

Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei wässrigen Lösungen von Phenolen. Dieselbe ist meist unerheblich; so bei Resorcin und Hydrochinon; ähnlich verhalten sich Phenol, *o*- und *p*-Kresol, Guajakol und Phloroglucin, während Brenzkatechin und Pyrogallol eine Ausnahme machen, indem bei diesen die Zunahme der Leitfähigkeit sehr beträchtlich ist. Das bezeichnete Verhalten der Oxysäuren ist ein so allgemeines, dass man es für eine charakteristische Eigenschaft dieser Körperklasse ansprechen darf, zumal die Vermehrung der Leitfähigkeit der Oxysäuren eine viel beträchtlichere ist, als sie nach früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 542) bei mehrwerthigen Alkoholen hervorgerufen wird, wenn ihre wässrigen Lösungen mit Borsäure versetzt werden. Besonders unterscheiden sich aber in der genannten Beziehung die Oxysäuren von den Säuren, welche kein Hydroxyl enthalten. Das genauere Studium des Verhaltens von Essigsäure, Benzoësäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Krotonsäure, wie einzelne Versuche mit Brenzweinsäure, Dehydracetsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Valeriansäure, Monochloressigsäure, Lävulinsäure, Camphersäure haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit dieser Säuren durch Borsäurezusatz nicht geändert wird.

Foerster.

Ueber den zweiten Lehrsatz der Thermodynamik und seine Anwendung auf die chemischen Erscheinungen, von H. Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 837—840). Es wird nachzuweisen gesucht, dass Carnots Lehrsatz in der Form, welche ihm vom Entdecker gegeben worden ist, für das Studium der Gesetze von Gleichgewicht und Bewegung des Systemes einer chemischen Verbindung sich förderlicher erweise, als die beiden Lehrsätze von Clausius.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und das Isochinin, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 12, 327—337). Aehnlich dem Cinchonin vermag Chinin nach Königs und Comstock (*diese Berichte* XX, 2519) sich mit 3 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff zu vereinigen, indem 2 Moleküle der Säure an den Stickstoff treten, während das dritte sich an 2 doppelt gebundene Kohlenstoffatome anlagert. Verfasser haben analoge Versuche mit Jod-

wasserstoff ausgeführt und ihre Voraussicht bestätigt gefunden, dass der an zwei Kohlenstoffatome gebundene Jodwasserstoff leichter als Chlor- und Bromwasserstoff durch alkoholisches Kali eliminiert werden kann.

Hydrojodchininjodhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$, entsteht aus Chinin durch Erwärmen mit der Säure vom specifischen Gewichte 1.7—1.8, bildet hellgelbe Prismen, beginnt bei 215° sich zu zersetzen, schmilzt bei 230° unter Aufbrausen und giebt beim Verreiben mit verdünntem Ammon Hydrojodchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$, welches beim Eingiessen seiner benzolischen Lösung in Petroläther in feinen Nadelchen ausfällt; letztere beginnen bei 95° zu erweichen, zersetzen sich später und liefern das Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ + H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Hydrojodapochinjodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 3HJ$, wird aus dem vorigen Jodhydrat durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 100° erhalten, bildet gelbe, undeutliche Krystalle, beginnt bei 120° sich zu verfärben, schmilzt bei 237° unter Zerfall, löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, giebt mit Ammon Hydrojodapochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$ (alkohollösliche Kryställchen; Platinsalz: $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ, H_2PtCl_6, H_2O$), und wird durch Kochen in alkoholischer Lösung mit Kali verwandelt in Isoapochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, vom Schmp. 176° (Platinsalz: $C_{19}H_{22}N_2O_2, H_2PtCl_6, H_2O$).

Wird Hydrojodchinin mit alkoholischem Kali gekocht, so entsteht (im Gegensatz zu dem Verhalten des Hydrochlorchinins) kein Chinin, sondern eine mit letzterem isomere Base, das Isochinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$; dasselbe ist schwer löslich in trockenem Aether, zerfliesslich in Weingeist, schmilzt bei 186° , zeigt $[\alpha]_D = -186^{\circ}75'$, in alkoholischer Lösung (welche 0.9644 g in 100 ccm enthält), liefert ein Hydrat mit $2H_2O$ (Nadeln) und die Salze $\bar{B}_2H_2SO_4 + 10H_2O, \bar{B}HCl + 2H_2O, \bar{B}2HCl, \bar{B}H_2PtCl_6, \bar{B}AgNO_3$. (Vgl. das folgende Referat.)

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinaalkaloide, von Zd. H. Skrap (Monatsh. f. Chem. 12, 431—434). Veranlasst durch die im vorhergehenden Referat wiedergegebene Untersuchung theilt Verfasser ähnliche Beobachtungen in der Kürze mit. Chinin, Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin vereinigen sich pro 1 Molekül mit 3 Molekülen Jodwasserstoff. Chinin und Chinidin spalten unter Umständen noch Methyl ab und geben Verbindungen $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 3HJ$. Die aus Chinin und Cinchonidin entstandenen Körper $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$ und $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$ geben mit Alkali in der Kälte oder bei gelinder Wärme die Basen $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot J$ resp. $C_{19}H_{23}N_2OJ$, während die aus Chinidin und Cinchonin erhältlichen Körper $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$ und $C_{18}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$ an überschüssiges Alkali nur ein Molekül HJ verlieren. Ganz analog verhalten sich die aus Chinin und Chinidin

hervorgehenden, in Kalilauge löslichen Verbindungen $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$, die aus ersterem 2, aus letzterem wieder blos 1 HJ abspaltet. — Auch das Chinin nimmt, wenn auch schwieriger als das Chinidin, noch ein zweites HJ additionell auf, wenn es mit starker Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) erwärmt wird. Die unter Methyлаustritt jetzt entstandene Substanz $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot (HJ)_3$ liefert mit Alkali ein Gemisch der Basen $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$ und $C_{19}H_{23}N_2O_2J_2$. — $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$ aus Cinchonin giebt mit Silbernitrat fast lediglich, mit Natriumalkoholat überwiegend wieder Cinchonin; aus der Chinidinverbindung $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ wird dagegen bei analoger Behandlung nicht die ursprüngliche Base, sondern eine ihr isomere Base erhalten. Die isomere Chininverbindung verhält sich im Ganzen ähnlich, regenerirt aber doch immer auch etwas Chinin. Aus der in Kalilauge löslichen Chininverbindung wird nicht Cuprein, sondern ein Isomeres desselben gewonnen. Aus den verschiedenen Hydrojodverbindungen lassen sich durch Zinkstaub jodfreie Basen bereiten.

Gabriel.

Ueber die trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren, von J. Kachler (*Monatsh. f. Chem.* 12, 338—349). Wie bei der Destillation des Silberacetates nach Chenerix (1809), sowie nach Liebig und Redtenbacher (*Lieb. Ann.* 38, 113) u. A. freie Essigsäure auftritt, so entstehen, nach der vorliegenden Untersuchung, ganz allgemein die freien, flüchtigen Säuren aus den entsprechenden Silbersalzen und zwar annähernd gemäss der Gleichung: $2n(C_nH_{2n-1}O_2Ag) = (2n-1)C_nH_{2n}O_2 + (n-1)C + CO_2 + 2nAg$. Qualitativ ist die Entstehung der freien Säure nachgewiesen worden bei den Silbersalzen von Essig-, *i*-Valerian-, *n*-Capron-, Oenanthyl-, Palmitin-, Milch-, Oxyisobutter-, Phenyl-essig- und Benzoësäure. Bei den 4 erstgenannten ist der Zerfall auch quantitativ verfolgt worden. Ameisensaures Silber zerfällt durch Erhitzen mit Wasser durchaus im Sinne obiger Gleichung in $HCO_2H + CO_2 + 2Ag$. Silberacetat zerfällt, mit Wasser auf 240° erhitzt, ähnlich wie bei der trockenen Destillation.

Gabriel.

Zur Kenntniss der β -Trimethyläthylidenmilchsäure, von C. Glücksmann (*Monatsh. f. Chem.* 12, 356—361). Um β -Trimethyläthylidenmilchsäure, $(CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, welche bei der Reduction der Trimethylbrenztraubensäure entsteht (*diese Berichte* XXIII, Ref. 22), zu gewinnen, braucht man die langwierige Abscheidung der letzteren nicht vorzunehmen; man verfährt vielmehr, wie folgt: Pina-kolin wird in Natronlauge suspendirt, mit Chamäleon oxydirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft, dann der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natriumamalgam reducirt, die Flüssigkeit angesäuert und mit Aether wiederholt ausgezogen. Die Auszüge werden durch Abblasen mit Dampf von Essigsäure und

Trimethylsessigsäure befreit, wobei die Trimethylmilchsäure zurückbleibt. Wenn man die Säure mit 3—4 Th. 90procentiger Schwefelsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur erwärmt, so zerfällt sie in $\text{CO} + \text{CO}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (Trimethylacetaldehyd); letzterer lässt sich mit Dampf abtreiben, siedet bei 92—94° (in einer Kohlensäureatmosphäre), reducirt Silberlösung und färbt Fuchsin-schwefligsäurelösung. Wenn man den Aldehyd mit Kaliumbichromat-schwefelsäure behandelt, so scheint die Oxydation weiter zu gehen als bis zur Bildung der entsprechenden Säure: es tritt Essigsäure und etwas Kohlensäure auf.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther und Triäthylresorcin, von Alfred Kraus (*Monatsh. für Chem.* 12, 368—378). 1. Resorcindiäthyläther liefert, wenn man ihn in 10 Th. Eisessig löst, die Lösung mit Chlorwasserstoff sättigt und tropfenweise die doppelte Menge des berechneten Alkalinitrits hinzufügt, eine dunkelgrüne Fällung, welche einen alkalilöslichen und einen alkaliumlöslichen Bestandtheil enthält: ersterer ist Aronheims (*diese Berichte* XII, 30) Nitrosoresorcinmonoäthyläther (aus Alkohol in mattgelben Blättchen, welche sich gegen 150° zersetzen), letzterer ist Nitrosoresorcindiäthyläther vom Schmp. 122—123° (blassrosafarbene Krystalle). Die Benzoylverbindung des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 155°. 2. Aus dem Gemenge von Triäthylresorcinen, welches nach Herzig und Zeisel (*diese Berichte* XXIII, Ref. 650) beim Aethyliren des Resorcins entsteht, und nach diesen Forschern Aethylresorcindiäthyläther und Diäthylresorcinmonoäthyläther enthalten soll, konnte ersterer in der That abgeschieden werden, und zwar in Form von Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$, welches aus Benzol in gelben Prismen anschießt, bei ca. 150° sich zersetzt, ein Benzoylderivat, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)$, vom Schmp. 141—142° liefert und durch Zinn und Salzsäure zu einem Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$, HCl (weisse Blättchen) reducirt wird.

Gabriel.

Ueber das Bergapten, von C. Pomeranz (*Monatsh. für Chem.* 12, 379—392). Bergapten (Bergamottcampher) hat nicht die ihm von Franke (Diss. Erlangen 1880) zugeschriebene Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$, sondern $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$, schmilzt bei 188°, wobei es auch schon sublimirt, wird von Salzsäure und von Phenylhydrazin nicht verändert, enthält 1 Methoxyl, wird durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl in Methylbergaptensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2 < \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen vom Schmp. 138°), und

deren Methylester, $C_{11}H_8O_2(OCH_3)(CO_2CH_3)$ (Prismen vom Schmp. 52°), verwandelt, durch Aethyljodid auf analogem Wege in Aethylbergaptensäure, $C_{11}H_8O_2(O C_2H_5)CO_2H$ (Prismen vom Schmp. 142°), übergeführt und stellt demnach das innere Anhydrid,

$C_{11}H_8O_2 < \overset{O}{\underset{CO}{\cdot}}$, einer Oxysäure (Bergaptensäure), $C_{11}H_8O_2(OH)CO_2H$,

dar, welche in der alkalischen Lösung des Bergaptens enthalten ist, aber durch Zusatz von Säuren daraus abgeschieden, sofort unter Wasserabgabe in Bergapten zurückgeht. Bei der Kalischmelze wird Bergapten in Phloroglucin verwandelt und durch Brom in Brombergaptendibromid, $C_{12}H_7O_4Br_3$, (chloroformlösliche Prismen) übergeführt. Methylbergaptensäure lässt sich mit Natriumamalgam zu Methylhydrobergaptensäure, $C_{13}H_{14}O_5$, (aus verdünntem Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 122°) reduciren. — Die Verfasser betrachten hiernach Bergapten als ein Derivat gleichzeitig des Cumarins und des Cumarons, nämlich als $< \overset{C_2H_2}{\underset{O}{\cdot}} C_6H(OCH_3) < \overset{C_2H_2}{\underset{O}{\cdot}} CO >$.

Gabriel.

Ueber äthylirten Salicylaldehyd, von Moriz Löw (*Monatsh. für Chem.* 12, 393—401). Im Hinblick auf die Beobachtungen von Herzig und Zeisel (*diese Berichte* XXI) über den Bindungswechsel von Phenolen könnte man vermuthen, dass Perkin's Aethylsalicylaldehyd nicht die Constitution $C_6H_4(OC_2H_5)COH$, sondern vielleicht

$CH:CH \cdot CO$
 $< \overset{CH:CH \cdot \dot{C}(C_2H_5) \cdot COH}$ besitzt. Vorliegende Untersuchung bestätigt aber die erste Formel. Der reine, durch Aethylirung des Salicylaldehyds mit Kali und Jodäthyl erhaltliche Aethylsalicylaldehyd (54 pCt. Ausbeute) siedet zwischen $143—147^\circ$ bei 25 mm Druck, schmilzt bei $20—22^\circ$ und liefert mit Hydroxylamin *o*-Aethoxybenzaloxim, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NOH$, (aus Petroläther in Prismen vom Schmp. $57—59^\circ$), welches ein Chlorhydrat vom Schmp. $123—125^\circ$ bildet und durch Natriumamalgam in alkoholischer, mit Essigsäure angesauerter Lösung zu *o*-Aethoxybenzylamin reducirt wird, dessen Platinsalz bei 182° schmilzt. Das Phenylhydrazon des Aldehyds zersetzt sich an der Luft. *o*-Aethoxybenzoxinitril, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CN$, aus dem Aldoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bereitet, siedet bei 260.7° (corr.) und giebt durch Erhitzen mit alkoholischem Kali *o*-Aethoxybenzoesäure (ein dickes, gelbliches Oel), und deren Amid (aus heissem Wasser in flachen Nadeln vom Schmp. $132—133^\circ$).

Gabriel.

Ueber die Constitution des sogenannten Allylcyanids, von Friedrich Lippmann (*Monatsh. f. Chem.* 12, 402—409). Das aus Jodallyl $CH_2:CH \cdot CH_2J$ und Cyankalium erhaltliche Allylcyanid

ist nach Kekulé und Rinne $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CN}$, nach Pinner dagegen $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ zu formuliren. Verfasser erbringen einen Nachweis für die erstgenannte Formel: sie haben an das Nitril ein Molekül Brom addirt und das Product mit rauchender Salzsäure in der Kälte stehen gelassen, wobei die α - β -Dibrombuttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ vom Schmp. $87-90^\circ$ (neben dem Amid derselben vom Schmp. $147-148^\circ$) entstand. (Vergl. auch das folgende Referat).

Gabriel.

Ueber das Crotonaldoxim, von Titus Schindler (*Monatsh. f. Chem.* 12, 410—418). Wenn man in eine Lösung von je 1.5 Mol. Soda und Hydroxylaminchlorhydrat 1 Mol. Crotonaldehyd (zuletzt unter Kühlung) eintröpfelt, dann das Product mit Aether auszieht und die Extracte nach Abdestilliren von $\frac{9}{10}$ des Aethers an der Luft stehen lässt, so bleibt ein Oel (A), aus welchem sich derbe Prismen von Crotonaldoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$, abscheiden; letztere schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei $119-120^\circ$ und gehen durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade in Crotonsäurenitril $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CN}$ (60 pCt. Ausbeute) über, welches bei $117.4-118.4^\circ$ siedet, die Dichte 0.8468 (0.8259) bei 0° (25°) zeigt, demnach anscheinend identisch ist mit sog. Allylcyanid und wie dieses durch Brom u. s. w. (vergl. das vorangehende Referat) in α - β -Dibrombuttersäure übergeführt werden kann: das sogenannte Allylcyanid hat also die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CN}$. — Durch Reduction des Oxims in alkoholischer, mit Essigsäure angesauerter Lösung mittelst Natriumamalgams wurde neben Ammoniak eine wasserlösliche, zwischen $81-85^\circ$ siedende Base, offenbar Crotylamin $\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2$ erhalten: ihr Platinsalz $(\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}_2)_2 \text{H}_2 \text{PtCl}_6$ bildet gelbe, sechseckige Blättchen und schmilzt bei 193° unter Zerfall, ihr Chlorhydrat vereinigt sich mit 1 Mol. Brom. — Das oben erwähnte Oel (A) scheint ein Isomeres des Crotonaldoxims zu sein.

Gabriel.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf einige Amidosäuren, von Adolf Kwisda (*Monatsh. f. Chem.* 12, 419—430). Verfasser hat gefunden, dass sämmtliche von ihm untersuchten Amidosäuren beim Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1.96) auf genügend hohe Temperatur (meist 200°) und bei hinreichender Einwirkungsdauer (bis zu 70 Stunden) ihre Amidgruppe gegen Wasserstoff austauschen; auf diese Weise wurde Glycocoll in Essigsäure, α - und β -Alanin in Propionsäure, Leucin in *n*-Capronsäure, Asparaginsäure in Propionsäure (und Kohlensäure), Glutaminsäure, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, in Propionsäure (und Kohlensäure) und schliesslich die *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoësäure in Benzoësäure verwandelt. Bezüglich der letztgenannten 3 Säuren sei erwähnt, dass nur die *m*-Verbindung glatt und leicht in Benzoësäure übergeht,

während bei den beiden anderen noch Nebenreactionen (Bildung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen) beobachtet wurden.

Gabriel.

Ueber den Benzoësäureester des Glycosamins, von G. Pum (*Monatsh. f. Chem.* 12, 435—440). Durch Benzoylirung nach der Schotten-Baumann'schen Methode (mit Benzoylchlorid und Natronlauge) erhielt Verfasser aus Glycosaminchlorhydrat Pentabenzoylglucosamin, $C_6H_8(C_7H_5O)_5NO_3$ (d. i. Kueny's angebliches Tetrabenzoylproduct, *Z. f. physiol. Chem.* 14, 4), in schneeweissen Nadeln vom Schmp. 203° (zuweilen 215°), welche sich in 200 Th. kaltem, leichter in kochendem Alkohol lösen. — Zur directen Benzoylbestimmung wurde die Substanz mit 10 Th. concentrirter Salzsäure, welche mit Benzoësäure abgesättigt war, im Rohr bei 100° zerlegt, die abgeschiedene Benzoësäure nach 1—2tägigem Stehen abfiltrirt, mit der benzoësäurehaltigen Salzsäure, dann mit wässriger Benzoësäurelösung gewaschen und schliesslich mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn titrirt. — Das Verfahren ist an Glycerintribenzoat und Dextrosepentabenzoat erprobt worden.

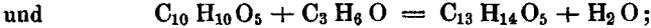
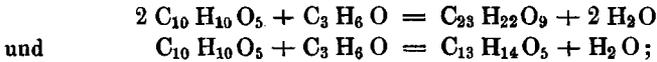
Gabriel.

Zur Kenntniss der Ueberwallungsharze, von Max Bamberger (*Monatsh. f. Chem.* 12, 441—463). Verfasser hat das Ueberwallungsharz der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.), welches anderen Coniferenharzen gegenüber einen Methoxylgehalt (und zwar einen auffallend hohen) aufweist (*diese Berichte* XXIII, Ref. 389 f.), genauer untersucht. Das genannte Harz schmilzt bei ca. 100° , hat die Säurezahl 116.6, die Jodzahl 51.9, die Methylzahl 54.1 (54.8), giebt eine sehr intensive Phloroglucinreaction und liefert, wenn man sie mit Wasser (event. nach vorangehender Auflösung in Alkohol und Wiederabblasen desselben mit Wasserdampf) auskocht, etwa 4 pCt. Kaffeesäure $C_6H_3(OH)_2(CH:CH.CO_2H)$ und etwa 1 pCt. Ferulasäure $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH:CH.CO_2H)$, ferner geringe Mengen Vanillin. Bei der Kalischmelze wird aus dem ausgekochten Harze Brenzcatechin und Protocatechusäure gewonnen.

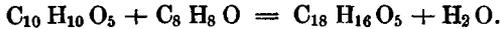
Das Ueberwallungsharz der Fichte schmilzt bei ca. 100° , hat die Säurezahl 127.7 (125), die Jodzahl 61.2, die Methylzahl 34.9 (33) und giebt, wenn man es analog dem vorangehend beschriebenen Harze behandelt, *p*-Cumarsäure (ca. 2 pCt.) und etwas Vanillin. Das ausgekochte Harz zeigte die Säurezahl 99 und die Methylzahl 34.8, und gab bei der Kalischmelze ein Gemisch von Protocatechusäure und *p*-Oxybenzoësäure.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Opiansäure, von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 12, 474—478). Opiansäure condensirt sich unter dem Einflusse verdünnter Natronlauge mit Aceton gemäss den Gleichungen:



ferner mit Acetophenon nach dem Schema:



Die Substanz $\text{C}_{23} \text{H}_{22} \text{O}_9$ krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 151° und ist schwerer in Alkohol löslich als der Körper $\text{C}_{13} \text{H}_{14} \text{O}_5$, welcher in Nadeln vom Schmp. 117° anschiesst. Die Verbindung $\text{C}_{18} \text{H}_{16} \text{O}_5$ schiesst aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. $127-128^\circ$ an. Alle diese Körper lösen sich nicht in kalter, sondern erst in kochender Alkali- oder Alkalicarbonatlösung auf, sind also keine Carbonsäuren: demnach hat bei diesen Reactionen nicht lediglich die Formylgruppe der Säure mit dem Methyl des Ketons unter Wasser- austritt reagirt und folglich auch in diesen Fällen die Opiansäure nicht als Aldehydsäure reagirt (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 819).

Gabriel.

Ueber die in den Blumenblättern von *Gentiana verna* enthaltenen Substanzen, von Guido Goldschmiedt und R. Jahoda (*Monatsh. für Chem.* 12, 479—485). In dem alkoholischen Auszuge der getrockneten Blumenblätter von *Gentiana verna* wurden als wasserlösliche Bestandtheile ein rothvioletter Farbstoff und ein syrupöses Gemisch, anscheinend von Glucose und Fructose, aufgefunden, während der wasserunlösliche Antheil nach wiederholtem Lösen in Alkohol ein amorphes, körniges, weisses Pulver, Gentiol, ergab, welches zwischen $215-219^\circ$ schmilzt, die Formel $(\text{C}_{10} \text{H}_{16} \text{O})_3$ besitzt, und ein amorphes Acetylproduct, $\text{C}_{30} \text{H}_{45} (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_3 \text{O}_3$ (Schmp. $175-180^\circ$), liefert. Neben dem Gentiol wurden geringe Mengen einer Substanz, $\text{C}_{38} \text{H}_{64} \text{O}_3$, in Krystallblättchen vom Schmp. $115-117^\circ$ und eines um 240° schmelzenden, gelblichen Pulvers gewonnen.

Gabriel.

Ueber Derivate der Metahemipinsäure, von Otto Rossin (*Monatsh. f. Chem.* 12, 486—500). Die genannte Säure, $\text{C}_6 \text{H}_2 (\text{CH}_3 \text{O})_2 (\text{CO}_2 \text{H})_2$ (=1:2:4:5) (Goldschmiedt, *diese Berichte* XXI, Ref. 787), liefert einen sauren Aethylester vom Schmp. 127° und einen neutralen Aethylester, welcher bei 160 mm Druck unzersetzt übergeht. Die Säure wird 1. durch concentrirte Salpetersäure in Dinitroveratrol, $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_6 \text{O}_2$, (citronengelbe Nadeln vom Schmp. $131-132^\circ$ aus verdünntem Wein- geist; identisch (?) mit Merek's Dinitroveratrol) verwandelt, und 2. durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (oder Salzsäure) in die erwartete Dioxyphtalsäure, das ist Normetahemipinsäure, $(\text{OH}:\text{OH}:\text{CO}_2 \text{H}:\text{CO}_2 \text{H} = 1:2:4:5)$, übergeführt. Letztere krystallisirt mit $1 \text{H}_2 \text{O}$, welches bei 100° nicht unter gewöhnlichem Drucke, sondern bei 100° erst im Vacuum langsam entweicht. Die Säure bildet rhombische Prismen, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, liefert gegen 180° eine Spur eines gelblichen Subli-

mates, welches sich bei weiterem Erhitzen vermehrt und sich röthet; sie schmilzt bei 247.5° , das ist der Schmelzpunkt ihres Anhydrids, $C_8H_4O_5$, in welches sie durch Erhitzen auf 150° übergeht. Aus dem Anhydrid und Alkohol entsteht der saure Ester $C_{10}H_{10}O_6$ der Normetahemipinsäure in Nadeln, welche, jenachdem man rasch oder langsam erhitzt, bei 182° resp. 175° schmelzen; der neutrale Ester, $C_{12}H_{14}O_6$, bildet Nadeln vom Schmp. 152° . Beide Ester und die zugehörige Säure geben mit Eisenchlorid die smaragdgrüne Färbung, welche für alle den Protocatechusäurerest enthaltenden Körper (*diese Berichte* XIII, 2381) charakteristisch ist.

Gabriel.

Ueber einige Derivate des *p*-Phenylbenzophenons, von Gustav Koller (*Monatsh. f. Chem.* 12, 501—511). *p*-Phenylbenzophenon, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, durch Oxydation aus *p*-Benzylidiphenyl entstehend (Goldschmiedt, *diese Berichte* XIV, 2242), liefert ein Oxim, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(NO H) \cdot C_6H_5$, vom Schmp. $193 - 194^{\circ}$, welches durch Erhitzen mit einem salzsäuregesättigten Gemisch von Essigsäure und -anhydrid sich umlagert in das isomere Säureanilid vom Schmp. 224° ; letzteres wird durch Salzsäure bei 160° in Anilin und *p*-Phenylbenzoësäure (Schmp. $218 - 219^{\circ}$) gespalten. Der Benzoyläther des Oxims, $C_{26}H_{19}NO_2$, krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 193° . Das Phenylhydrazon des Ketons, $C_{25}H_{20}N_2$, schießt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 144° an. Das Oxim wird durch Natriumamalgam reducirt zur Aminbase, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2)C_6H_5$, welche in Blättchen vom Schmp. 77° anschießt und krystallisirte Salze, z. B. Acetat (Schmp. 161°), Chlorhydrat (Schmp. 252°), Nitrat (211°) und Chloroplatinat (Schmp. 191° ; enthält 4 aq.), ergiebt.

Gabriel.

Ueber die Darstellung der Homologen des Chinins, von Ed. Lippmann (*Monatsh. f. Chem.* 12, 512—514). Claus und Mallmann (*diese Berichte* XIV, 79) haben die Jodalkylverbindungen des Chinins mit Kalilauge oder Barytwasser behandelt und auf diese Weise Methylchinin gewonnen. Verfasser erhielt bei Wiederholung dieser Versuche nur geringe Ausbeuten, weil ein grosser Theil des Jodids unverändert blieb. Da nun Methylchininiumhydroxyd labiler erscheint, als das entsprechende Jodid, so schien eine Umlagerung des ersteren erfolgreicher. Verfasser verwandelte deshalb das Jodid durch Silberoxyd zunächst in das Ammoniumhydroxyd und erhitzte letzteres mit Natronlauge unter Druck auf 140° : hierbei entstand unter Austritt von Wasser Methylchinin.

Gabriel.

Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenole, von Alphonse Seyewetz (*Compt. rend.* 113, 264—267). Nach weiteren Beobachtungen (Baeyer und Kochendoerfer, *diese Berichte* XXII, 2189, E. Fischer, *ebend.* 2735, Böttinger, *Lieb. Ann.* 256, 341) ver-

einigen sich gewisse Phenole mit Phenylhydrazin theils zu Additionsproducten, theils unter Wasseraustritt. Verfasser hat das Verhalten der ein-, zwei- und dreiatomigen Phenole genauer untersucht und folgendes gefunden: Phenol, die Kresole und Naphtole vereinigen sich nicht mit Phenylhydrazin. Anders die zweiatomigen Phenole: einige derselben, z. B. Orcin, reagiren sofort. Um derartige Verbindungen zu bereiten, wird eine concentrirte wässrige Lösung des betreffenden Phenols mit einer wässrigen, schwach essigsauen Lösung des Phenylhydrazins versetzt und die abfiltrirte Substanz aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Auf diesem Wege werden dargestellt 1) aus Resorcin die von Baeyer und Kochendoerfer beschriebene Substanz; 2) aus Hydrochinon: $C_6H_4(OH)_2(C_6H_5N_2)_2$ in perlmutterglänzenden Tafeln vom Schmp. 70—71°; 3) aus Orcin: $CH_3.C_6H_2(OH)_2.2C_6H_5N_2$ in Blättchen vom Schmp. 61—62°. Brenzcatechin geht keine Verbindung ein. — Die dreiatomigen Phenole reagiren schwieriger als die zweiatomigen: Pyrogallol liefert keine Verbindung, wohl aber Phloroglucin (vgl. Baeyer und Kochendoerfer).

Gabriel.

Einwirkung der Salpetersäure auf *o*-Dimethylanisidin, von P. van Romburgh (*Compt. rend.* 113, 505—508). Das von Grimaux und Lefèvre (*diese Berichte* XXIV, Ref. 442) aus *o*-Dimethylanisidin, $(OCH_3)C_6H_4N(CH_3)_2$, erhaltene angebliche Trinitroproduct vom Schmp. 135° ist nicht $(OCH_3)(NO_2)_2C_6H_2.N(CH_3)(CH_2NO_2)$, sondern ein Dinitronitrosamin des *o*-Monomethylanisidins, $(OCH_3)(NO_2).C_6H_2.N(CH_3)(NO)$; es liefert nämlich, mit Phenol gekocht, unter Austritt der Nitrosogruppe Dinitro-*o*-methylanisidin, $(OCH_3)(NO_2)_2C_6H_2.NHCH_3$, vom Schmp. 168°, und kann auch erhalten werden, wenn man letzteres, in Salpetersäure ($d = 1.34$) gelöst, mit Salpetrigsäure behandelt.

Gabriel.

Ueber einen charakteristischen Unterschied zwischen den an Kohlenstoff und den an Stickstoff gebundenen Radicalen, von C. Matignon (*Compt. rend.* 113, 550—551). Tritt ein Alkoholradical in eine Verbindung ein und zwar an ein Stickstoffatom, so erhöht sich die Verbrennungswärme beträchtlicher, als wenn sich das Radical an ein Kohlenstoffatom lagert (vergl. auch L. Stohmann und Langbein, *Journ. f. prakt. Chem.* 386, 1891, s. a. *diese Berichte* XXIV, Ref. 881); im letzteren Falle beträgt der Zuwachs nie mehr als 157 cal., für den ersteren Fall wurden z. B. 165.7 resp. 163 cal. beobachtet. Die vom Verfasser mitgetheilten Verbrennungswärmen (bei constantem Drucke) sind: Caffeïn (Dimethyltheobromin) 1016.1, Theobromin 845.9; Aethylharnstoff 472.2, Harnstoff 151.5; Cholestrophan (Dimethylparabansäure) 538.6, Parabansäure 212.6; Pyruvil (Methylallantoïn) 566.9, Allantoïn 413.8 cal.

Gabriel.

Wirkung der Benzoësäure auf Terpentinöl, von G. Bouchar dat und J. Lafont (*Compt. rend.* 113, 551—553). Wird Benzoësäure mit

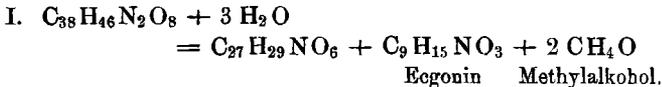
französischem Terpentinöl (1 Th.) 50 Stunden lang auf 150° erhalten, so gewinnt man Camphen ($\frac{1}{10}$ Th.; $\alpha_D = -3^{\circ}30'$; Sdp. 157°) und Terpilene ($\frac{1}{8}$ Th.; $\alpha_D = -3^{\circ}$ bis $-4^{\circ}3'$; Sdp. $175-180^{\circ}$). Ferner wird der nicht vor 220° übergehende Antheil ($\frac{1}{2}$ Th.) durch Destillation in Benzoëssäure und Camphene gespalten; man kann ihn aber bei $190-195^{\circ}$ unter einem Drucke von 3 cm destilliren. Im Rückstande verbleiben Polyterpilene, hauptsächlich Colophen. Das bei 190° in vacuo destillirende Product besteht aus einem untrennbaren, öligen Gemische der Benzoëster des Camphenols und des Isocamphenols. Durch Verseifen dieser Ester, wiederholtes Fractioniren der Verseifungsproducte und Ausfrierenlassen u. s. w. wurden erhalten; 1. Links-Camphenol, $C_{10}H_{18}O$, Schmp. 193° , Sdp. 212° , $[\alpha]_D = -32^{\circ}10'$ bis $32^{\circ}20'$ und 2. Isocamphenol, Schmp. 47° , Sdp. $198-199^{\circ}$, $[\alpha]_D = +10^{\circ}40'$. Gabriel.

Ueber die Bildung quaternärer Ammoniumjodide aus concentrirter wässriger Trimethylaminlösung und verschiedenen primären Alkyljodiden resp. einem secundären Alkyljodide, von H. und A. Malbot (*Compt. rend.* 113, 554—556). Mit Trimethylamin vereinigt sich *n*-Propyljodid schneller als primäres *i*-Amyljodid und viel schneller als primäres *i*-Butyljodid, ferner *i*-Propyljodid schneller als primäres *i*-Butyljodid, am heftigsten aber wirkt Allyljodid. In allen diesen Fällen verbinden sich die beiden Componenten völlig zu quaternären Ammoniumjodiden schon in der Kälte und ebenso, aber schneller, in der Wärme. Gabriel.

Untersuchungen über Brombutylene, von E. Reboul (*Compt. rend.* 113, 589—592). Von den 4 benannten Brombutylenen ist nur Butlerow's Isocrotylbromid $(CH_3)_2C:CHBr$ (Sdp. 91°) hinsichtlich seiner Structur sicher aufgeklärt. Verfasser hat aus Aethyläthylenbromid $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (Sdp. 166°) und alkoholischem Kali das Brombutylen $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr:CH_2$ bereitet, welches bei 88° [759 mm] siedet, die Dichte 1.282 bei 21° besitzt, durch alkoholisches Kali bei 100° in Aethylacetylen $C_2H_5C:CH$ (Sdp. $14-14^{\circ}$ bei 761 mm) übergeht, sich mit Brom zu dem Tribrombutan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_2Br$ vom Sdp. $112-115^{\circ}$ [4 cm Druck] und von der Dichte 2.136 bei 17° vereinigt und durch concentrirte Bromwasserstoffsäure langsam in der Kälte, schnell bei 100° in ein Gemisch von $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (Sdp. 166°) und wahrscheinlich $C_2H_5 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ (in der Fraction $154-166^{\circ}$ enthalten) übergeht. Gabriel.

Studien über Cocablätter und ihre Alkaloide, von O. Hesse (*Pharmac. Journ.* No. 1093 und 1094). Diese Studien geben eine ausführliche Monographie der aus den Cocablättern gewonnenen Verbindungen nach Arbeiten des Verfassers und Anderer,

letztere theilweise ergänzend. Für das in *diesen Berichten* XXII, 665 a beschriebene Cocrylegonin, $C_{18}H_{19}NO_4$, wird nun die Zusammensetzung $C_{27}H_{29}NO_6$ und die Bezeichnung Ecgonylcocaïnsäure gegeben. Dieselbe ist in Wasser löslich mit saurer Reaction. Das Kupfersalz hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{27}NO_6Cu + 3H_2O$. Beim Erwärmen mit Kalkmilch oder concentrirter Salzsäure zersetzt sich die Säure in Ecgonin und Cocaïnsäure, doch tritt bereits beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung Cocaïnsäure auf. Für die Zersetzung des Cocamins durch Salzsäure werden nun folgende Gleichungen aufgestellt:



Aus dem Gemenge der Cocabasen wurde durch Destillation mittels Wasserdämpfen ein Hygrin als gelbliches Oel erhalten, dessen stark verdünnte Lösungen in Salzsäure oder Essigsäure eine tief blaue Fluorescenz zeigten. Als Formel der Basis wurde $C_9H_{15}N$ festgestellt. Nach gleichem Verfahren wurde aus einer grösseren Menge Trujillo-Coca ein dunkelbraunes, stark alkalisch reagirendes Oel von brennendem Geschmack gewonnen, dessen Platinsalz die Zusammensetzung $2(C_{11}H_{17}NO) \cdot PtCl_6H_2$ besitzt. Verfasser betrachtet das Hygrin nicht als Bestandtheil der Cocablätter.

In einer weiteren Veröffentlichung (a. a. O. No. 1102) entgegnet der Verfasser auf Angriffe Liebermann's.

Schertel.

Ueber die Gegenwart von Mannan im *secale cornutum*, von A. Voswinkel (*Pharm. Centralh.* N. F. XII, 1891, No. 38, pg. 531). In gleicher Weise wie die Fruchtkörper des Eierpilzes hat Voswinkel entöltes gepulvertes Mutterkorn behandelt, dabei aber kein Holzgummi, sondern einen Körper erhalten, welcher bei der Hydrolyse Mannose liefert und welcher identisch ist mit Dragendorff's Sclerotinsäure, resp. Scleromucin. Der Verfasser giebt der Substanz, gemäss einem Vorschlag von E. Schulze, den Namen Mannan. Ferner finden sich in der Arbeit Bemerkungen über Bereitung des Mutterkornextracts und einige pflanzenphysiologische Hypothesen.

Wül.

Untersuchungen über die Sulfinverbindungen und eine Vergleichung von ihnen mit organischen Ammoniumverbindungen, von R. Nasini und T. Costa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1891, I. Sem., 623—631; *Gazz. chim.* XXI, 1, 554—565). Bei Besprechung der früheren Versuche des einen der Verfasser (*diese Berichte* XXIV, Ref. 298) über das Brechungsvermögen der Sulfinverbindungen bemerkt Ostwald, dass die beobachteten Thatsachen durch die electrolytische Dissociationstheorie ihre Erklärung finden können. Diesen

Weg der Erklärung ihrer Versuche, welche noch auf Trimethylsulfinjodid und Triäthylsulfimbromid ausgedehnt wurden, haben auch die Verfasser betreten. Sie haben nach dieser Richtung hin zuerst die durch die Sulfilverbindungen hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen untersucht. Für wässrige Lösungen hat sich dabei herausgestellt, dass das Brechungsvermögen einer Sulfilverbindung um so höher ist, in je geringerem Grade dieselbe dissociirt ist. Ein anderes Verhalten zeigen die Lösungen mehrerer jener Verbindungen in Essigsäure, ein Verhalten, welches nur durch die Annahme erklärt werden kann, dass Triäthylsulfinjodid und -bromid in Gestalt complexer Moleküle in essigsaurer Lösung vorhanden sind. Für alkoholische Lösungen ergab sich, soweit angesichts der Schwerlöslichkeit und leichten Zersetzbarkeit vieler Sulfilverbindungen die Beckmann'sche Siedepunktmethode Anwendung finden kann, fast genau das theoretische Moleculargewicht. Zum Vergleich mit den Sulfilverbindungen wurden die sonst denselben so ähnlichen organischen Ammoniumverbindungen unter ähnlichen Gesichtspunkten wie jene untersucht. Die von Teträthylammoniumjodid in wässriger Lösung bewirkte moleculare Gefrierpunktserniedrigung liegt der von Triäthylsulfinjodid hervorgerufenen ziemlich nahe. Das Brechungsvermögen des ersteren ist für die n -Formel etwas grösser als sich durch Summirung der entsprechenden Werthe von $(C_2H_5)_3N$ und C_2H_5J ergibt; bei Anwendung der n^2 -Formel verschwindet dieser Unterschied. In alkoholischer Lösung ergab sich nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode für Teträthylammoniumjodid das theoretische Moleculargewicht.

Foerster.

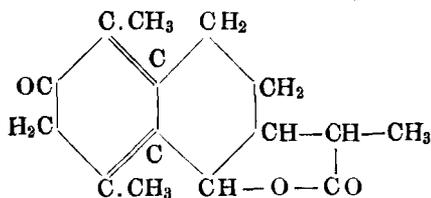
Ueber eine neue Reihe von Platinverbindungen, welche sich von den Pyrazolen ableiten, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1891, II. Sem., 26—34). Die Platindoppelsalze der Pyrazolbasen zersetzen sich beim Erhitzen in derselben Weise, wie es bereits vom Platinsalz des Pyrazols selbst berichtet ist (*diese Berichte* XXIII, 1103). Bei 100^0 verlieren die Salze ihre 2 Mol. Krystallwasser und bei etwas höherer Temperatur ($160—180^0$, bisweilen erst bei 200^0) werden 4 Mol. Salzsäure abgespalten, indem sich Körper vom Typus $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$ bilden. Dieselben stellen gelbe, krystallinische Pulver vor, welche in heissem Wasser und Alkohol schwer, in kaltem Wasser nicht löslich sind und aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt werden können. Die genannte Reaction scheint für die Pyrazole so allgemein zu sein, wie die Anderson'sche Reaction es für die Pyridinbasen ist. Sie wurde ausser am Pyrazol am 1-Phenylpyrazol, 1-*o*-Tolylpyrazol, 1-*p*-Tolylpyrazol, 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol und 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol beobachtet. Zu bemerken ist, dass das Platinsalz der letzteren, von Knorr (*diese Berichte* XX, 1104) dargestellten Base, nicht,

wie dieser angiebt, 4, sondern nur 2 Mol. Krystallwasser enthält. Versuche, Platinverbindungen wie diejenigen, welche in der Pyridinreihe existiren, wie $\text{PtCl}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, auch bei den Pyrazolen zu erhalten, dadurch, dass die freien Pyrazole andauernd mit Natriumchlorid gekocht wurden, führten auch nur zu den eben beschriebenen Verbindungen. Dieselben entstehen aber nach dieser Methode nicht, wenn in den Pyrazolen das vierte Wasserstoff besetzt ist; alsdann bilden sich unter Platinabscheidung harzige Substanzen. Ueber die Structur der besprochenen Verbindungen lässt sich bisher nichts Sicheres sagen, da das Platin sowohl am Kohlenstoff wie am Stickstoff eingreifen kann.

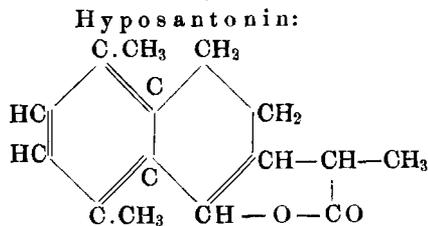
Foerster.

Ueber einige Derivate des Santonins, von P. Gucci und G. Grassi-Cristaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1891, II. Sem., 35—40). Wird Santoninoxim (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 731, 732) in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure reducirt, so erhält man das sehr unbeständige Santoninamin. (Das Phenylhydrazon des Santonins eignet sich zu dieser Reaction weniger.) Das Sulfat schmilzt bei $145\text{--}146^\circ$ und ist in Wasser reichlich löslich, $[\alpha]_{\text{D}} = -103^\circ 67'$; das Chlorhydrat schmilzt bei 199° und ist ausserordentlich löslich, $[\alpha]_{\text{D}} = -136^\circ 83'$. Bei gewöhnlicher Temperatur geht Santoninamin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in Hyposantonin über, indem das offenbar zuerst entstandene Oxysantonin 1 Mol. Wasser abspaltet. Durch Erwärmen der wässerigen Lösung von Santoninamin erhält man ebenfalls Hyposantonin. Dasselbe ist ein Lacton; aus seiner Lösung in Barytwasser erhält man das Baryumsalz der Hyposantoninsäure, welche daraus durch stark verdünnte Essigsäure oder Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, weniger in Benzol und Chloroform, $[\alpha]_{\text{D}} = -4^\circ 62'$; durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird Hyposantonin zurückgebildet. Erwärmt man die Säure jedoch für sich oder in Wasser auf 100° oder lässt sie in Berührung mit alkalischen Flüssigkeiten, so erhält man Isohyposantonin. Die diesem entsprechende Isohyposantoninsäure krystallisirt aus Spiritus in grossen Krystallen; die Säure ist wenig stabil und bildet schon unter Wasser Isohyposantonin, $[\alpha]_{\text{D}} = +71^\circ 56'$. Durch Einwirkung von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure gehen Hyposantonin bzw. Isohyposantonin in Dihydro-santoninsäure bzw. Dihydroisosantoninsäure über. Erstere ist in Wasser unlöslich, in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und schmilzt bei $120\text{--}121^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = +62^\circ 07'$; die letztere ist etwas weniger löslich, optisch inactiv und schmilzt bei 96 bis 97° ; durch andauernde Einwirkung der Säuren wird der erstere Körper in den letzteren umgewandelt. Da beide Substanzen kein Brom addiren, sondern durch Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung substituirt werden, so liegt in ihnen eine Olefinverbindung nicht vor. Da sie

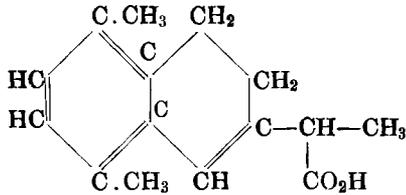
Säuren sind und in ihrer Zusammensetzung dem Hypo- und Isohyposantonin isomer sind, enthalten sie die Gruppe $-\text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, und es ist in ihnen der Tetrahydronaphtalinkern des Hyposantonins in einen Dihydronaphtalinkern übergegangen, ähnlich wie Tetrahydro- β -naphтол unter dem Einfluss der Salzsäure in Dihydronaphtalin übergeht (vergl. Bamberger und Lodter, *diese Berichte* XXIII, 210). Durch Jod in essigsaurer Lösung kann man jeder der beiden Säuren 2 Wasserstoffatome entziehen und gelangt so zur Santin- bzw. Isosantinsäure. Die Santinsäure ist optisch activ, $[\alpha]_D = +64^\circ 37'$, schmilzt bei 132.5° ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in den gebräuchlichen anderen Lösungsmitteln. Die Isosantinsäure ist optisch inactiv, die Activität der isomeren Verbindung kann nur auf der Unsymmetrie eines in der Seitenkette befindlichen Kohlenstoffatoms beruhen. Werden Santin- und Isosantinsäure mit Baryt destillirt, so entsteht Aethyldimethylnaphtalin. Dasselbe bildet sich neben überwiegendem Aethyldimethyldihydronaphtalin, wenn Dihydrosantinsäure und -isosantinsäure mit Baryt destillirt werden. Das Gemisch beider Kohlenwasserstoffe giebt beim Behandeln mit Jod Aethyldimethylnaphtalin, ein fluorescirendes Oel vom Sdp. $298-302^\circ$. Oxydirt man Dihydrosantinsäure, Hypo- oder Isohyposantonin mit Permanganat, so erhält man *p*-Dimethylphtalsäure, deren sehr flüchtiges Anhydrid in warmem, absolutem Alkohol und in Aether leicht löslich ist; Schmp. 143.5° . Die freie Säure entsteht, wenn man das Anhydrid in verdünntem Alkohol löst; sie schmilzt bei 96° ; mit Baryt destillirt geht sie quantitativ in *p*-Dimethylbenzol über; hieraus ergibt sich, dass das Santonin ein Derivat des Hexahydrodimethylnaphtalins ist, in welchen die beiden Methylgruppen die Parastellung einnehmen. Betreffs der Constitution des Santonins scheint dem Verfasser die Formel



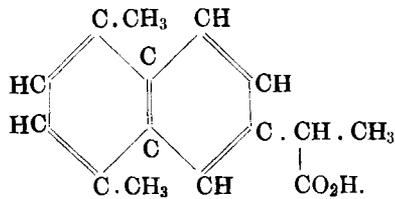
seinen Umwandlungen am besten zu entsprechen. Dann kommen den schon oben genannten Derivaten folgende Formeln zu:



Dihydrosantinsäure:



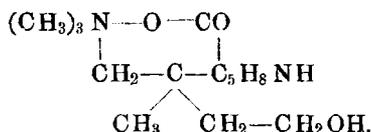
Santinsäure:



Foerster.

Ueber das Chrysanthem, von F. Marino-Zuco (*Gazz. chim.* XXI, 1, 516—554). Von Salzen des bereits beschriebenen Chrysanthemins (*diese Berichte* XXIV, Ref. 201, 400) ist neben dem Goldsalz das Platinsalz charakteristisch, welches in Wasser sehr löslich ist, in vacuo über Schwefelsäure aus Wasser in schönen Prismen krystallisirt und auch durch Alkohol aus seiner stark concentrirten wässrigen Lösung gefällt werden kann. Die meisten anderen Salze der Base sind ebenfalls sehr leicht löslich. Chrysanthem giebt beim Methyliren ein Dimethylchrysanthem, dessen Platinsalz in Wasser schwer löslich ist; das Chlorhydrat dieser Base krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die freie Base ist ein schwer krystallisirbarer Syrup. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, unter bestimmten Bedingungen auch mit Permanganat, am besten aber mit Natriumhypobromit, geht Chrysanthem, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$, in Oxychrysanthem, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$, über, welches in Gestalt seines Wismuthkaliumjodiddoppelsalzes abgeschieden wird. Der Körper hat sowohl saure wie basische Eigenschaften und bildet eine sehr zerfliessliche Krystallmasse. Von seinen Salzen ist das Dichlorhydrat sehr löslich; das Monochlorhydrat ist jedoch in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in glänzenden Nadelchen. Das Goldsalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, hexagonalen Blättchen. Während Alkalien das Chrysanthem, wie bereits früher angegeben, in Wasserstoff, Kohlensäure, Trimethylamin, γ -Oxybuttersäure und Hexahydro-pyridincarbonsäure spalten, greifen Säuren, selbst in hoher Temperatur, das Alkaloid gar nicht an. Auf Oxychrysanthem wirken Alkalien ähnlich wie auf Chrysanthem ein, nur entsteht statt γ -Oxybuttersäure in diesem Falle Bernsteinsäure. Wird Chrysanthem mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser erhitzt, so wird das letztere sehr

energisch festgehalten, und über 150° giebt sich unter Entwicklung von Trimethylamin und von Kohlensäure eine Reaction zu erkennen, welche bis 200° sich noch steigert. Stellt man jetzt im Reactionsgefäss ein Vacuum her, so kann man bei 200—230° das gesammte Reactionsproduct als dickes Oel überdestilliren. In demselben sind neben Hexahydropyridincarbonsäure Amylglycol und Dioxyamylpiperidin enthalten. Die Isolirung und Reindarstellung dieser beiden Körper ist schwierig; das Amylglycol wird in Gestalt seiner Benzoylverbindung abgeschieden, welche weisse, sehr lösliche Krystalle bildet, bei 40° schmilzt und sehr leicht, schon beim Eindampfen mit absolutem Alkohol, Benzoësäure abspaltet. Das Dioxyamylpiperidin wird in Form seines Goldsalzes von demjenigen der Hexahydropyridincarbonsäure getrennt, indem man die Lösung des Gemenges beider Goldsalze eindampft und die sich ausscheidenden Krystalle so lange beseitigt, als noch die Blättchen des Hexahydropyridincarbonsäurechloroaurats erscheinen. Aus allen Umsetzungen¹⁾ des Chrysanthemins ergiebt sich, dass in ihm ein Piperidinkern und ausserdem eine aliphatische Gruppe von 5 Kohlenstoffatomen, sowie Trimethylamin enthalten sein müssen. Da letzteres offenbar mit der Piperidincarbonsäure verbunden anzunehmen ist, so dürfte daraus die Betaïnnatur des Chrysanthemins erhellen. Dasselbe unterscheidet sich allerdings von den Betaïnen der nicht hydrirten Pyridine durch seine Beständigkeit und steht dadurch den Betaïnen der Fettreihe nahe. Dem Chrysanthemin scheint als die seinem Verhalten am besten entsprechende Formel somit die folgende zuzukommen:



Das Oxychrysanthemin enthält dann statt $\text{---CH}_2\text{OH}$ die $\text{---CO}_2\text{H}$ -Gruppe. Dass die Amylgruppe eine Isoamylgruppe ist, geht aus der Entstehung von γ -Oxybuttersäure bezw. Bernsteinsäure bei der Spaltung mit Alkali hervor; bei derselben findet, wie aus der Wasserstoffentwicklung hervorgeht, eine Oxydation statt; es wird vermuthlich ursprünglich Oxypropenyldicarbonsäure $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ bezw. Aethenyltricarbonsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ aus Chrysanthemin bezw. Oxychrysanthemin abgespalten, welche ihrerseits Kohlensäure verlieren und in γ -Oxybuttersäure bezw. in Bernsteinsäure übergehen. Bei der Spaltung des Chrysanthemins durch Wasser

¹⁾ Diese Berichte XXIV, Ref. 401, ist als Product der Destillation von Chrysanthemin mit Natronkalk durch einen Druckfehler fälschlich Bromäthylamin statt Trimethylamin angegeben.

entsteht primäre Dioxyamylhexahydropyridincarbonsäure, welche einmal in Dioxyamylpiperidin und Kohlensäure, das andere Mal in Amylglycol und Hexahydropyridincarbonsäure zerfällt. Durch weiteres Studium des vorerwähnten Amylglycols wie der Hexahydropyridincarbonsäure soll die Constitution des Chrysanthemins endgültig festgestellt werden.

Foerster.

Ueber einige Homologe des Acridins, von A. Volpi (*Gazz. chim.* XXI, 2, 228—237). Nach der Methode von Bernthsen wurden einige homologe Acridine dargestellt. Aethylacridin bildet glänzende Krystalle, welche einen Stich in's Gelbliche besitzen, bei 116° schmelzen und ausser in Wasser in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich sind. Seine Lösungen zeigen blaue, die Lösungen seiner Salze grüne Fluorescenz. Das Platinsalz krystallisirt aus Wasser und zersetzt sich bei 215°; das Goldsalz schmilzt bei 170°. Das Chlorhydrat wird aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt und bildet gelbe Krystalle; dieselben sind monoklin, $a : b = 1.5199 : 1$, $\beta = 83^{\circ} 07'$; das Sulfat ist hellgelb und schmilzt bei 210°. Propylacridin krystallisirt aus Alkohol monoklin, $a : b : c = 2.01554 : 1 : 1.99816$, $\beta = 61^{\circ} 07'$, und schmilzt bei 72—75°. Das Chlorhydrat bildet gelbe Krystalle, welche sich, ohne zu schmelzen, zersetzen. Das saure Sulfat wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Es bildet gelbgrüne Krystalle, welche bei 249° schmelzen, nachdem sie sich zuvor braun gefärbt haben. Pentadecylacridin bildet, aus Alkohol krystallisirt, wenn es vollkommen rein ist, weisse Blättchen vom Schmp. 65° und ist ausser in Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Seine Lösungen fluoresciren blau, die alkoholischen Lösungen seiner Salze werden durch Wasser zersetzt und zeigen grüne Fluorescenz. Das Platinsalz wird mit alkoholischem Platinchlorid gefällt und schmilzt bei 185°. Das Chlorhydrat schmilzt bei 79° und ist in Aether unlöslich; das letztere gilt auch von dem sauren Sulfat, welches in Büscheln von gelbrothen Nadeln vom Schmp. 150—151° krystallisirt und auch in Benzol löslich ist. Auch mit Stearinsäure lässt sich Diphenylamin zu einem Acridinderivat condensiren; es ist somit die Bernthsen'sche Reaction von weiter Anwendbarkeit.

Foerster.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf Pikrotoxidhydrat [Vorläufige Mittheilung], von A. Ogliastro und O. Forte (*Gazz. chim.* XXI, 2, 213—215). Werden 25 g Pikrotoxidhydrat, $C_{15}H_{18}O_7$, (vergl. Paterno und Ogliastro, *diese Berichte* X, 83, 1100; *diese Berichte* XII, 685) mit 25 g rothem Phosphor und 125 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 126°) erwärmt, so erfolgt anfangs heftige Reaction, welche bald nachlässt. Man kocht noch 10 Stunden am Rückflusskühler und scheidet dann harzige Massen von der wässrigen Flüssigkeit ab; aus der letzteren krystallisirt beim Er-

kalten eine weisse Substanz vom Schmp. 134^o, welche aus Spiritus in glänzenden Nadelchen anschießt. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_4$ und besitzt die Eigenschaften einer Säure. Das Silbersalz dieser Pikrotoxinsäure ist ein weisses krystallinisches, am Lichte wenig veränderliches Pulver.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im menschlichen Urin, von W. Camerer (*Zeitschr. für Biol.* 27, 153—171). Bei Bestimmung der Harnsäure aus dem Stickstoffgehalte des Silberniederschlags (*diese Berichte* XXIV, Ref. 93) müssen 11 pCt. des Stickstoffes auf Rechnung von Xanthinkörpern etc. gesetzt werden. Dieser Werth schwankt nur innerhalb enger Grenzen, das Anwachsen desselben auf 15.7—26.3 pCt. scheint für Harn von Fieberkranken charakteristisch zu sein. Das Verhältniss von Harnstoff zu Harnsäure ist

im Harn Erwachsener bei gemischter Kost 100 : 2.8 (mit geringen Schwankungen);

im Harn von Säuglingen 100 : 5.1;

im Harn Gichtkranker bei willkürlicher Lebensweise 100 : 3.3;

im Harn Gichtkranker bei Enthaltung von Alkohol und Genuss von Natronwasser 100 : 2.6.

Der Urin im Fieber, der Urin, der im Zustande starker Verdauung gebildet wird und der Urin Gesunder bei wenig Eiweiss, viel Fett und Kohlenhydrate enthaltender Nahrung zeigen ein gleiches und hohes Verhältniss von Harnsäure zu Harnstoff.

Krüger.

Kieselsäure als Nährboden für Organismen, von W. Kühne (*Zeitschr. für Biol.* 27, 172—179). Die Kieselsäurelösung wurde durch Eingiessen von 3 Vol. käuflichen Wasserglases von 1.08 spec. Gewicht in 1 Vol. Säure (1 Vol. Salzsäure von 1.17 und 1 Vol. Wasser) hergestellt, dann durch 4 tägige Dialyse in Schläuchen gegen fließendes Wasser und 8 tägige Dialyse in täglich erneuertem, destillirten Wasser fast vollständig von Chlornatrium befreit, endlich durch Eindampfen in Platinschalen über offenem Feuer bis zu einem Gehalte von 3.4 pCt. Kieselsäure concentrirt. Zur Verwendung dieser Kieselsäurelösung für Nährböden werden 4 ccm derselben und 1—0.5 ccm einer Lösung von Liebig's Fleischextract für sich sterilisirt und die Mischung noch einmal kurze Zeit aufgeköcht. Die Kieselsäure kann auch durch