ammoniakalsalz,  $C_{16}H_{12}O_{10}.NH_3$ , scheidet sich als krystallinischer Niederschlag beim Kochen der ammoniakalischen Lösung ab.

Gabriel.

**Untersuchungen über Nitrosobasen** (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 99). I. Ueber *p*-Nitrosobenzylanilin und -toluidine, von Walther Boeddinghaus (*Lieb. Ann.* 263, 300—313). 1. *p*-Nitrosobenzylanilin  $O.N.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5$  wird erhalten, wenn man Benzyl-  
 $\left[ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]$   
 zylanilin in 4 Th. Alkohol mit je 1 Th. Amylnitrit und starker, alko-

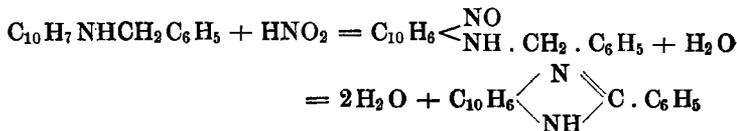
holischer Salzsäure versetzt, 1 Stunde lang auf 60° erhält und am folgenden Tage in die 4 fache Menge Wasser giesst. Dabei fällt das nicht umgelagerte Benzylphenylnitrosamin (weisse Nadeln vom Schmp. 57°) aus, während die *p*-Nitrosobase als Chlorhydrat gelöst bleibt: sie wird aus Ammoniak gefällt und aus Alkohol in grünen Blättchen vom Schmp. 129° gewonnen. Ihr Chlorhydrat schießt aus Alkohol in gelbbraunen Nadeln an. Die *p*-Nitrosobase wird a) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ihre mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung verwandelt in Benzyl-*p*-phenyldiamin  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7$  (Schmp. 30°; ihr Chlorhydrat bildet Blättchen); b) durch Salpetrigsäure übergeführt in *p*-Nitrosophenylbenzyl-nitrosamin  $\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (aus Aether in gelblichen Nadeln vom Schmp. 77°); c) durch salzsaures Hydroxylamin umgesetzt zu Chinondioxim  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NOH})_2$  und salzsaurem Benzylamin; d) durch kochende Natronlauge zerlegt in *p*-Nitrosophenol, *p*-Amidophenol, Ammoniak und Benzaldehyd.

2. *p*-Nitrosobenzyl-*o*-toluidin  $\text{NO} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$  wird analog der obigen *p*-Nitrosobase bereitet, krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 115°, liefert ein krystallisirtes Chlorhydrat, wird in alkoholischer, ammoniakhaltiger Lösung durch Schwefelwasserstoff reducirt zu Benzyl-*o*-methyl-*p*-phenyldiamin (dessen Chlorhydrat  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7$ , 2HCl aus Alkohol in Nadeln anschießt), und zerfällt durch kochende Natronlauge in Benzaldehyd, Ammoniak, *p*-Nitroso-*o*-kresol und *p*-Amido-*o*-kresol.

3. *p*-Nitrosobenzyl-*m*-toluidin, analog den vorigen aus *m*-Benzyltoluidin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 121°.

4. *p*-Nitrosobenzylmethylanilin  $\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_7\text{H}_7$  aus Benzylmethylanilin, schmilzt bei 56°; bei seiner Zerlegung mit kochender Natronlauge wurde als Hauptproduct Benzylmethylamin neben wenig Benzaldehyd nachgewiesen.

**II. Ueber das aus  $\beta$ -Benzylnaphtylamin durch salpetrige Säure entstehende  $\alpha$ - $\beta$ -Benzenylnaphtylendiamin**, von Alexander Koll (*Lieb. Ann.* 263, 313—315).  $\beta$ -Benzylnaphtylamin (farblose Nadeln vom Schmp. 68°), welches man durch Condensation von Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphtylamin und nachherige Reduction mit Natriumamalgam erhält, setzt sich gemäss der Gleichung:



zu ( $\alpha$ - $\beta$ -Benzenylnaphtylendiamin) um, wenn man es in Aether-Alkohol unter Kühlung mit Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure versetzt;

dabei fällt das Chlorhydrat der letztgenannten Base aus. Sie schmilzt bei  $214^{\circ}$ , ist farblos (vergl. dagegen Ebell, *Lieb. Ann.* 208, 328) und krystallisirt mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Holzgeist in schönen Tafeln oder Säulen. (Ueber analoge Versuche vergl. Fischer und Hepp, *diese Berichte* XXII, 1247, 2472<sup>1</sup>).

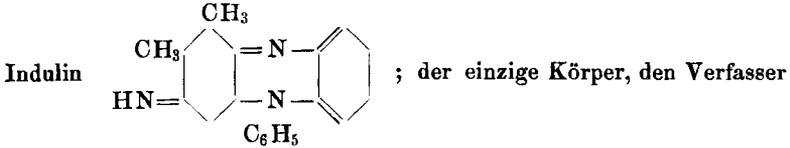
III. Ueber das 1, 2, 3-*o*-Xylidin, von Karl Menton (*Lieb. Ann.* 263, 316—339). Verfasser haben die unten beschriebenen Abkömmlinge der genannten Base bereitet, um das rothe Indulin derselben, welches bereits von O. Fischer und Hepp (*Lieb. Ann.* 256, 263) erwähnt wird, in genügender Menge zu erhalten; Letzteres ist ihnen nicht gelungen. Acetylmethyl-*o*-xylidin  $C_6H_3[CH_3][CH_2][N(CH_3)C_2H_5O]$  (= 1:2:3) wird aus Acetxylidin, Natrium und Jodmethyl (vergl. Hepp, *diese Berichte* X, 327) bereitet, schießt aus Ligroin in Krystallen vom Schmp.  $75^{\circ}$  an, liefert ein Platinsalz  $(C_{11}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$  und ein Goldsalz  $(C_{11}H_{15}NO)_2HAuCl_4$  und wird weder von alkoholischer Kalilauge noch von Salzsäure, dagegen durch 15 stündiges Kochen mit einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und  $\frac{1}{2}$  Th. Wasser (allerdings auch nicht vollständig) verseift zu Methyl-*o*-xylidin  $(CH_3)_2C_6H_3NH_2 \cdot CH_3$ . Letzteres siedet bei etwa  $222$ — $223^{\circ}$ , liefert ein krystallinisches Chlorhydrat, Sulfat und Chloroplatinat, und lässt sich in das Nitrosamin verwandeln, welches durch alkoholische Salzsäure in das *p*-Nitrosomethyl-*o*-toluidin (aus Alkohol in grünen Nadeln vom Schmp.  $160$ — $161^{\circ}$ ) übergeführt wird. — Aethyl-*o*-xylidin  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NHC_2H_5$  wird analog der Methylbase gewonnen, siedet bei  $227$ — $228^{\circ}$ , liefert ein krystallisiertes salzsaures und Platin-Salz, ein öliges Acetylproduct vom Sdp. ca.  $268^{\circ}$  und ein *p*-Nitrosoderivat in grünen Nadeln vom Schmp.  $123$ — $124^{\circ}$ . — Aus *o*-Xylidinchlorhydrat und Holzgeist entstand durch 10 stündiges Erhitzen auf  $180$ — $190^{\circ}$  hauptsächlich Mono- neben wenig Dimethylbase.

Die Monomethylbase giebt beim Kochen mit Methyljodid Trimethylxylidinammoniumjodid, welches aus Wasser in Tafeln krystallisirt, neben Dimethyl-*o*-xylidin  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ , welches aus dem Reactionsproduct mit Dampf abgeblasen wird, bei  $199$ — $200^{\circ}$  siedet und ein krystallisiertes salzsaures und Platin-Salz liefert. Diese Dimethylbase kann, obgleich die *p*-Stellung zur Amidogruppe unbesetzt ist, nicht in ein *p*-Nitrosoderivat verwandelt werden (über das analoge Verhalten des Dimethyl-*o*-toluidins vergl. *diese Berichte* XII, 1796). — Benzolazo-(1, 2, 3)-xylidin,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2NH_2$ , wird aus Diazobenzolchlorid und *o*-Xylidin als

<sup>1</sup>) Bromäthyl- $\alpha\beta$ -naphtylendiamin schmilzt bei  $229^{\circ}$  (nicht bei  $339^{\circ}$ , *diese Berichte* XX, 2473) und ist daher identisch mit Prager's Aethenylbromnaphtylenamidin (*ebendas.* XVIII, 2161).

Chlorhydrat (dunkelviolette Krystallpulver) erhalten: die freie Base stellt rothgelbe Krystalle vom Schmp. 98° dar.

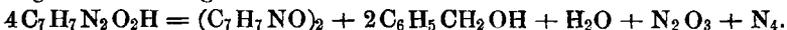
Indulinschmelzen aus salzsaurem Nitroso- und Benzolazo-(1, 2, 3)-o-xyloidin führten nicht zu dem erhofften einfachen



zu isoliren vermochten, war salzsaures Dimethylsaffranin,  $C_{20}H_{19}N_4Cl$  (ein rothes Pulver); es entstand beim Erhitzen des salzsauren Benzolazoxyloidins mit 2 Th. Anilin auf 150°. Gabriel.

Ueber Alkylderivate des Hydroxylamins, III, von Robert Behrend und Ernst König (*Lieb. Ann.* 263, 339—358). Verfasser hatten kürzlich (*diese Berichte* XXIV, Ref. 447) bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamins Bisnitrosylbenzyl  $(C_7H_7)_2(NO_2)_2$  erhalten und zwar neben einem öligen Gemenge von Körpern, welche nicht näher definirt werden konnten. Sie haben nunmehr mit besserem Erfolge die entsprechenden *p*-Nitroverbindungen untersucht und dabei die nöthigen Anhaltspunkte zur Aufklärung der Natur der Benzylkörper gewonnen. — Nitroso- $\beta$ -*p*-nitrobenzylhydroxylamin,  $NO_2 \cdot C_7H_6 \cdot N(NO)OH$  (aus salzsaurem  $NO_2 \cdot C_7H_6 \cdot NHOH$  und Natriumnitrit) tritt in Blättchen auf, erweicht bei 125° und schmilzt bei 130—131°; es zerfällt, wenn man es (3 g) allmählich in Eisessig (10 ccm), welcher eine Spur rother Salpetersäure enthält, einträgt, unter Entwicklung farbloser, dann rother Gase. Giesst man nun die Lösung in Wasser, so fällt Bisnitrosylnitrobenzyl (s. unten) aus; die Mutterlange wird mit Aether ausgezogen; er hinterlässt beim Verdunsten eine öldurchtränkte Krystallmasse, aus welcher durch Abpressen, Lösen in wenig Aether, Zusatz von Petroläther und allmähliches Verdunstenlassen *p*-Nitrobenzylacetat (gelbe Tafeln vom Schmp. 76—77°) und anscheinend *p*-Nitrobenzylnitrit  $NO_2 \cdot C_7H_6 \cdot O \cdot NO$  (farblose, flache Nadeln vom Schmp. 66—67°, im reinen Zustande gewiss höher schmelzend) gewonnen werden.

Das bei der Zersetzung des Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamins neben Bisnitrosylbenzyl und Benzaldoxim auftretende indifferente Oel (s. oben) hat sich in Uebereinstimmung mit den vorangehenden Beobachtungen als ein Gemisch Benzylacetat und Benzylnitrit erwiesen: Diese beiden Körper liessen sich zwar nicht trennen, wurden aber an ihren Verseifungsproducten: Benzylalkohol und Essig- sowie Salpetrigsäure erkannt. Den ganzen Verlauf des Zerfalls des Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamins giebt also etwa folgende Gleichung wieder:



Der Benzylalkohol wird durch die vorhandene Essigsäure und Salpetrigsäure in die beiden Ester verwandelt.

Bisnitrosyl-*p*-nitrobenzyl,  $(\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6)_2(\text{NO})_2$ , ist ein in den üblichen Mitteln fast unlösliches, undeutlich krystallinisches Pulver, schmilzt unscharf zwischen  $135\text{--}140^\circ$ , zeigt keine normale Nitrosoreaction und giebt, wenn man ihn mit Natronlauge verreibt und erwärmt, eine rothgelbe Lösung, welche  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxim und  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxim enthält; sie werden beide durch Kohlensäure niedergeschlagen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dem man etwas Natriumbicarbonat zusetzt, von einander getrennt. Lässt man diese Lösung auf  $40^\circ$  erkalten, so scheidet sich die  $\beta$ -Verbindung in Blättchen aus, während später wesentlich die  $\alpha$ -Verbindung in Nadeln anschiesst. Erstere ( $\beta$ ) geht durch Umkrystallisiren aus essigsäurehaltigem Wasser in letztere ( $\alpha$ ) über. Beim Kochen mit Alkohol erleidet Bisnitrosylnitrobenzyl dieselbe Umwandlung wie durch Alkalien.

Die gereinigte  $\beta$ -Verbindung sintert gegen  $170^\circ$ , schmilzt bei  $173\text{--}175^\circ$  und geht dabei wohl völlig in die  $\alpha$ -Verbindung über, welche bei  $128\text{--}129^\circ$  schmilzt. Das Acetylderivat der  $\alpha$ -Verbindung giebt mit Natriumcarbonat und darauf folgende Digestion mit Kalilauge unverändertes  $\alpha$ -Oxim, während das acetylrte  $\beta$ -Oxim durch Soda in *p*-Nitrobenzonitril übergeht (Methode von Hantzsch, *diese Berichte* XXIV, 21). Das Benzyl-*p*-nitrobenzaldoxim,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 : \text{NO C}_7\text{H}_7$ , aus dem  $\alpha$ -Oxim, Natriumäthylat und Benzylchlorid bereitet, krystallisirt aus Alkohol in breiten gelblichen Nadeln vom Schmp.  $117.5\text{--}118.5^\circ$  und unterscheidet sich von dem früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 447) beschriebenen, isomeren Sauerstoffäther vom Schmp.  $117\text{--}118^\circ$  am wesentlichsten durch sein Verhalten gegen erwärmte verdünnte Säuren, welche letzteren intact lassen, dagegen den Stickstoffäther sehr leicht in Nitrobenzaldehyd und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin spalten. — Bei der Benzylirung des  $\beta$ -Nitrobenzaldoxims entsteht neben dem erwarteten Benzylisonitrobenzaldoxim merkwürdiger Weise das isomere Nitrobenzylisobenzaldoxim und zwar nachweislich durch die umlagernde Wirkung des Natriumäthylats.

Bisnitrosylbenzyl wird (analog dem Bisnitrosyl-*p*-nitrobenzyl) durch Natronlauge in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoxim verwandelt. Gabriel.

**Zur Darstellung von Triacetin**, von Carl Böttinger (*Lieb. Ann.* 263, 359—360). 50 g fein gepulvertes Kaliumbisulfat wird mit 20 ccm eingedicktem Glycerin und 10 ccm Essigsäureanhydrid erhitzt; plötzlich erfolgt heftige Reaction; jetzt werden nach und nach ohne Unterbrechung des Erhitzens noch 20 ccm Essigsäureanhydrid zufließen gelassen. Nach kurzem Sieden entmischt sich die Masse;

man giesst die klare Flüssigkeit ab, zieht den Salzrückstand mit Aether aus, fügt den Auszug zur abgegossenen Flüssigkeit und filtrirt und destillirt sie; dabei wird eine Hauptfraction 264—268° (Triacetin) und ein kleinerer Antheil um 285° (Diacetin) gewonnen. Gabriel.

**Untersuchungen über einige Derivate der Xylose**, von G. Bertrand (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 554—557). Xylose wurde in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Es wurde ein Syrup erhalten, welcher durch Schütteln mit Schwefelsäure und Benzaldehyd einen reichlichen Niederschlag der Verbindung  $C_5H_8O_6$   $(CH-C_6H_5)_2$  lieferte. In kochendem Methylalkohol gelöst scheidet sich dieselbe beim Erkalten in gelatinösen weissen Flocken aus, die beim Trocknen und besonders beim Erwärmen Benzaldehyd verlieren. Die Verbindung ist in ihren Eigenschaften völlig analog dem Dibenzoëacetal des Sorbit. Sie wird durch Wasserdampf und verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Das Reactionsproduct, Xylit, durch Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreit, kann zu einem farblosen Syrup concentrirt werden, welcher etwas süß schmeckt und nicht krystallisirt. Derselbe ist schwach rechtsdrehend ( $[\alpha]_D = 0.50^\circ$ ). Mit Essigsäureanhydrid bildet Xylit einen Aether von der Zusammensetzung  $C_5H_7(C_2H_3O_2)_6$ ; mit Aldehyd geht er keine Verbindung ein. — Eine Unterscheidung zwischen Xylose und Arabinose wird durch das Verhalten beider Zuckerarten gegen Brom begründet. Man schüttelt eine Lösung von Xylose in 5 Thln. Wasser mit 1 Gew.-Thl. Brom, lässt nach vollständiger Auflösung desselben 24 Stunden stehen und verjagt sodann das überschüssige Brom durch Kochen. Darauf neutralisirt man mit Cadmiumcarbonat, concentrirt auf die Hälfte und versetzt die filtrirte Lösung mit ihrem gleichen Volum Alkohol. Man erhält einen reichlichen Niederschlag eines Doppelsalzes von Cadmiumxylonat mit Cadmiumbromid  $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdBr_2 + 2H_2O$ , welches in prismatischen Nadeln krystallisirt. Die Verbindung lässt sich schon mit wenigen Milligrammen Xylose erhalten. Das Arabonat des Cadmiums bildet keine entsprechende Verbindung. Schertel.

### Physiologische Chemie.

**Zur Chemie der Pflanzenzellmembranen I.**, von E. Schulze, E. Steiger und W. Maxwell (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 14, 227—273). Die vorliegende Arbeit enthält im Wesentlichen eine ausführlichere Beschreibung der in diesen Berichten XX, 290 und XX, 1192 mitgetheilten Versuche. Den Namen Paragalactin ändern die Verfasser