

dampft dann, wobei es sich entzündet und mit stark russender Flamme brennt. Erhitzen im Reagenrohr kann leichte Verpuffung veranlassen. Kräftige Explosionswirkungen werden aber erzielt, wenn das Präparat, in einer Zinkblechbüchse eingeschlossen, durch eine Zündschnur mit detonirendem Knallquecksilber in Verbindung steht; es schliesst sich hier den gebräuchlichen Sprengstoffen in seiner Wirkung an und übertrifft das Hexanitrodiphenylamin, Tetranitronaphtalin und Trinitro-*m*-Kresol. Die Art der Zersetzung, bei welcher ein leichter Rauch entsteht, ist nicht näher studirt worden; wahrscheinlich findet dabei die Abscheidung von Kohle statt, da es für die vollständige Verbrennung an Sauerstoff fehlt. Die Brisanz des Körpers wird durch Zusatz von Ammoniumnitrat zwar gemässigt, immerhin hat ein solches Gemisch aber bemerkenswerthe Eigenschaften als Sprengmaterial, und es gewährt, wie es scheint, dem Securit (dessen Grundlage Dinitrobenzol ist) gegenüber gewisse Vortheile.

Mylus.

Ueber ein dreifaches Salz der salpetrigen Säure, $\text{Pb Cu K}_2(\text{NO}_2)_6$ von van Lessen. (*Rec. trav. chim.* X, 13). Wenn man wässrige Lösungen von salpetersaurem Kupfer und essigsäurem Blei mit einem Ueberschuss von Kaliumnitrit mischt und Essigsäure zufügt, so entstehen kubische Krystalle, welche, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, schwarzgrün und glänzend sind. Durch Lösen in Wasser erleiden diese Krystalle, welche den Analysen zufolge die Zusammensetzung $\text{Pb Cu K}_2(\text{NO}_2)_6$ besitzen, anscheinend eine Zersetzung.

Freund.

Organische Chemie.

Ueber Dibenzylketon, von S. Young (*Chem. Soc.* 1891, I, 621—626). Das Dibenzylketon wurde nach dem Vorgang von Popow (*diese Berichte* VI, 560) durch trockne Destillation von phenylessigsaurem Kalk hergestellt. Mit Hülfe eines zweckmässig construirten, das Hindurchleiten eines Stroms von Kohlensäure gestattenden Apparates wurde eine Ausbeute von 77 pCt. erreicht. Dibenzylketon siedet bei 330.55° corr. und schmilzt bei 33.9° .

Schotten.

Ueber die Dampfspannung des Dibenzylketons, von S. Young (*Chem. Soc.* 1891, I, 626—629). Das Dibenzylketon eignet sich für die Herstellung constanter Temperaturen zwischen 280 und 330° . Im Vorliegenden hat der Verfasser die Dampfspannung des Dibenzylketons

für die Temperaturen von 230—330° bestimmt und den gefundenen Zahlen die nach der Biot'schen Formel berechneten gegenübergestellt. Die beiden Reihen zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung.

Schotten.

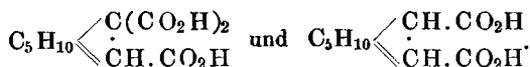
Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen, von A. G. Perkin (*Chem. Soc.* 1891, I, 634—648). Beim Eintragen von Anthracen in ein Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 2 Th. Nitrobenzol entsteht Anthrachinon, Nitrosoanthron und Nitrosonitroanthron (vergl. *diese Berichte* XIII, 1585 und XIV, 467). Das letztere geht bei der Behandlung mit einer warmen alkoholischen Lösung von Schwefelnatrium in Nitrosoanthron über. Trägt man fein gepulvertes Anthracen in ein Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure, 2 Th. Nitrobenzol und 3 Th. Alkohol ein, so erhält man Anthracenäthylnitrat, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH(OC_2H_5) \\ CH(NO_2) \end{array} \right\rangle C_6H_4$. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen, platten Nadeln; leicht löslich in Benzol und Chloroform, mässig leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure. Es schmilzt bei 160° und zersetzt sich, wenige Grade höher erhitzt, unter Bildung von nitrosen Dämpfen und von Anthrachinon. Diese Zersetzung findet in geringerem Grade auch schon bei 100° und beim Erhitzen mit Alkohol und mit Essigsäure statt. Auch Chromsäure und rauchende Salpetersäure verwandeln es in Anthrachinon. Heisse alkoholische Kalilauge verwandelt das Anthracenäthylnitrat in das bei 224 bis 225° schmelzende Pseudonitrosoanthron, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH) \\ \cdot \\ C(NO) \end{array} \right\rangle C_6H_4$.

Dieser in Alkalien lösliche Körper liefert ein in Alkalien unlösliches Acetyl pseudonitrosoanthron, Schmp. 153—154°. Erhitzt man das Anthracenäthylnitrat mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so destillirt Jodäthyl und in der Retorte bleibt Dihydroanthracen. Ersetzt man in der oben angegebenen Reaction den Aethylalkohol durch Methylalkohol, so erhält man das bei 183° schmelzende Anthracenmethylnitrat, welches unter der Einwirkung von Alkalien in demselben Sinne zerlegt wird, wie das Aethylderivat.

Schotten.

Untersuchungen über die Terpene. Ueber Camphen, von J. E. Marsh und J. A. Gardner (*Chem. Soc.* 1891, I, 648—655). Auf einen diesbezüglichen Einwand von Wallach (*Lieb. Ann.* 264, 6) erwidert der eine der Verfasser, dass bei der Herstellung des Camphens durch Erhitzen von Terpenhydrochlorid mit Kaliumacetat und Eisessig auf 250° (*diese Berichte* XXIV, Ref. 155) eine Zersetzung des Camphens in Folge des Erhitzens auf die genannte hohe Temperatur nicht beobachtet worden sei. Bei der Behandlung von Camphen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure haben die Verfasser entgegen einer Angabe von Riban die Bildung von Campher nicht beobachten können,

ebensowenig bei der Behandlung mit Salpetersäure. Beim Erwärmen von Camphen mit mässig verdünnter Salpetersäure entsteht die dreibasische Camphosäure (camphoic acid) $C_{10}H_{14}O_6$; sie krystallisirt aus Aether in farblosen Krystallen. Bei $184-185^{\circ}$ schmilzt sie unter Zersetzung. Fährt man mit dem Erhitzen fort, so destillirt unter Entweichen von Kohlensäure und Wasser bei etwa 300° Pyrocamphosäureanhydrid, $C_9H_{12}O_3$, Schmp. $178-179^{\circ}$. Heisse Lauge verwandelt das Anhydrid in die bei 209° schmelzende Pyrocamphosäure, eine zweibasische Säure. Der Campho- und Pyrocamphosäure geben die Verfasser die Constitutionsformeln:



Mit dem Pyrocamphosäureanhydrid destillirt die in Alkohol leichter lösliche oder auch durch Soda von jenem trennbare Isopyrocamphosäure, welche gegen 160° schmilzt und bei weiterem Erhitzen grösstentheils unzersetzt destillirt. Wenn man Camphen mit Phosphorpentachlorid unter Anwendung von Phosphortrichlorid oder -oxychlorid als Verdünnungsmittel am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt, so erhält man eine unter 13 mm Druck bei etwa 170° siedende und in der Kälte erstarrende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}PCl_3$, die bei der Behandlung mit heisser Natronlauge in die einbasische Säure $C_{10}H_{14}ClPO_2H_2$ übergeht. Die Säure wurde indess aus der wässrigen Lösung nicht isolirt.

Schotten.

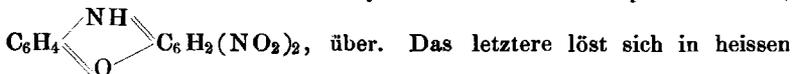
Untersuchungen in der Triazinreihe, von R. Meldola und M. Forster (*Chem. Soc.* 1891, I, 678—713). Das Diphenylnaphtotriazin, für welches die Verfasser, wie früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 501), die Formel $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup N.N.C_6H_5 \\ \diagdown N.CH.C_6H_5 \end{array}$ in Anspruch nehmen,

wird unter der Einwirkung von Brom und von Salpetersäure in einheitliche Producte nicht übergeführt; substituirte Diphenylnaphtotriazine wurden daher auf synthetischem Wege hergestellt. Az-*o*-Nitrophenyl-ald-Phenylnaphtotriazin entsteht beim Erhitzen von *o*-Nitrobenzolazo- β -naphtylamin (*diese Berichte* XXIV, Ref. 765) mit Eisessig und Benzaldehyd und zwar, wie es scheint, in zwei physikalisch oder stereochemisch isomeren Formen. In analoger Weise wurde die *m*- und die *p*-Verbindung hergestellt; erstere tritt ebenfalls in zwei Formen auf. Die Nitrotriazine sind basische Substanzen; ihre Chlorhydrate fallen nach dem Auflösen der Basen in heissem, salzsäurehaltigem Alkohol beim Erkalten in Krystallen aus. Verfasser beschreiben ferner die analog zusammengesetzte *p*-Sulfosäure, das Az-*p*-Chlor- und Az-*p*-Bromphenyl-ald-Phenylnaphtotriazin, das Az-*m*-Nitrophenyl-ald-*m*-Nitrophenylnaphtotriazin und die ana-

loge Diparaverbindung, das Az-*p*-Nitrophenyl-ald-Methylnaphtotriazin, das Az-*o*-Methoxyphenyl-ald-phenylnaphtotriazin, das Az- β -Naphtyl-ald-phenylnaphtotriazin, das Az-Phenyl-ald-*p*-nitrophenylnaphtotriazin und das Az-Phenyl-ald-*m*-nitrophenylnaphtotriazin. Die oben zuerst genannten drei Az-Nitrophenyl-ald-phenylnaphtotriazine liefern bei der Reduction mit Zink und alkoholischer Salzsäure Benzenyl- α - β -naphtylendiamin (*Lieb. Ann.* 263, 313); bei der Reduction der *m*-Nitroverbindung entstehen ausserdem das Amidotriazin, $C_{23}H_{16}N_3 \cdot NH_2$, und das Azoxytriazin $(C_{23}H_{16}N_3N)_2O$. Die theoretischen Erörterungen über den Verlauf des Reductionsprocesses mögen im Original nachgelesen werden.

Schotten.

Ueber die **Einwirkung des Pikrylchlorids auf Amine** in Gegenwart von Alkali, von G. S. Turpin (*Chem. Soc.* 1891, I, 714—725). Pikrylchlorid wirkt je nach dem Charakter desamins in verschiedener Weise ein, wenn es mit einer alkoholischen Lösung desamins oder dessen Chlorhydrats in Gegenwart von Alkali zusammengebracht wird. Stark basische Amine liefern mit fast quantitativer Ausbeute und schon in der Kälte das betreffende Pikrylamin, während z. B. Methylanilin und Diphenylamin nur in der Wärme und in Gegenwart von Natriumacetat eine geringe Menge der Pikrylverbindung liefern, in der Hauptsache aber in die pikrinsauren Salze übergeführt werden. Auf dem bezeichneten Wege hat der Verfasser dargestellt: Pikrylamid, Pikrylanilin, Pikroseptecylamin, Schmp. 86°; Pikryl- α -naphtylamin, Schmp. 197°; Pikrylpiperidin, Schmelzpunkt 106°; Pikrylmethylanilin, Schmp. 108°; Pikryldiphenylamin, Schmp. 62°; Pikrylsulfanilsaures Natron, mit $2\frac{1}{2}$ Mol. aq. krystallisirend. Pikryl-*p*-amidophenol, Schmp. 174°, und dessen Acetyl-, Benzoyl- und Methyläther. Pikryl-*o*-amidophenol, Schmp. 175°, konnte nur durch Digestion von Pikrylchlorid mit einer Benzollösung von *o*-Amidophenol hergestellt werden; denn unter der Einwirkung von Alkalien geht es in das in dunkelpurpurrothen, bei 213° schmelzenden Nadeln krystallisirende Dinitrophenazoxin,



ätzenden Alkalien und in alkoholischem Ammoniak mit tiefblauer Farbe, fällt aber beim Erkalten unverändert wieder aus; in Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Der Imidwasserstoff lässt sich durch Acetyl nicht ersetzen. Die weitere Untersuchung dieses Körpers, dessen Bildung analog den von V. Meyer (*diese Berichte* XXII, 319) und von Lellmann und Schmidt (*diese Berichte* XX, 3154) beobachteten Reactionen erfolgt, wird in Aussicht gestellt.

Schotten.

Untersuchungen über die Terpene. II. Ueber Terpentin, von J. E. Marsh und J. A. Gardner (*Chem. Soc.* 1891, I, 725—730). Australen sowohl als Terebenten erfahren beim Aufbewahren nach einer Destillation eine geringe Steigerung des Rotationsvermögens. Das Rotationsvermögen ist bei den höher siedenden Fractionen geringer als bei den zuerst übergehenden Antheilen. Salzsäure verringert die Dextrorotation des Australens und steigert die Lävoration des Terebentens. Verfasser bestreiten die Richtigkeit der Auffassung des flüssigen Terpentinhydrochlorids als eines Gemisches des starren mit Dipentendihydrochlorid seitens Wallach, weil sie nie die verlangte Menge Salzsäure gefunden haben und weil das flüssige Hydrochlorid des Terebentens stärker nach links dreht, als dieses selbst, während das Hydrochlorid des Australens schwächer nach rechts dreht als das Australen selbst. Dipenten haben die Verfasser nur nach Behandlung des Australens, nicht des Terebentens mit Chlorwasserstoff gefunden. Australen liefert das krystallisirte Hydrochlorid viel leichter, wenn es frisch destillirt und wenn es erwärmt wird, als nach Verlauf einer gewissen Zeit und in der Kälte. Wird das krystallisirte Terpentinhydrochlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 250° erhitzt, so geht es in das isomere Camphenhydrochlorid über. Schotten.

Ueber Diphenylisobornsteinsäure und β -Diphenylpropionsäure, von G. G. Henderson (*Chem. Soc.* 1891, I, 731—736). Wenn Natriummalonsäureester mit einer Lösung von Bromodiphenylmethan in Benzol am Rückflusskühler erwärmt wird, so bildet sich neben Bromnatrium Diphenylisobornsteinsäureester, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 54°. Die durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge hergestellte Diphenylisobornsteinsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen, Schmp. 173°, leicht löslich in Alkohol und ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Mit Metalloxyden bildet sie gut krystallisirte Salze. Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Säure in Kohlensäure und β -Diphenylpropionsäure. Die letztere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, in Wasser wenig löslichen Nadeln, Schmp. 151°. Auch ihre Salze und der Aethylester, Schmp. 63°, sind im krystallisirten Zustand gewonnen worden. Schotten.

Darstellung und Eigenschaften des Fumarsäuremonoäthylesters und des Maleinsäuremonoäthylesters, von J. Shields (*Chem. Soc.* 1891, I, 736—743). Wenn man 1 Aequivalent alkoholische Kalilauge allmählich unter Umschütteln in eine alkoholische Lösung von Diäthylfumarsäureester einträgt, so bildet sich neben wenig fumar-saurem Kali der Fumarsäuremonoäthylester. Er krystallisirt aus heissem Wasser in rechteckigen Platten, Schmp. 70°. In einer Lösung von Chloroform nimmt er zwei Atome Brom auf und geht

in den bei 68° schmelzenden Dibrombernsteinsäuremonoäthylester über. Der saure Maleinsäureester lässt sich in derselben Weise herstellen, wie der saure Fumarsäureester; indess empfiehlt es sich mehr, Maleinsäureanhydrid mit überschüssigem Alkohol kurze Zeit zu erwärmen und die Lösung durch Eintragen von trockenem Kaliumcarbonat zu neutralisiren. Der aus dem umkrystallisirten Kaliumsalz abgeschiedene saure Ester ist in Wasser sehr leicht löslich und wurde nicht im krystallisirten Zustand erhalten. Bei der Behandlung mit Brom liefert er, indem ein Theil in den isomeren Fumarsäureester übergeht, eine geringe Menge des oben genannten sauren Dibrombernsteinsäureesters. Ob der als Hauptproduct entstehende Syrup der saure Isodibrombernsteinsäureester ist, bleibt vorläufig unentschieden. (Vergl. auch *diese Berichte* XV, 1844.) Schotten.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf die Aethylester organischer Säuren, von S. Ruhemann (*Chem. Soc.* 1891, I, 743 bis 749). Die Leichtigkeit, mit welcher Aconitsäureester unter der Einwirkung des Ammoniaks in ein Pyridinderivat, das Citrazinamid, übergeführt wird (*diese Berichte* XXIII, 831), hat die Verfasser veranlasst, die Ester von der Aconitsäure analog zusammengesetzten Säuren derselben Behandlung zu unterwerfen. Nach der Behandlung von Glutaconsäureester (*Ann. Chem.* 222, 249) mit Ammoniak konnten die Verfasser das erwartete $\alpha\alpha'$ -Dihydroxypyridin nicht isoliren. Der Aethylester der Dicarboxyglutaconsäure wird unter der Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak nur zu einem kleinen Theil in das in farblosen Nadeln krystallisirende Dihydroxydinicotinamid, $C_5HN(OH)_2(CONH_2)_2$, übergeführt; in der Hauptsache aber wird er unter Bildung von Alkohol, Malonamid und Amidoäthylendicarbonsäureester, $H_2N.C=C(CO_2C_2H_5)_2$, gespalten. Letzterer krystallisirt aus Wasser, in welchem er sich leicht löst, in farblosen Prismen, Schmp. 66° . Derselbe Ester entsteht neben Benzylmalonamid bei der Behandlung von Benzyldicarboxyglutaconsäureester mit Ammoniak. Durch Verseifen des Amidoäthylendicarbonsäureesters mit Barytwasser wurde ein Barymsalz von der Formel $C_4H_2O_3Ba$ erhalten. Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Schleimsäure; V. Muconsäure, von S. Ruhemann und S. F. Dufton (*Chem. Soc.* 1891, I, 750 bis 755). Muconsäureester nimmt in einer Chloroformlösung leicht zwei Atome Brom auf und wird zu Dibromhydromuconsäureester, Schmp. 84° . Dieser wird von alkoholischer Kalilauge in das bei 254° schmelzende Lacton der Bromhydroxyhydromuconsäure übergeführt. Behandelt man den Muconsäureester in Chloroformlösung mit Brom im Sonnenlicht, so bildet sich Tetrabromadipinsäureester, Schmp. 70° . — Schleimsäure, ihrer Constitution nach eine Tetra-

hydroxyadipinsäure, hat sich durch Ueberführen in die Salze des Chinins, Cinchonins und Strychnins in zwei optisch active Componenten nicht zerlegen lassen. Die von Malaguti als Paraschleimsäure angesprochene, durch Eindampfen von Schleimsäure mit Wasser erhaltene Säure ist nach Ansicht der Autoren ein Lacton der Schleimsäure. (Vergl. auch E. Fischer, *diese Berichte* XXIV, 2136.)

Schotten.

Ueber Orthochinolinhydrazin von S. F. Dufton (*Chem. Soc.* 1891, I, 756—759). Das Orthochinolinhydrazin wurde aus *o*-Amidochinolin durch Diazotiren und Reduciren mit Zinnchlorür hergestellt. Es bildet ein schwer lösliches Doppelsalz mit Zinnchlorür und ein leicht lösliches, in starken gelben Prismen krystallisirendes Chlorhydrat $C_9H_9N_3 \cdot 2HCl$. Aus der Lösung des Chlorhydrats wird die freie Base durch Natriumacetat in Form feiner, gelber, bei 64° schmelzender Nadeln ausgeschieden. Mit Kaliumcyanat setzt sich das Chlorhydrat unter Bildung von *o*-Chinolinsemicarbazid, Schmp. 235° ; mit Brenztraubensäure unter Bildung des Hydrazons, Schmp. 174° , um. Das Hydrazon geht beim Kochen mit Salzsäure in *o*-Chinindol- α -carbonsäure, Schmp. 286° , über.

Schotten.

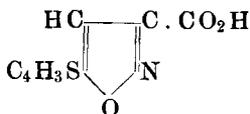
Ueber die Anwendung des Natriumhypophosphits zur Umwandlung der Diazoverbindungen bei der Sandmeyer'schen Reaction, von A. Angeli (*Gazz. chim.* XXI, 2, 258—262). A. Cavazzi hat gefunden (*diese Berichte* XIX, Ref. 528), dass unterphosphorige Säure Kupferchlorid zu Kupferchlorür reducirt. Verfasser knüpft daran an und schlägt vor, statt der von Sandmeyer angewandten Lösungen der Kupferhalogenüre oder statt des von Gattermann empfohlenen Kupferstaubes Lösungen von Kupfersulfat anzuwenden, welche, mit einer genügenden Menge der betreffenden Halogenwasserstoffsäure und von Natriumhypophosphit versetzt, die Stelle der Lösungen der Kupferhalogenüre zweckmässig vertreten können. Versuche, bei welchen die genannte Methode zur Darstellung von Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrobenzol aus Anilin angewandt wurde, ergaben, dass sich auf diese Weise sehr bequem und mit recht guten Ausbeuten arbeiten lässt.

Foerster.

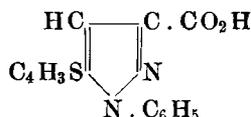
Ueber einige Derivate des Acetothiënonoxalesters, von S. Salvatori (*Gazz. chim.* XXI, 2, 268—294). Die von Angeli vor urzem beschriebene Acetothiënonoxalsäure (*diese Berichte* XXIV, Ref. 627) kann einfacher als durch Verseifen des Acetothiënonoxalesters durch directe Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acetothiënon und Oxalessigester erhalten werden. Die Darstellungsweise entspricht ganz dem Verfahren, nach welchem E. Brömme und L. Claisen (*diese Berichte* XXI, 1132) die Acetothiënonoxalsäure gewonnen haben. Das Kupfersalz der Säure ist in warmem Alkohol ziemlich löslich

und wird aus dieser Lösung durch Wasser im Zustande der Reinheit abgeschieden. Setzt man concentrirtes Ammoniak zur alkoholischen Lösung des Acetothiënonoxalesters oder fügt man die ätherische Lösung des Esters zu alkoholischem Ammoniak, so erhält man kleine Krystalle einer in Alkohol, Benzol und Essigäther löslichen, in Wasser, Aether und Ligroïn unlöslichen, wenig beständigen Verbindung vom Schmp. 125°. Dieselbe ist nach der Gleichung $C_{10}H_{10}SO_4 + 2NH_3 = C_{10}H_{16}N_2SO_4$ entstanden und ist vermuthlich vom Typus der Aldehydammoniake. Salpetrige Säure wirkt auf Acetothiënonoxalester nicht in der Weise ein, dass eine Isonitrosoverbindung entsteht; es findet vielmehr unter ihrem Einfluss eine Abspaltung von α -Thiophensäure statt. — Phenylhydrazin reagirt in der Wärme mit Acetothiënonoxalester in der für β -Ketonsäuren eigenthümlichen Weise unter Bildung eines Pyrazolderivates, des Thiënylpyrazolcarbonsäureäthers $C_{16}H_{14}SN_2O_2$; derselbe krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Prismen ($a : b : c = 1.1770 : 1 : 0.7162$; $\beta = 64^\circ 10'$), welche ausser in Wasser und Ligroïn in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 81° schmelzen. Durch Verseifen geht der Aether leicht in Thiënylphenylpyrazolcarbonsäure über, welche aus Alkohol im triklinen System krystallisirt. Sie giebt mit Lösungen von Ag, Cu, Hg, Zn, Pb, Ba und Fe Niederschläge, welche zum Theil in Ammoniak löslich sind, das Silbersalz ist eine weisse, käsige Fällung. Die Säure schmilzt bei 195° ; einige Grade höher zersetzt sie sich, indem Kohlensäure entweicht und bei höherer Temperatur, über 300° , ein gelbes Oel übergeht, welches in der Vorlage erstarrt. Aus Spiritus krystallisirt dieser Körper, in welchem Thiënylphenylpyrazol vorliegt, in Nadeln vom Schmp. 54° ; er ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther sehr leicht, in Ligroïn und Wasser nur wenig löslich und giebt die Knorr'sche Pyrazolreaction. Als tertiäre Base giebt die Verbindung ein aus Wasser in farblosen Prismen vom Schmp. 173° — 174° krystallisirendes Jodäthylat; aus der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure fällt Platinchlorid ein flockiges Platinsalz. — Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetothiënonoxalester hat Angeli (*diese Berichte* XXIV, 233) schon studirt und ist dabei zum Thiënylisoxazolcarbonsäureäther $C_{10}H_9NO_3S$ gelangt. Durch Verseifen geht der letztere leicht in Thiënylisoxazolcarbonsäure über, welche nur in Ligroïn schwer löslich ist und auch in Wasser sich reichlich beim Erwärmen auflöst; sie schmilzt bei 177° , die Lösung ihres Ammoniumsalzes fällt die Lösungen von Ag, Cu, Pb, Hg, Ba, Fe, nicht aber die von Zn und Mg. Lässt man eine alkalische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat auf eine schwach alkalische Lösung von Acetothiënonoxalsäure an einem kühlen Orte 5—6 Stunden einwirken und bemisst die Concentration der Flüssigkeit so, dass 1 g Säure in

30—40 ccm der Flüssigkeit gelöst ist, so erhält man nach vorsichtigem Ansäuern der Lösung nach einiger Zeit Krystalle des Oxims der Acetothiënonoxalsäure, welche man reinigt, indem man sie in Aether löst, den Aether verdunsten lässt und die zuerst anschliessenden prismatischen Krystalle von der Mutterlauge trennt. Dieselben schmelzen bei 110—112° und gehen sehr leicht, schon in vacuo oder beim Erwärmen, selbst mit Lösungsmitteln, in die oben beschriebene Isoxazolverbindung über; dieselbe erhält man auch, wenn man mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid zu einem Acetylderivate des Oxims zu gelangen sucht. Der Körper erhält 1 Mol. chemisch gebundenes Wasser, indem eine CO-Gruppe in $-\text{C}(\text{OH})_2-$ übergegangen ist. Erhitzt man Thiënylisoxazolcarbonsäure, welche ja durch Erwärmen des Oxims entsteht, — am besten nur kleine Mengen, 0.02—0.03 g auf einmal, — so entweichen unter schwacher Verpuffung Kohlensäure und weisse Dämpfe. Die letzteren schlagen sich an den Gefässwandungen nieder und werden nebst dem Rückstande mit verdünnter Sodalösung aufgenommen. Salzsäure fällt diese Lösung; durch Umkrystallisiren des Niederschlages aus Wasser und Spiritus erhält man Schüppchen vom Schmp. 137° und der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{SON}$. Die Eigenschaften der Verbindung sprechen dafür, dass in ihr Cyanacetothiënon $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ vorliegt. Zur Gewissheit wird dies, wenn man das Verhalten der Acetothiënonoxalsäure mit demjenigen der Acetophenonoxalsäure vergleicht. Auch von dieser gelingt es, ein Oxim zu erhalten, wenn man die alkalische Lösung der Säure mit Hydroxylamin 3 Stunden digerirt; es krystallisirt aus Aether in Prismen vom Schmp. 98°—100° und geht noch leichter als das vorige Oxim in die entsprechende Isoxazolverbindung über. Es enthält gleich jenem Oxim 1 Mol. chemisch gebundenes Wasser. Durch Erhitzen der aus dem Oxim entstehenden Phenylisoxazolcarbonsäure erhält man ganz ähnlich wie bei der oben für die Thiënylisoxazolcarbonsäure beschriebenen Reaction einen Körper, welcher sich als identisch erweist mit dem von Haller und von Claisen und Stock (*diese Berichte* XXIV, 130) beschriebenen Cyanacetophenon. Aus diesem Befunde lässt sich mit einiger Sicherheit schliessen, dass in der That bei obiger Reaction Cyanacetothiënon vorlag. Daraus ergibt sich für das Oxim der Acetothiënonoxalsäure die Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und für die Thiënylisoxazolcarbonsäure die Constitution:



Eine analoge Formel:



kommt offenbar der Phenylthiënylpyrazolcarbonsäure zu. Es ist bemerkenswerth, dass die Oxime der Acetothiënon- und Acetophenonoxal-

säure, welche ihrer Constitution nach offenbar der Fettreihe angehören, sehr leicht in Isoxazolverbindungen, sehr schwer aber in die betreffenden Nitrile übergehen, ein Verhalten, welches dem bisher an den Oximen der Fettreihe beobachteten zuwiderläuft. Man wird daher den beschriebenen Oximen die α -Configuration zuertheilen müssen.

Foerster.

Ueber die Constitution des Fraxins und des Fraxetins, von Körner und Biginelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891. II Sem. 107—109). Das Fraxetin, $C_{10}H_8O_5$, welches aus Alkohol krystallisirt den Schmp. 227° besitzt, unterscheidet sich von Aeskuletin, mit dem es theilweise gleichzeitig in der Natur vorkommt, durch den Mehrgehalt einer Methoxygruppe. Dieselbe lässt sich auch nach der Zeisel'schen Methode im Fraxetin nachweisen. Dass in demselben, wie zu vermuthen ist, ein Aeskuletinderivat, also ein Dioxycumarin, vorliegt, erweist sich, wenn man das Fraxetin mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung methylirt, wie es Will für das Aeskuletin gethan hat. Das Dimethylfraxetin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden, etwas gelblichen Tafeln vom Schmp. 103° — 104° . Dieselben sind trimetrisch: $a:b:c = 0.7045:1:0.4096$. Mit Jodmethyl und Kali im Rohr erwärmt, geht die Verbindung in Tetramethoxyzimmtsäuremethyläther über. Derselbe lässt sich im Rohr bei 100° verseifen und giebt eine in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in Wasser schwer lösliche Säure, deren Baryumsalz in Wasser sehr löslich ist. Diese Verbindungen sollen weiter studirt werden, und alsdann soll die Synthese des Fraxetins in Angriff genommen werden.

Foerster.

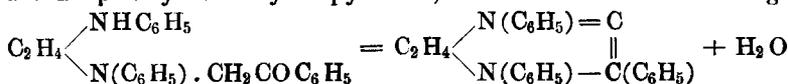
Einwirkung der Wärme auf das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols und auf die Chloroplatinate der Pyrrodiazolone und der Pyrrodiazole, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891. II Sem. 157—166). Das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols krystallisirt aus Salzsäure in dicken, orangerothern Platten mit 2 Mol. H_2O , aus Salzsäure aber, welche freies Platinchlorid enthält, in orange gelben, spitzwinkeligen Prismen mit 3 Mol. H_2O . Beim Erhitzen verhält es sich genau so, wie es Balbiano für eine Reihe von Chloroplatinaten anderer Pyrazolbasen beschrieben hat (*diese Berichte* XXIV, Ref. 907). Aehnlich den letzteren verhält sich auch das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazolons. Dasselbe erhält man, wenn man die Base mit Platinchlorid zusammen in wenig warmer rauchender Salzsäure löst; beim Erkalten krystallisiren dicke Prismen, welche 4 Mol. H_2O enthalten und durch Wasser dissociirt werden. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser und bei 160° 4 Mol. Salzsäure. Der zur Bildung von zweien derselben nöthige Wasserstoff, welcher aus dem Molekül der Base genommen werden muss, kann nur der Imidowasserstoff des

Phenylmethylpyrrodiazolons sein, da andere Wasserstoffatome im Kern nicht vorhanden sind. Man muss also in diesem Falle annehmen, dass bei der Entstehung der Verbindung $(C_9H_8ON_3)_2PtCl_2$ das Platin in die Imidogruppe der Base eingreift, da es ausgeschlossen sein dürfte, dass dieser Eingriff in der Methyl- oder der Phenylgruppe erfolgt. Interessante Aufschlüsse über den Mechanismus der in Rede stehenden Reaction sind von dem vom Verfasser in Aussicht genommenen Studium des im Kern vollkommen substituirten 1-Phenyl-2, 3-dimethylpyrrodiazolons zu erwarten. Die Chloroplatinate der Pyrrodiazole nähern sich in ihrem Verhalten den Chloroplatinaten der Pyridinreihe; durch längere oder kürzere Einwirkung des Wassers gehen die Salze $R_2H_2PtCl_6$, theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig beim Kochen, in Verbindungen vom Typus R_2PtCl_4 über, welche gelbe Pulver bilden. Beim Erhitzen auf 150^0 — 200^0 reagiren aber die Chloroplatinate der Pyrrodiazole wie die der Pyrazole, indem sie ausser ihrem Krystallwasser 4 Mol. Salzsäure verlieren. Von den untersuchten Basen enthält das 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazol nur ein freies Wasserstoffatom im Kern und zwar am Kohlenstoff; das Platin müsste also in diesem Falle hier eingegriffen haben. Die Chloroplatinate der untersuchten Pyrrodiazole, des 1-Phenyl-3-methyl- und des 1-Phenylpyrrodiazols krystallisiren aus concentrirter Salzsäure mit 2 Mol. H_2O , aus salzsaurer Platinchloridlösung aber mit 3 Mol. H_2O . In Bezug auf die Bestimmung des Chlors in den vorbeschriebenen Verbindungen wird darauf hingewiesen, dass bei so stickstoffreichen Körpern, wie sie es sind, auch beim Schmelzen mit Soda nicht unerhebliche Mengen von Cyanalkali entstehen. Man vermeidet dies, wenn man die Substanz mit 10 Theilen Soda und 1 Theil Salpeter mischt und mit doppeltem Platintiegel arbeitet. Die Mischung bringt man in den inneren Tiegel und füllt den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit Soda aus. Die Analyse gelingt zur Zufriedenheit.

Foerster.

Ueber das Triphenyltetrahydroprazin, von L. Garzini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendct.* 1891, II. Sem., 213—218). Wird ein Molekül Aethylendiphenyldiamin mit zwei Molekülen Bromacetophenon und der zur Bindung der bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoffsäure nöthigen Menge von wasserfreiem Natriumacetat oder -carbonat gut vermischt und die Mischung im Oelbade allmählich bis auf 100^0 erwärmt, so findet Reaction statt, und es hinterbleibt, wenn das Bromnatrium durch Wasser und die unveränderten Ausgangsmaterialien durch Alkohol entfernt sind, ein in Aether löslicher und ein darin unlöslicher Körper. In letzterem liegt Diphenacyläthylen-diphenyldiamin, $C_2H_4[N.(C_6H_5)(CH_2CO C_6H_5)]_2$, vor. Dasselbe krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in gelben, prismatischen Nadeln vom Schmp. 170 — 172.5^0 , welche in Alkohol

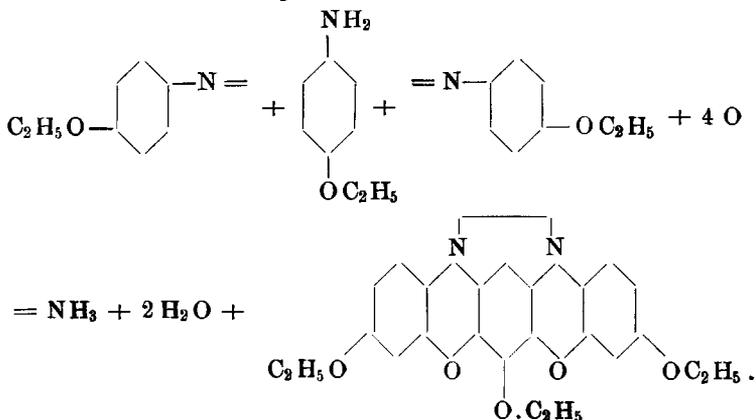
und Aether unlöslich, in Benzol und Chloroform leichter löslich und besonders leicht, und zwar mit grüner Farbe, in Essigsäure löslich sind. Der in Aether lösliche Theil des Reactionsproductes besteht aus Triphenyltetrahydropyrazin, welches nach der Gleichung:



entstanden ist. Der Körper wird aus einem Gemisch von 9 Theilen Alkohol und 1 Theil Benzol umkrystallisirt und bildet im Zustande der Reinheit glänzend weisse, irisirende Schüppchen vom Schmp 130—131°. Aus Aether krystallisirt er in grossen Prismen mit blauem Oberflächenschimmer; in Benzol und Aether ist er leicht und zwar mit blauer Fluorescenz löslich. Concentrirte Säuren lösen den Körper auf, durch Wasserzusatz wird er wieder gefällt, Quecksilber-, Silber- und Goldlösungen werden durch die alkoholische Lösung der Base reducirt.

Foerster.

Ueber einige Oxydationsproducte des Paraphenetidins (*p*-Amidophenetols oder *p*-Amidophenoläthyläthers), von W. Kinzel (*Arch. d. Pharm.* 229, 329/355). Behandelt man *p*-Amidophenetol in schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd und zerlegt das stark eingedampfte Reactionsproduct mit Alkali, so scheidet sich ein braunes Pulver ab, welches in feinen Nadeln sublimirt und die Eigenschaften einer schwachen Farbbase besitzt. Mit concentrirten Säuren bildet der Körper violette oder blaue Salze, welche durch Wasser zersetzt werden. In Alkohol ist die Substanz schwer, in Wasser unlöslich; aus Essigsäure kann sie krystallisirt erhalten werden. Zur Erklärung der Bildung dieser Verbindung, welche die Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ besitzt, macht Verfasser die Annahme, dass zwei Moleküle des angewandten Amidophenetols bei der Oxydation ihren Amidwasserstoff verlieren und diese Reste im Entstehungsmoment durch ein drittes Molekül Amidophenetol verbunden werden:



Beim Kochen der Farbbase mit Phenylhydrazin werden zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, unter Bildung einer Leukoverbindung, die wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit nicht isolirt werden konnte. — Behandelt man das *p*-Amidophenetol mit Kaliumpermanganat, so entsteht als Hauptproduct das bekannte *p*-Azophenetol, welches in die Hydrazoverbindung, Schmp. 118—119°, übergeführt wurde. Das Azoxyphenetol, $(C_2H_5O)C_6H_4-N-N-C_6H_4(O C_2H_5)$, liess sich aus



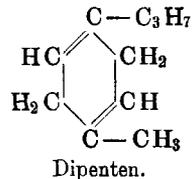
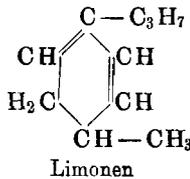
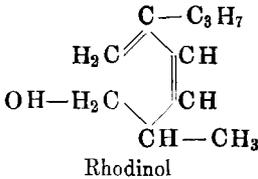
dem *p*-Nitrophenetol gewinnen. Dieselbe bildet hellgelbe Tafeln vom Schmp. 136.6°.

Freund.

Chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöles, von Ulrich Eckart (*Arch. d. Pharm.* 229, 355). Die Untersuchungen haben ergeben, dass das deutsche und türkische Rosenöl aus drei Theilen besteht, aus Aethylalkohol, dem Eläopten und dem Stearopten. Das natürliche Vorkommen von Aethylalkohol wurde bei einem von Schimmel & Co. gelieferten, garantirt reinen Oel festgestellt, zu dessen Gewinnung kein Alkohol in Anwendung gekommen war. Beim Erhitzen auf 100° destillirten etwa 5 pCt. des Oeles über; aus diesem Verlaufe liess sich der Aethylalkohol mit Leichtigkeit abscheiden. Die Trennung des Eläoptens vom Stearopten wurde in der Weise bewirkt, dass das Rohöl in der fünffachen Menge 75 procentigen Alkohols bei 70—80° gelöst und dann unter Umschütteln auf 0° abgekühlt wurde. Das Filtrat hinterliess dann beim Verdunsten ein fast vollständig stearoptenfreies Rosenöl. Wird dieses bei einem Druck von 12 mm destillirt, so geht der bei weitem grösste Theil zwischen 112—114° über. Dieser Antheil hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und ist wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, ein ungesättigter Alkohol, der den Namen Rhodinol erhalten hat. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe wurde durch mannichfache Reactionen erwiesen; Natrium löst sich in dem Rhodinol unter Wasserstoffentwicklung auf, während Chlorwasserstoff ein zersetzliches Chlorid von der Formel $C_{10}H_{17}Cl$, Jodwasserstoff ein Jodid, $C_{10}H_{17}J$, liefert. Auch ein Cyanid, $C_{10}H_{17}CN$, wurde in kleiner Menge erhalten. Der Rhodinoläther, $(C_{10}H_{17})_2O$, wurde durch Digestion von Rhodinol mit Phenylisocyanat gewonnen, wobei letzteres in Kohlensäure und Carbanilid übergeht. Der Rhodinolbenzoësäureester, $C_{10}H_{17}O(C_7H_5O)$, und der Essigsäureester, $C_{10}H_{17}O(C_2H_3O)$, sind zersetzliche Flüssigkeiten. Dass die Hydroxylgruppe im Rhodinol der Gruppe $\text{>CH}_2\text{OH}$ entstammt, geht aus dem Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure hervor, wobei ein Aldehyd, das Rhodinol, $C_{10}H_{16}O$, entsteht. Es ist eine Flüssigkeit von angenehmem, citronenartigem Geruch, welche mit Natriumbisulfid eine krystallisirende Verbindung liefert und auch mit Phenylhydrazin reagirt. Neben dem

Aldehyd entsteht durch weitergehende Oxydation die Rhodinolsäure, deren Silbersalz $C_{10}H_{15}O_2Ag$ zur Analyse gelangte. Ferner wurde durch Behandlung des Rhodinols mit Permanganat eine Verbindung erhalten, die die Eigenschaften eines mehrwerthigen Alkohols zeigt, und der die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_3$ zukommt. Ein saurer Körper von der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsteht beim Erhitzen des Rhodinols mit Wasserstoffsperoxyd. Durch Condensation mittelst Phosphorsäureanhydrids geht das Rhodinol in Dipenten über, welches durch Darstellung des Tetrabromids charakterisirt wurde. Aus diesen That- sachen zieht der Verfasser den Schluss, dass dem Rhodinol die Formel

$$CH_2 = \overset{C_3H_7}{\underset{|}{C}} - CH = CH - \overset{H}{\underset{|}{C}} - \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} - CH_2OH$$
 zuzuertheilen sei. Bei der Condensation entsteht zuerst Limonen, welches aber durch die Erwärmung sofort in Dipenten übergeht.



Dem isomeren Geraniol kommt nach Semmler's Untersuchungen

die Constitution $C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot CH = CH - \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2OH$ zu.
 Freund.

Beiträge zur Chemie des Blütenstaubes von *Pinus sylvestris* von Karl Kresling (*Arch. d. Pharm.* 229, 389—425). Der Blütenstaub von *Pinus sylvestris* enthält nach den Analysen des Verfassers 5.5 pCt. Aschenbestandtheile, wovon etwa 2.5 pCt. auf mechanisch beigemengten Sand und Thon entfallen. Durch Extraction mit Petroläther, Aether, Benzol oder Chloroform lassen sich über 10 pCt. an Fett in Lösung bringen. Durch Aufnehmen desselben in heissem Petroläther und Abkühlen der Lösung konnte eine Trennung des Fettes in eine schwerer lösliche, körnige weisse Masse vom Schmelzpunkt 68.5° und eine leichtlösliche, niedrig schmelzende Fettsubstanz bewerkstelligt werden. Die letztere ergab beim Verseifen einerseits Glycerin, andererseits Oel- und Palmitinsäure, während in der wachsartigen, weissen Masse Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, Cholesterin und Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, nachgewiesen wurde. Der mit Petroläther behandelte Blütenstaub wurde dann noch mit Aether extrahirt. Dabei geht noch etwas Fett in Lösung, welchem Lecithin beigemischt ist. Das Vorhandensein des letzteren wurde durch Isolirung seines Spaltungsproductes, des Cholins, constatirt. Bei der quantitativen Be-

stimmung ergaben sich folgende Zahlen: Glycerin 5.24 pCt., Alkohole 6.16 pCt., Oelsäure 67.95 pCt., feste Fettsäuren 19.9 pCt., flüchtige Fettsäuren nur Spuren, Lecithin 0.849 pCt. Ferner wurde festgestellt, dass der Pollen 12.75 pCt. Rohrzucker, 7.6 pCt. Amylum und 19.06 pCt. Cellulose enthält. Pflanzenschleim ist in dem Pollen nur wenig vorhanden. Von organischen Säuren wurde Weinsäure und Aepfelsäure isolirt. Der Stickstoffgehalt beträgt 2.54 pCt. Die Stickstoffsubstanzen bestehen aus Globulin, Nucleinen, Pepton, Albuminen, substituirten Ammoniaken und Ammoniak. Die durch Wasser gelösten und durch Tannin fällbaren Eiweissstoffe betragen 1.61 pCt. Durch nachherige Extraction mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge werden gelöst und durch Tannin gefällt 1.595 pCt. Eiweissstoffe. Nach diesen Extractionen enthält der Pollen noch 0.681 pCt. der ursprünglichen Substanz Stickstoff, während der Stickstoff der durch diese Lösungsmittel gelösten und durch Tannin nicht fällbaren Substanzen etwa die Hälfte des Gesamtstickstoffs, nämlich 1.34 pCt., beträgt. Von amidischen Körpern wurden isolirt: 0.015 pCt. Xanthin, 0.021 pCt. Guanin, 0.085 pCt. Hypoxanthin, ausserdem eine kleine Menge einer stickstoffreichen Verbindung, des Vernins.

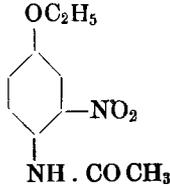
Freund.

Studien über die Fruchtschalen der *Garcinia Mangostana*, von Paul Robert Liechti (*Arch. d. Pharm.* 229, 426—439). Die Schalen wurden erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgezogen und die spirituöse Lösung eingedampft. Nachdem der Rückstand mit Wasser gewaschen ist, wird er in absolutem Alkohol wieder gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser von harzigen Stoffen, befreit. Bei weiterem Wasserzusatz krystallisirt dann das Mangostin in hellgelben, feinen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 173° beobachtet wurde. In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, ist er leicht, in Benzol schwer, in Petroläther nicht löslich. Die ausgeführte Analyse stimmt mit der von Schmid ermittelten Formel $C_{20}H_{22}O_5$ überein. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht ein dem Mangostin isomerer oder polymerer Körper, das Isomangostin. Es bildet ein ziegelrothes, amorphes Pulver, welches bei 127° zu schmelzen beginnt. — Aus dem Gummi-Gutti, welches aus *Garcinia Morella* gewonnen wird, ist schon früher die Gambogiasäure isolirt worden. Nach den Angaben von Schmid soll dieselbe bei der Oxydation mit Salpetersäure in Mangostin übergehen. Der Verfasser hat dies nicht bestätigt gefunden, ist aber bei der Einwirkung von Salpetersäure zu einem anderen amorphen Product gelangt, das sich, über 250° erhitzt, zersetzt.

Freund.

Zur Kenntniss des Phenacetins und über *m*-Aethoxyl-o-phenylendiamin von W. Autenrieth und O. Hinsberg (*Arch. d. Pharm.* 229, 456—467). Verfasser haben gefunden, dass sich das

Phenacetin von anderen Antipyreticis scharf durch sein Verhalten gegen 10—12procentige Salpetersäure unterscheidet, indem es dabei in eine Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 103° übergeht. Die Untersuchung hat ergeben, dass jene Substanz ein Mononitrophenacetin ist, dessen Nitrogruppe sich in Orthostellung zur Acetamido-Gruppe befindet, und welches mithin die Constitution

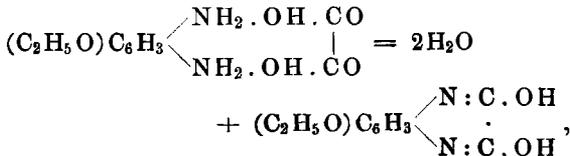


besitzt. Dasselbe lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, und ist auch in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Durch Abspaltung der Acetgruppe mittelst Alkali resultirt das *o*-Nitrophenetidid, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{O C}_2\text{H}_5 \text{ (4)} \\ \text{N O}_2 \text{ (2)} \\ \text{N H}_2 \text{ (1)} \end{array}$, welches aus Alkohol rothgefärbte, zolllange

Prismen vom Schmelzpunkt 113° bildet, in Wasser so gut wie nicht, in heissem Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Durch Reduction in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Zinkstaub entsteht

das *m*-Aethoxyl-*o*-Phenylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{O C}_2\text{H}_5 \text{ (4)} \\ \text{N H}_2 \text{ (2)} \\ \text{N H}_2 \text{ (1)} \end{array}$, welches bei

der Destillation zwischen 294—296° unzersetzt übergeht; es stellt eine weisse, aus Nadeln bestehende Krystallmasse vor und schmilzt bei 71—72°. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether und Chloroform. Von Salzen wurde das Sulfat $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{(NH}_2\text{)}_2 \end{array} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ und das schwer lösliche Oxalat $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{(NH}_2\text{)}_2 \end{array} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dargestellt. Durch Erhitzen des letzteren auf 150° entsteht ein Chinolinderivat



welches aus Alkohol gelbliche Nadeln bildet, die über 280° schmelzen und auch in Wasser löslich sind. Die Verbindung bildet ein krystallisirendes Natronsalz. Das Diacetylderivat des Diamins

$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{(NH} \cdot \text{CO CH}_3\text{)}_2 \end{array}$, schmilzt bei 189°, die Dibenzoylverbindung

bei 191—192°. Durch Behandlung des Diamins mit Benzolsulfchlorid und Natronlauge entsteht das *m*-Aethoxyldibenzolsulfon-

o-Phenylendiamin, $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup O C_2H_5 \\ \diagdown (NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2 \end{matrix}$, welches bei 139° bis

160° schmilzt. Beim Erhitzen dieses Körpers mit Jodäthyl und Alkali wird das *m*-Aethoxyldibenzolsulfondiäthyl-*o*-Phenylendiamin,

$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup O C_2H_5 \\ \diagdown (N \begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown SO_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix})_2 \end{matrix}$ gebildet. Es schmilzt bei 121°.

Freund.

Ueber einige Abkömmlinge des Tannins, von C. Böttlinger (*Arch. d. Pharm.* 229, 439—447). I. Verbindungen des Tannins mit Acetessigäther. Beim Erhitzen eines Gemisches von Tannin und Acetessigester mit Kaliumbisulfat lassen sich je nach der Versuchsdauer unter sonst gleichen Bedingungen zwei Verbindungen erhalten, der Ditannacetessigäther, $C_{20}H_{18}O_{11} + C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ und der Tannacetessigäther, $C_{20}H_{18}O_{11} + H_2O$. Wird die erstgenannte Verbindung, welche amorph ist, mit heissem Wasser behandelt, so scheiden sich aus der Lösung verfilzte Nadeln ab, welche ein Molekül Wasser weniger enthalten, als der Ditannacetessigäther. — II. Ueber Hydrotanninsäure und Isohydrotannsäure. Bei der Einwirkung von Glycerin auf ein inniges Gemisch von Tannin und Kaliumbisulfat werden unter gewissen Bedingungen Körper erzeugt, welche reducirte Derivate des Tannins oder der Gallussäure sind, mit ähnlichen Eigenschaften, wie die Hydroquercinsäure und die Hydroquergalsäure (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 394). Die beiden isolirten Producte, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_7$ besitzen, und die Namen Hydrotannsäure resp. Isohydrotannsäure empfangen haben, bilden amorphe Pulver.

Freund.

Indigogrün. Ein Farbstoff, mittelst Indigosulfosäure erhalten, von V. H. Soxhlet (*Chem. Zeitg.* XV, 913). Wird Indigo-carmin mit der vier- bis fünffachen Menge Ammoniak von 20° Bé. übergossen, in verschlossenen Flaschen 8—10 Tage lang stehen gelassen, so erhält man eine grüne Lösung. Durch Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure und Aussalzen wird eine Paste gefällt, welche in warmem Wasser leicht löslich ist und licht- und waschecht anfärbt.

Freund.

Ueber Condensation von Meldola's Blau mit Aminen der Benzol- und Methanreihe, von Ch. Schlarb (*Chem. Zeitg.* XV, 1281—83 und 1317). Das bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf β -Naphтол entstehende Dimethylphenylammonium- β -naphthoxazinchlorid lässt sich mit Aminen zu Farbstoffen condensiren, für welche der Verfasser im Anschluss an die Arbeiten von Nietzki und Witt Formeln aufzustellen sucht.

Freund.

Die Constitution des Benzochinons, von J. U. Nef (*Americ. Chem. J.* 13, 422). Weitere Belege für Fittig's Chinonformel werden durch Discussion des Verhaltens der Halogensubstitutionsproducte beigebracht (siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 691). Schertel.

Einwirkung des Benzylchlorides auf Ortho- und Paratoluidin, von Ch. Rabaut (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 137—140; vergl. *diese Ber.* XXIV, Ref. 567). Das dem Benzylxyloidin isomere Methylbenzylorthotoluidin, $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ C \\ H_3 \\ N \end{matrix} \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wird durch Erhitzen gleicher Moleküle Jodmethyl und Benzylorthotoluidin erhalten. Das im Vacuum destillirte Product ist flüssig und ohne basische Eigenschaften. — Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird Benzylorthotoluidin in eine Sulfonsäure übergeführt. — Benzylparatoluidin, durch Erhitzen von 2 Mol. *p*-Toluidin mit 1 Mol. Benzylchlorid auf 160° in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhalten, ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 0° noch flüssig ist. Benzyläthylparatoluidin und Benzylmethylparatoluidin sind gelbliche Oele ohne basische Eigenschaften. Benzoylbenzylparatoluidin krystallisirt aus Alkohol in weissen Krystallen, welche bei 87—88° schmelzen; mit Säuren bildet es keine Salze. Ein in langen gelben Nadeln erhaltenes Nitroproduct, das bei etwa 135° schmilzt, scheint keine einheitliche Verbindung zu sein. Schertel.

Studien über die Verbrennungswärme einiger organischer Säuren und Anhydride von M. W. Louguinine (*Ann. Chim. Phys.* (6), 23, 179—231). Die Abhandlung fasst die Arbeiten zusammen, über welche in *diesen Berichten* XXI, Ref. 389, 696; XXII, Ref. 47, 87, 285 Mittheilungen gemacht worden sind. Schertel.

Monochloracetessigester, α - und γ -Cyanacetessigester. Synthese der Citronensäure und Acetondicarbonsäure, von A. Haller und A. Held (*Ann. Chim. Phys.* (6) 23, 145—178; siehe *diese Berichte* XX, Ref. 477; XXI, Ref. 187; XXII, Ref. 255; XXIV, Ref. 18, 38). Schertel.

Ueber das Picen, von R. Lespieau (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 238). Unter den Producten der Einwirkung von Aethylenbromid auf Naphtalin in Gegenwart von Chloraluminium ist von Roux ein Körper gefunden worden, welcher bei 300° schmilzt und über 450° destillirt. Verfasser fand, dass derselbe noch mit Naphtylwasserstoff und Dinaphtyl verunreinigt sei. Nach mehreren Krystallisationen hob sich der Schmelzpunkt auf 337°, den Schmelzpunkt des von Burg entdeckten Picens. Auch die Bromverbindung erwies sich mit der von Burg beschriebenen identisch. Schertel.

Ueber einige Farbenreactionen der Kohlenhydrate, von G. Bertrand. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 259—261). Erwärmt man Glucose gelinde mit concentrirter (1.18) Salzsäure, welche mit einer geringen Menge Phloroglucin versetzt ist, so bemerkt man eine gelbe, rasch in Orange übergehende Färbung. Durch fortgesetztes Erwärmen entsteht ein schmutzigröther Niederschlag. Man erhält diese Reaction mit allen Glucosen und denjenigen Verbindungen, welche durch Wasseraufnahme Glucose liefern, aber nicht mit Mannit und den Zuckerarten mit geschlossener Kette. An Stelle des Phloroglucins kann Orcin oder ein anderes Phenol treten. Arabinose und Xylose geben unter gleichen Umständen violette Färbung.

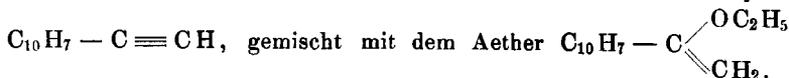
Schertel.

Der Säuregehalt der grünen Trauben und die Darstellung der Aepfelsäure, von Ch. Ordonneau. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 261—264). Nach Brunner und Chuard ist in der grünen (zur Branntweinbereitung dienenden Rochelle-) Traube Glyoxylsäure, nach Erlenmeyer Glycolsäure fertig gebildet. Behandelt man den Saft dieser Trauben oder den Destillationsrückstand mit Calciumcarbonat, so erhält man einen voluminösen Niederschlag von weinsaurem Kalk, gemischt mit einem in dünnen Nadeln krystallisirenden Doppelsalz von weinsaurem Kalk mit äpfelsaurem Kalk $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$. Die Weinsäure ist rechtsdrehend, die Aepfelsäure linksdrehend. Das Doppelsalz lässt sich auch gewinnen, wenn man gleiche Mol. beider Säuren mit Alkali neutralisirt und mit Calciumacetat fällt. Versetzt man das Doppelsalz mit Schwefelsäure um die Säuren frei zu machen, so erhält man zerfliessliche, Blumenkohl ähnliche Krystallaggregate einer Verbindung von Weinsäure und Aepfelsäure, ähnlich der Traubensäure. Verfasser glaubt, dass diese gepaarte Säure von Brunner für Glyoxylsäure gehalten worden ist. Die Aepfelsäure ist in einigen Weissweinen in weit grösseren Mengen vertreten, als die Weinsäure, ihre Menge nimmt zu in den Gegenden niedriger Temperatur (Wein der grünen Traube von Gers enthält im Liter 0.20 g Weinäpfelsäure, Wein derselben Traubensorte aus der Charente über 5 g) und vermindert sich mit der Reife der Traube sowie auf dem Lager. Im älteren Wein findet man die Aepfelsäure auch nicht ätherificirt. — Versetzt man das Kalksalz der Weinäpfelsäure bei Siedetemperatur mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt weinsaurer Kalk aus, während saurer äpfelsaurer Kalk in Lösung bleibt. Filtrirt man heiss, so scheidet sich durch Abkühlen und Concentriren das saure Kalksalz in Krystallen aus. Dieses lässt sich zur Gewinnung der Aepfelsäure aus den Rückständen der Branntweindestillation verwenden.

Schertel.

α -Naphtylacetylen, ein neuer Kohlenwasserstoff der Acetylengruppe, von A. Leroy. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 385—387).

α -Naphthylmethylketon, (siehe A. Claus und P. Feist, *diese Berichte* XIX, 3180b) mit Phosphorpentachlorid behandelt, gab unter Abspaltung von Chlorwasserstoff eine farblose Flüssigkeit, welche unter 5—6 cm Druck bei 184° destillierte und sich mit Brom direct vereinigte. Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_7 - CCl = CH_2$. Mit concentrirter alkoholischer Kalilösung giebt die Substanz das Acetylen



Aus seiner Silberverbindung gewinnt man den Kohlenwasserstoff rein als farblose Flüssigkeit, welche unter 25 mm Druck bei 143—144° siedet und mit 2 Atomen Brom ohne Wasserstoffentwicklung sich zu dem Dibromür $C_{10}H_7 - CBr = CHBr$ vereinigt. Wird die Kupferverbindung dieses Acetylen in alkoholischem Ammoniak suspendirt der Luft ausgesetzt, so entsteht ein neuer Kohlenwasserstoff, das Dinaphtyldiacetylen.

Schertel.

Ueber die Nitrosulfobenzoëssäure $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)NO_2$ (1, 2, 4) und ihre Salze, von Hausser. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 391—395). Im Anschluss an eine frühere Arbeit (*diese Berichte* XXIII, Ref. 458) wurde vom Verfasser die Darstellung der Nitrosulfobenzoëssäure unternommen. Nach dem Vorgange von Hart wurden durch Oxydation von 50 g nitrobenzylsulfonsaurem Kalium mit 86 g Kaliumpermanganat in 4.5 L Wasser etwa 50 pCt. des angewendeten Salzes als

nitrosulfobenzoësaures Kalium $C_6H_3(NO_2) \begin{array}{l} \diagup CO_2 K \\ \diagdown SO_3 K \end{array}$ gewonnen. Ver-

setzt man das Salz mit soviel Schwefelsäure, als zur Bindung des gesammten Kaliumgehaltes erforderlich ist, so erhält man beim Eindampfen der Lösung Krystalle des sauren Kaliumsalzes

$C_6H_3(NO_2) \begin{array}{l} \diagup CO_2 H \\ \diagdown SO_3 K \end{array}$. Das Bleisalz $C_6H_3(NO_2) \begin{array}{l} \diagup COO \\ \diagdown SO_2 O \end{array} > Pb + 2.5 H_2O$

krystallisirt aus der warmen Lösung in kurzen dicken Prismen und verliert das Krystallwasser erst gegen 200°. — Zur Darstellung der freien Säure scheidet man aus dem Bleisalze das Blei mit der theoretischen Menge Schwefelsäure ab, engt die Lösung soweit wie möglich ein, entzieht dem erkalteten, krystallischen Rückstand mit 95 procentigem Alkohol die Säure und lässt die alkoholische Lösung über Schwefelsäure verdunsten. Man erhält mikroskopische prismatische Nadeln, durch sehr langsame Verdunstung kleine Tafeln. Die Säure schmilzt bei 71—72° C. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch, über Schwefelsäure im Vacuum verlieren sie Wasser und gehen in eine Modification mit 2 Mol. Krystallwasser über, die zwischen 120—125° schmilzt und hierauf in Folge von Wasserverlust fest wird. Als Anhydrid schmilzt die Säure bei 146° und krystallisirt in zu Bündeln vereinigten Prismen.

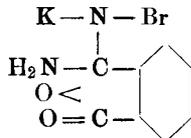
Schertel.

Ueber die Einwirkung der unterchlorig- und unterbromig-sauren Alkalien auf einige Imide und auf das Phtalsäurediamid von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* X, 4—12). Im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 503) haben die Verfasser nunmehr das Succinimid und Phtalimid, sowie das Phtaldiamid mit Brom und Alkali behandelt. Das Succinimid geht dabei in β -Amidopropionsäure über, indem sich

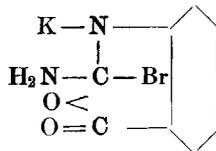
als Zwischenproduct die Verbindung $\text{CH}_2-\overset{\text{N K Br}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ bildet; letztere

lagert sich zu einem unbeständigen Product um, welches unter Abspaltung von Kohlensäure die Amidosäure, $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, liefert. Der

Schmelzpunkt der letzteren wurde bei 196° beobachtet, während er gewöhnlich niedriger angegeben wird. Das Phtalimid giebt in analoger Reaction Anthranilsäure, und zwar in so guter Ausbeute, dass diese Methode eine bequemere Darstellung der *o*-Amidobenzoësäure gestattet. Das Phtalsäurediamid wird bei Annahme der unsymmetrischen Formel zuerst verwandelt in die Verbindung



Diese lagert sich, nach Annahme der Verfasser, um in den Körper



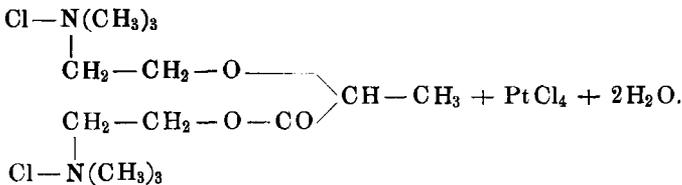
und dieser zersetzt sich unter der Einwirkung von Alkali zu einem Salz der *o*-Ureidobenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2}{\underset{\text{COOK}}{<}}$, welches bei

der Zerlegung mit Säure in den Benzoylenharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_4-\begin{matrix} \text{NH}-\text{CO} \\ | \\ \text{CO}-\text{NH} \end{matrix}$ übergeht.

Freund.

Ueber das Cholin von Ernst Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 229, 467—486). Verfasser hat zu seinen Versuchen Cholin angewandt, welches zum Theil aus Eigelb, zum Theil aus Trimethylamin und Aethylenchlorhydrin dargestellt war. Später ist zur Bereitung jener

Base auch ein von J. Bode angegebenes Verfahren benutzt worden, welches in der Einwirkung von Silbernitrat auf Trimethylaminäthylenbromid beruht. Alle drei Präparate wurden in das besonders gut krystallisierende Platinsalz verwandelt, dessen Schmelzpunkt meist bei 240—241°, zuweilen auch bei 232—233° beobachtet wurde. Verfasser berichtet zunächst eine Reihe von Angaben, welche Chr. Gram im *Archiv für experim. Patholog. u. Pharmacol.* XX, 116 gemacht hat. Demzufolge soll die Platinverbindung des Cholins in die des Neurins durch Erhitzen der salzsauren wässrigen Lösung übergehen; ferner soll auch das milchsäure Cholin durch 24stündiges Erhitzen seiner Lösung in Wasser in Neurin sich verwandeln. Beides ist unrichtig; im ersten Falle tritt überhaupt keine Veränderung ein, während bei dem zweiten Versuch nur die Bildung eines Lactocholins, dagegen nicht die von Neurin constatirt werden konnte. Das Lactocholin wurde in Form der Platinverbindung isolirt; dieselbe krystallisirt in Säulen vom Schmelzpunkt 220°, welche in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich sind und folgende Zusammensetzung haben



Bei dem Versuche, das Platinsalz in die Goldverbindung zu verwandeln, trat Uebergang in das Cholingoldchlorid ein. — Ferner wurde festgestellt, dass freies Cholin bei längerem Aufbewahren nicht in Neurin überzugehen vermag. Zum Schluss berichtet Verfasser über das Verhalten des Cholinhydrochlorids bei Gegenwart von Mikroorganismen. Eine Lösung des Salzes wurde mit etwas Heuinfusum, welches mit Heupulver vermischt war, versetzt und 14 Tage bei einer Temperatur von 20—30° stehen gelassen. Aus dem Reactionsproduct liess sich eine kleine Menge Platinsalz gewinnen, welches im Schmelzpunkt (210—212°) und auch in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem Neurinplatinchlorid übereinstimmte, sodass es in der That als festgestellt erscheint, dass unter dem Einfluss des Fäulnisprocesses ein kleiner Theil des Cholins in Neurin übergeht. Freund.

Beiträge zur Kenntniss der Solanaceenalkaloide, von W. Schütte (*Arch. d. Pharm.* 229, 492—531). Verfasser stellt die Resultate seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die jüngeren, wild gewachsenen Belladonnawurzeln enthalten präexistirend nur Hyoscyamin, hingegen die älteren neben Hyoscyamin auch Atropin, jedoch nur in verhältnissmässig kleiner Menge; die gleiche Beobachtung wurde auch an älteren, cultivirten Belladonna-

wurzeln gemacht. 2. Die reifen Beeren cultivirter *Atropa Belladonna nigra* enthalten Atropin und Hyoscyamin, dagegen die der wild wachsenden Pflanzen nur Atropin; die reifen Früchte von *Atropa Belladonna lutea* enthalten ebenfalls nur Atropin neben einer vielleicht mit Atropamin identischen Base. Die unreifen, wild gewachsenen Früchte der schwarzen Tollkirsche führen dagegen hauptsächlich nur Hyoscyamin neben geringen Mengen von Atropin. 3. Die Blätter der gelben und schwarzfrüchtigen (wild wachsenden) *Atropa Belladonna* enthalten Hyoscyamin und Atropin, und zwar letzteres nur in kleinen Mengen. 4. Frische und alte Samen von *Datura Stramonium* enthalten im Wesentlichen Hyoscyamin neben kleinen Mengen von präformirtem Atropin und Skopolamin. 5. In *Solanum tuberosum* wurde ein mydriatisch wirkendes Alkaloid, sowie Betain nachgewiesen. 6. Die in *Lycium barbarum* und *Solanum nigrum* vorhandenen Mydriatica finden sich in diesen Pflanzen nur in äusserst geringen Mengen und scheinen mit den in *Solanum tuberosum* enthaltenen Basen übereinzustimmen. 7. Die Blätter von *Nicotiana tabacum* enthalten ebenfalls Spuren von mydriatisch wirkenden Alkaloiden. 8. In den Samen, dem Kraute und in der Wurzel der im Herbst gesammelten *Anisodus luridus*-Pflanze ist präformirt nur Hyoscyamin enthalten.

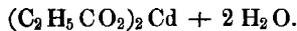
Freund.

Ueber das Lupanin, das Alkaloid der blauen Lupine, von Carl Siebert (*Arch. d. Pharm.* 229, 531—546). Das Lupanin wurde aus Samen von *Lupinus angustifolius* hergestellt und dabei eine Ausbeute von 0.33 pCt. erhalten. Die Versuche, das Lupanin in krystallinischem Zustande zu erhalten, waren resultatlos und es wurde daher eine Anzahl von Salzen analysirt, wobei Verfasser Zahlen erhielt, welche besser mit der Formel $C_{15}H_{24}N_2O$, wie mit der von Hagen aufgestellten Formel $C_{15}H_{25}N_2O$ übereinstimmen. In Bezug auf das Chlorhydrat und Jodhydrat bestätigt sonst der Verfasser die Angaben von Hagen in Bezug auf die Eigenschaften. Nur wurde bei letzterem der Krystallwassergehalt zu zwei Molekülen ermittelt, während Hagen $1\frac{3}{4}$ Mol. angiebt. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2O \cdot PtCl_6 + 4 H_2O$ und schmilzt bei $230-231^\circ$, die Goldverbindung krystallisirt in prismatischen Individuen vom Schmelzpunkt $198-199^\circ$, welchen die Formel $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zukommt. Der Schmelzpunkt des Jodmethylats, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$, wurde bei $248-249^\circ$ beobachtet, während Hagen denselben bei 215° fand. Neu dargestellt wurde das schön krystallisirende Bromhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HBr + 2 H_2O$, welches bei 111° schmilzt. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° , sowie durch Kochen desselben mit starker Kalilauge tritt keine Zersetzung der Base ein. Beim Erhitzen mit Natronkalk entstand Ammoniak und eine pyridinartige Verbindung. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in

saurer Lösung wurde ein in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in Aether etwas schwerer löslicher Körper in wasserhellen Krystallen vom Schmelzpunkt 147° erhalten. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}N_2O_3$ und zeigen neutrale Reaction. Daneben entsteht eine stickstoffhaltige Säure, welche noch nicht näher untersucht ist.

Freund.

Ueber einige propionsaure Salze, von Rudolf Gaze (*Arch. d. Pharm.* 229, 486—492). Das Calciumsalz scheidet sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Nadeln ab, welche drei Moleküle Wasser enthalten, während bisher nur ein in Blättchen krystallisirendes Salz, $(C_2H_5 \cdot CO_2)_2Ca + H_2O$, beobachtet worden ist. Das Zinkpropionat krystallisirt in tafelförmigen wasserfreien Krystallen, das Cadmiumsalz bildet Blättchen und hat die Zusammensetzung



Die Magnesiumverbindung liess sich durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Essigäther in kleinen Krystallen gewinnen, welche ein Molekül Wasser enthalten. Das Bleisalz wurde in wasserfreien, blättrigen Krystallen gewonnen.

Freund.

Ueber Alkalicitrate, von Theod. Salzer (*Arch. d. Pharm.* 229, 547—552). Im Anschluss an frühere Untersuchungen (vergl. diese Berichte XVII, Ref. 197) hat der Verfasser die Alkalicitrate in Bezug auf ihren Krystallwassergehalt untersucht. Das Monokaliumcitrat, $K_2C_6H_7O_7$, krystallisirt ohne Wasser, ebenso das zweibasische citronensaure Kali, $K_2C_6H_6O_7$; das Trikaliumcitrat besitzt die Formel $K_3C_6H_5O_7 + H_2O$. Das einbasische Natronsalz hat die Zusammensetzung $NaC_6H_7O_7$, während die neutrale Verbindung in zwei Modificationen, $Na_3C_6H_5O_7 + 3H_2O$ und $Na_3C_6H_5O_7 + 5\frac{1}{2}H_2O$, erhalten wurde.

Freund.

Giftiger Honig von Rhododendron ponticum, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 554—558). Schon bevor man wusste, dass gewisse Ericaceen einen giftigen Bestandtheil — das Andromedotoxin — enthalten, wurde angenommen, dass der giftige Honig, welchen Xenophon in seiner Anabasis erwähnt, von den Bienen aus den Blumen von Rhododendron ponticum oder Azalea pontica gesammelt worden sei. Verfasser hat jetzt den exacten Beweis erbracht, dass der von dieser Pflanze producirte Honig in der That giftig ist, indem er den Honig aus den Blüten mit capillaren Glasröhren aufsaugte und Thierversuche damit anstellte.

Freund.

Andromedotoxinhaltige Ericaceen, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 552—554). Folgende Ericaceen enthalten Andromedotoxin: *Andromeda japonica* Thunb., *Andr. polifolia* L., *Andr. Cates-*

baei Wall., Azalea indica L., Cassandra calyculata Don., Kalmia angustifolia L., K. latifolia L., Monotropa uniflora L., Pieris formosa Don., P. ovalifolia Don., Rhododendron ponticum L., Rh. chrysanthum L., Rh. hybridum Ker., Rh. maximum L., Rh. Falkoneri Hook., Rh. grande Wight, Rh. barbatum Wall., Rh. fulgens Hook., Rh. cinnabar. Roxb., Rh. punicum Roxb. Dagegen erwiesen sich als frei von Andromedotoxin: Arbutus Andrachne L., Arb. canariensis Lam., Arb. integrifolia Lam., Arb. Unedo L., Arctostaphylos officinalis Wimm., Arctost. alpina Spreng., Arctost. glauca., Gaultheria procumbens L., G. fragrantissima Wall., Clethra arborea Ait., Cl. alnifolia L., Erica arborea L., E. vulgaris L., Chimophila umbellata Nutt., Pyrola maculata L., P. rotundifolia L., Ledum palustre L., Led. latifolium Lam., Rhododendron hirsutum L., Rh. ferrugineum L.

Freund.

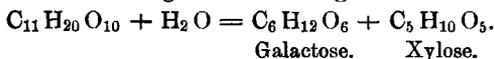
Das Alkaloid von Sophora tomentosa L. [vorläufige Mittheilung], von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 561—565). Verfasser hat ein öliges Alkaloid, welches Greshoff aus den Samen der zu den Papilionaceen gehörenden Sophora tomentosa isolirt hat, auf seine physiologischen Eigenschaften geprüft und dabei Resultate erhalten, die es wahrscheinlich machen, dass jene Substanz mit dem Cytisin identisch ist.

Freund.

Einwirkung von Wasser auf Brombernteinsäure und deren Kaliumsalz, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 339—343). Bei Zimmertemperatur wirkt Wasser auf Brombernteinsäure oder deren Kaliumsalz nicht ein; beim Erhitzen auf 100°, im Rohr, tritt Spaltung ein in Bromwasserstoff und *i*-Aepfelsäure. Dieselbe Spaltung erfolgt auch beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge. Identificirt wurde die *i*-Aepfelsäure als solche durch ihren Schmelzpunkt (130—132°), die Krystallform ihres Ammoniumsalzes und die Analyse des Silbersalzes.

Grosset.

Ueber die chemische Natur des Gerstengummis, von C. J. Lintner und G. Düll (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 538—539). Aus der Gerste ist von den Verfassern ein Gummi isolirt und näher studirt worden, welches durch alle Phasen der Bierbereitung hindurchgeht und sich auch schliesslich im Biere vorfindet. Dasselbe ist wahrscheinlich ein Bestandtheil aller Cerealien; die bei der Invertierung erhaltene Lösung reducirt Fehling'sche Lösung und ist optisch rechtsdrehend. Als Producte der Inversion wurden Galactose und Xylose erhalten und durch ihre Osazone identificirt. Die Inversion des Gummi wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Die Analyse des farblosen aschefreien Gummi ist mit der Formel

$C_{11}H_{20}O_{10}$ in Uebereinstimmung. Ein Analogon dieser Substanz ist das Gummi von E. O. v. Lippmann (aus Zuckerrüben), welches bei der Inversion Galactose und Arabinose liefert. (Vergl. *diese Berichte* XXIII, 3564.)

Mylius.

Ueber das spezifische Drehungsvermögen der Zuckerarten, von J. Kanonnikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 367—375). Zur weiteren Prüfung der für das spezifische Brechungsvermögen aufgestellten Formel $(\alpha) = A\varphi \pm B = Ax = \frac{B}{y}$ ¹⁾ wurde eine Reihe neuer Beobachtungen angestellt. Zunächst galt es Neubestimmung einiger Werthe, da sich die obige Formel mit mehreren der bisher beobachteten nicht vereinigen liess. Die mit Hülfe eines Landolt'schen Polarisationsapparates, der 0.001⁰ zu bestimmen gestattete, beobachteten Werthe von $(\alpha)_D$ waren: für Lävulose — 94.86, für Arabinose + 106.40, für Raffinose + 118.04. Unter Zugrundelegung dieser Werthe wurde das Drehungsvermögen mehrerer invertirter Zuckerarten, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und künstlicher Gemische aus den Zuckerarten, $C_6H_{12}O_6$, berechnet und mit den direct beobachteten verglichen. In beiden Fällen erwies sich das spezifische Drehungsvermögen gleich dem arithmetischen Mittel aus dem Drehungsvermögen der einzelnen Componenten. Die berechneten Werthe stimmen mit den beobachteten meist vorzüglich überein; nur in einzelnen unterscheiden sich die beiden Zahlen von einander. Die Differenz steht dann in einem einfachen rationalen Verhältniss zum beobachteten Werth, wie dies schon früher bei Coniin, Nicotin und russischem Terpentin sich gezeigt hat.

Grosset.

Benzoylirung einiger Kohlenhydrate und Alkohole, von A. Panormow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 375 bis 382). Zur möglichst vollständigen Benzoylirung der Kohlenhydrate muss eine stärkere Natronlauge, als die von Baumann (*diese Berichte* XIX, 3220) vorgeschlagene, angewandt werden. Verfasser erhielt bei Anwendung von 6 Theilen Benzoylchlorid und 48 Theilen Natronlauge von 18—20 pCt. auf 1 Th. Kohlenhydrat resp. Alkohol folgende Benzoyl-derivate: Pentabenzoyllävulose (Schmp. 78—79⁰); Pentabenzoyldextrose (Schmp. 178⁰); Pentabenzoylgalactose (Schmp. 78—82⁰); Heptabenzoylsaccharose (Schmp. 89⁰); Heptabenzoyllactose (Schmp. 116—118⁰); Heptabenzoylmaltose (Schmp. 109—115⁰); Dibenzoylglykogen (Schmp. 195⁰); Hexabenzoylmannit (Schmp. 149⁰).

Grosset.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, Ref. 317.