

einer inerten Atmosphäre erkaltet war, fand man als Inhalt eine sehr spröde Masse, die am Bruche glänzende Krystallblätter von schöner Bronzefarbe zeigte, die sich rasch mit grauem Pulver überzogen. Die Zusammensetzung entsprach genau der Formel Na_2Sn . Aus Wasser entwickelt die Legirung Wasserstoff.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Darstellung der Methylpropylessigsäure aus Acetessigester und Malonsäurediäthylester und die Löslichkeitsbestimmungen einiger Salze dieser Säure und der Trimethylessigsäure, von Eduard Stiassny (*Monatsh. f. Chem.* 12, 589—601). Methylpropylessigsäure vom Siedepunkt 194.7° (corr.) bei 740.92 mm Druck wurde dargestellt 1. durch Verseifen von Methylpropylacetessigsäuremethylester (Sdp. $200-205^{\circ}$), welcher bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine Mischung von methylalkoholischem Natriummethylat und Propylacetessigsäuremethylester entsteht, 2. durch Verseifen von Methylpropylmalonsäureäthylester (Sdp. $220-223^{\circ}$) und Destillation der zunächst erhaltenen Methylpropylmalonsäure (aus Benzol in Krystallen vom Schmp. $106-107^{\circ}$). — Die Löslichkeit L (= Gewichtstheile Salz, welche mit 100 Th. Wasser eine gesättigte Lösung bilden) beträgt für das methylpropylessigsäure Silber $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$: $0.51166 + 0.00172(t-1) + 0.00001512(t-1)^2$; für das Kalksalz $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ beträgt L (auf wasserfreies Salz bezogen): $16.4994 - 0.08375(t-1) + 0.0006424(t-1)^2$. Trimethylessigsäures Silber zeigt $L = 1.1038 + 0.005131(t-1) + 0.00004642(t-1)^2$. — Eine beigegebene Tafel zeigt die Löslichkeitscurve der genannten Salze. Zu den Löslichkeitsbestimmungen diente Raupenstrauchs Apparat (vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 598).

Gabr e

Ueber die stereochemische Structur der Diacetylweinsäure, von Albert Colson (*Compt. rend.* 114, 175—178). Verfasser hat die Diacetylweinsäure, welche bisher als unkrystallisirbare Masse beschrieben worden ist, in zerfliesslichen Krystallen vom Schmp. 58° mit 3 Mol. Krystallwasser erhalten, indem er entweder Diacetylweinsäureanhydrid an der Luft zerfliessen liess, es dann mit trockenem Aether löste und die Lösung verdunsten liess, oder indem er das Anhydrid mit wasserhaltigem Aether löste und letzteren langsam verdunstete.

Die Weinsäure und das Diacetylweinsäureanhydrid drehen rechts, die Diacetylweinsäure und ihre Salze drehen links. — Dieser Wechsel der Drehkraft ist mit den üblichen Tetraëderformeln selbst unter Zuhilfenahme der Anschauungen von Guyl (siehe die Zeichnung im Original) nicht zu erklären.

Gabriel.

Ueber Dissociation in verdünnten Tartratlösungen von S. Sonnenthal (*Monatsh. f. Chem.* 12, 603—619). Von R. Pribram veranlasst, hat der Verfasser sehr verdünnte Lösungen einiger neutraler Tartrate (K, Na, NH_4 , Li) und einiger saurer Tartrate (K, Na) polarimetrisch untersucht und zwar mit Hilfe eines äusserst präzisen Instrumentes (Beschreibung im Original), welche bis zu Verdünnungen unter 0.2 pCt. zu gehen gestattete. Dabei zeigte es sich, dass die spezifischen Drehungen der Salze mit abnehmender Concentration abnehmen bis zu einer gewissen Grenze, um alsdann bei noch weiterer Verdünnung langsam und stetig zu steigen. Verfasser resumirt seine Ergebnisse etwa wie folgt: Die wässerigen Lösungen der genannten Salze zeigen bei einer gewissen Verdünnung eine Zustandsänderung, welche bei den neutralen Tartraten zwischen 0.4—0.3 pCt., bei den sauren erst zwischen 0.3—0.2 pCt. eintritt. Eintritt und Grösse dieser Zustandsänderung im Verhältniss zum normalen Zustand ist abhängig von der Natur des das Salz bildenden Metalles oder Radicales; und zwar: je grösser das Atomgewicht des Metalles oder das Moleculargewicht des Radicals ist, bei um so grösserer Concentration beginnt die Aenderung und um so grösser ist der Unterschied von dem normalen Zustand. Die Geschwindigkeit, mit der die Zustandsänderung vor sich geht, scheint ausschliesslich von der grösseren oder kleineren Wasserlöslichkeit des betreffenden Salzes abzuhängen. — Aus alledem ergibt sich, dass man diese Zustandsänderung für eine Dissociationserscheinung halten kann.

Gabriel.

Ueber α -Methyl-*o*-phtalsäure, von Stefan von Niementowski (*Monatsh. f. Chem.* 12, 620—636). Verfasser hat das von Glock (*diese Berichte* XXI, 2659) aus *o*-Amido-*p*-Tolunitril $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)\text{CN}$ nach der Sandmeyer'schen Methode erhaltliche Homophthalonitril $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CN})(\text{CN})\text{CH}_3$ (1:2:4) durch Verseifen mit Salzsäure ($d = 1.19$) bei 140° in α -Methyl-*o*-phtalsäure ($\text{CO}_2\text{H}:\text{CO}_2\text{H}:\text{CH}_3 = 1:2:4$) übergeführt. Sie krystallisirt aus Wasser oder Xylol, schmilzt bei 152° und giebt bei der Destillation ein Anhydrid $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$ vom Schmp. 92° , welches durch kochendes Wasser in die Säure zurückgeht, mit Resorcin die Fluoresceïnreaction zeigt und durch Zusammenschmelzen mit Harnstoff sich in α -Methylphtalimid $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$ (aus Weingeist in Nadeln vom Schmp. 196°) verwandelt. Das Imid wird durch Stehenlassen mit concentrirtem Ammoniak und etwas Alkohol übergeführt in α -Methylphtaldiamid $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

(weisse Nadeln), welches bei 188° schmilzt und dabei in das Imid und Ammoniak zerfällt. Aus der Methylphtalsäure und *p*-Toluidin bzw. *o*-Amidophenol wird durch Destillation gewonnen *p*-Tolyl- α -Methylphtalimid $C_9H_6NO_2 \cdot C_7H_7$ (Krystalle vom Schmp. 180°) bzw. α -Methoxyphthalanil $C_9H_6NO_2 \cdot C_6H_4OH$ (Lamellen vom Schmp. 205°). Aus letzterem wird durch Lösen in siedender Sodalösung und Fällen mit Salzsäure α -Methoxyphthalanilsäure $CO_2H \cdot C_7H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4OH$ erhalten, welche in Nadeln aus Alkohol ausschiesst und bei 200° unter Gasentwicklung schmilzt.

Gabriel.

Notiz über Crotonaldoxim und Allylcyanid, von Titus Schindler (*Monatsh. f. Chem.* 12, 637—638). Um die räumliche Configuration des Crotonaldoxims (*diese Berichte* XXIV, Ref. 900) nach Hantzsch (*diese Berichte* XXIV, 13) zu bestimmen, wurde das Oxim in der Kälte mit Essigsäureanhydrid behandelt und die wässerige Lösung des Productes kalt mit Sodalösung versetzt. (Je nachdem hierbei Nitrilbildung erfolgt oder nicht, ist dem Oxim α - oder β -Configuration zuzuschreiben). Der Versuch ergab, dass das Crotonaldoxim schon in der Kälte, aber nicht glatt in Crotonsäurenitril übergeht. — Lippmann's Constitutionsnachweis des Allylcyanids $CH_2 \cdot CH : CH \cdot CN$ (*diese Berichte* XXIV, Ref. 899) ist bereits von Ch. Palmer (*ebenda* XXII, Ref. 494) erbracht worden.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cinchonin, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 12, 661—666). Aus dem Cinchonintriiodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HI$, welches bei 230° (nicht bei 220°) unter Zerfall schmilzt, wird durch verdünntes Ammoniak Hydrojodcinchonin, $C_{19}H_{22}N_2OHJ$, vom Schmelzpunkt 158 — 160° (Lippmann und Fleissner, *diese Berichte* XXIV, 2829) und durch alkoholisches Ammoniak Dihydrojodcinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ$, vom Schmp. 187 — 190° (Pum, *diese Berichte* XXV, Ref. 45) erhalten. Letzteres geht durch wässriges Ammoniak in Hydrojodcinchonin über und lässt sich auch bereiten, indem man äquimoleculare Mengen von Triiodhydrat und Hydrojodcinchonin in Alkohol löst. (Vergl. auch d. folg. Ref.)

Gabriel.

Das Verhalten von Chinidin und Chinin gegen Jodwasserstoff, von A. Schubert und Zd. H. Skrap (*Monatsh. f. Chem.* 12, 667—690). (Vergl. auch das vorangehende Referat und *diese Berichte* XXIV, Ref. 896). Das wesentlichste Ergebniss vorliegender Untersuchung ist, dass Chinin und Chinidin, die bloß ein Molekül Chlor- und Bromwasserstoff in's Molekül aufnehmen können (Comstock und Königs), zwei Moleküle HJ zu binden vermögen, und zwar nimmt das Chinidin unmittelbar $2HJ$ auf, während Chinin bei mässiger Einwirkung vorwiegend eines, das zweite erst bei energischer Behandlung bindet.

I. Chinidin liefert, wenn man es in 10 Theilen Jodwasserstoffsäure (1.96) unter gelindem Erwärmen löst und auf 2—4 Tage in's Dunkle stellt, gelbe Tafeln, welche sich aus 50procentigem Alkohol umkrystallisiren lassen, sich nicht in Kalilauge lösen, bei 230° schmelzen und die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$ besitzen. Wird dagegen die obige Lösung des Chinidins in Jodwasserstoff etwa 3 Stunden im Wasserbade erhitzt, so krystallisiren beim Erkalten gelbe Tafeln oder Nadeln, welche sich aus 50procentigem Alkohol umkrystallisiren lassen, in Kalilauge löslich sind, unscharf bei 252° schmelzen, die Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 3HJ$ besitzen, also unter Abspaltung von Jodmethyl aus dem Alkaloid hervorgegangen sind. Werden diese beiden Trijodhydrate in Alkohol suspendirt und mit annähernd 1 Molekül Ammoniak (in Alkohol) behandelt, so entsteht unter Austritt von 1 Molekül HJ Dihydrojodchinidin, $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2$, welches bei $218-220^{\circ}$ schmilzt, bei etwa 228° unter Gasentwicklung sich zersetzt und in Kalilauge unlöslich ist, resp. Dihydrojodapochinidin, $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$, welches nahezu bei derselben Temperatur wie Dihydrojodchinidin schmilzt und zerfällt und sich in Kalilauge löst. Beide jodhaltigen Basen krystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadelchen. Sie bilden die Salze: $(C_{20}H_{26}N_2O_2J_2)_2C_2H_2O_4$ (gelbes Krystallpulver), $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2 \cdot HCl$ (schwefelgelbe Krystallkörner) resp. $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2 \cdot HCl$ (lichtgelbe Nadeln), $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2 \cdot HNO_3$ (gelbe Krystallkörner). — Den beiden jodhaltigen Basen werden in alkoholischer Lösung durch Zusatz von 2 Molekülen Silbernitrat $2HJ$ entzogen, indem die amorphen Basen $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (Schmp. $78-79^{\circ}$) resp. $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (Schmp. 157°) entstehen, welche wahrscheinlich ein Gemisch isomerer Substanzen darstellen. Eine mit letzterer Base anscheinend identische Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O_2$ wird neben Dihydrojodapochinidin erhalten, wenn man $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 3HJ$ mit Anilin erhitzt. $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 3HJ$ wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1.96) auf 160° nicht weiter verändert.

II. Chinin giebt, wenn man es mit 10 Theilen Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) auf dem Wasserbade erwärmt, hellgelbe, undeutlich tafelförmige Krystalle, welche sich beim Erhitzen allmählich bräunen, bei $228-230^{\circ}$ unter Gasentwicklung schmelzen, aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt werden können und die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$ besitzen. Sie sind als ein Gemenge von $C_{20}H_{25}N_2O_2J + 2HJ$ und $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2 + HJ$ anzusprechen; wenn man sie nämlich mit Alkohol übergießt und mit etwas mehr als 2 Molekülen NH_3 (in Alkohol) versetzt, so entsteht eine anfangs dunkelgelbe, bald lichtgelb werdende Lösung, aus welcher auf Wasserzusatze ein weisses, bald erstarrendes Harz ausfällt; letzteres ist ein Gemisch von viel $C_{20}H_{25}N_2O_2J$ mit wenig $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ und schmilzt unscharf bei $155-160^{\circ}$ unter Bräunung; nach der von Lippmann und Fleissner (*diese Berichte*

XXIV, Ref. 896) beschriebenen Reinigungsmethode (Eingiessen der Benzollösung in Ligroïn) konnte es nicht krystallinisch erhalten werden. Dagegen liess sich ein krystallisirtes Oxalat, $[(C_{20}H_{24}N_2O)_2 \cdot 3HJ \cdot 3C_2H_2O_4?]$, und ein krystallisirtes Nitrat, $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2 \cdot HNO_3$, vom Schmp. 216—217° gewinnen. — Wird Chinin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) erhitzt, so entsteht neben dem oben erwähnten $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$ eine in Kalilauge lösliche Verbindung, welche der ersteren sehr ähnlich, nur etwas satter gelb ist, unscharf bei 236—238° schmilzt und die Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 3HJ$ besitzt, also unter Abspaltung von Methyl entstanden ist. Dies Salz ist anscheinend ein Gemisch von $C_{19}H_{23}N_2O_2 \cdot J(HJ)_2$ und $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot J_2 \cdot HJ$, da es durch Einwirkung von 2 Mol. NH_3 (in Alkohol) ein undeutlich krystallinisches Gemisch von viel $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot J_2$ und wenig $C_{19}H_{23}N_2O_2 \cdot J$ liefert.

Gabriel.

Ueber Natriummannit, von de Forcrand (*Compt. rend.* 114, 226—228). $C_6H_{13}NaO_6$ wird erhalten, wenn man 1 Molekül Mannit mit einer Lösung von 1 Atom Natrium in Alkohol 10 Stunden lang am Rückflusskühler kocht und dann den Alkohol verjagt. Das Natriumsalz bildet mit $4C_2H_5 \cdot OH$ eine krystallisirte Verbindung. Wendet man statt eines Atoms zwei Atome Natrium an, so entsteht $C_6H_{13}NaO_6 + C_2H_5ONa$, d. h. es wird das zweite Molekül Natriumäthylat durch den Mannit nicht zerlegt. Die Bildungswärme von $C_6H_{13}NaO_6$ und $C_6H_{14}O_6 + Na$ ist + 34.82 cal.; bei dem Eintritt von Natrium in ein zweites Hydroxyl des Mannits scheint dagegen die entwickelte Wärme unter + 32 cal. zu bleiben; letztere Zahl repräsentirt die constante Bildungswärme der Natriumsalze aus primären, einatomigen Alkoholen. — Auch bei anderen polyatomigen Alkoholen (Glycol, Glycerin, Erythrit) sind derartige Unterschiede in den Functionen des ersten und zweiten Hydroxyls beobachtet worden.

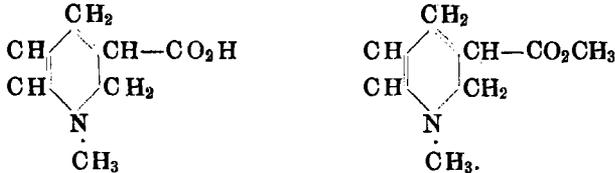
Gabriel.

Umwandlung von Cupreïn in Chinin, von E. Grimaux und A. Arnaud (*Compt. rend.* 112, 774). Verfasser haben das Cupreïn durch Methylierung in Chinin verwandelt, wonach also ersteres sich vom letzteren unterscheidet durch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe an Stelle einer Methoxylgruppe im Chinin (s. a. diese Berichte XXIV, Ref. 594).

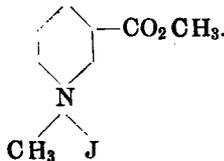
Will.

Ueber die Alkaloïde der Arekanuss, von E. J a h n s (*Arch. d. Pharm.* 229, 669—704). Verfasser hat die Ergebnisse seiner interessanten Untersuchungen zum grossen Theil bereits in diesen Berichten XXI, 3404; XXIII, 2972; XXIV, 2615 mitgetheilt. Bisher sind aus der Arekanuss folgende Substanzen isolirt worden: Cholin, $C_5H_{15}NO_2$, Guvacin, $C_6H_9NO_2$, Arekaïn, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$, Arekaïdin, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$, Arekolin, $C_8H_{13}NO_2$, die nunmehr in ihren Beziehungen zu

einander sowie in ihrer Constitution nahezu erforscht sind. Das Arekaidin ist eine Methyltetrahydronikotinsäure, das Arekolin der zugehörige Methyläther:

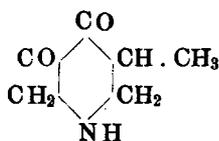


Beim Verseifen mit Alkalien oder Säuren liefert das Arekolin Arekaidin; umgekehrt geht letzteres bei der Aetherification in das Arekolin über. Dass das Arekaidin in der That als am Stickstoff methylyrte Tetrahydronikotinsäure aufzufassen ist, wurde durch einen synthetischen Versuch erwiesen. Das Kaliumsalz der Nikotinsäure liefert bei der Digestion mit Jodmethyl die Verbindung

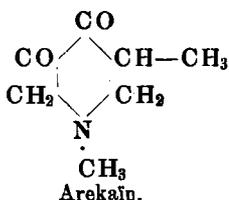


Wird diese mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt und letzteres dann mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht unter gleichzeitiger Verseifung eine Tetra- und eine Hexahydroverbindung. Erstere erwies sich mit dem Arekaidin, letztere mit dem durch Reduction des Arekaidins hergestellten Dihydroarekaidin identisch, so dass ein Zweifel hinsichtlich der Constitution des Arekaidins und Arekolins nur noch in dem Punkte herrschen kann, an welcher Stelle des Kernes sich die Aethylenbindung befindet. Auch über die Constitution der anderen Alkaloide haben die weiteren Versuche Licht verbreitet. Das Guvacin liefert eine wohlcharakterisirte Nitroverbindung, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}\cdot\text{NO}$, Schmp. $167-168^\circ$, woraus sich die secundäre Natur der Basis ergibt. Beim Acetyliren wird eine Acetylgruppe aufgenommen unter Bildung des Körpers $\text{C}_6\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}_2$, Schmp. $189-190^\circ$. Ferner liefert das Guvacin bei der Zinkstaubdestillation β -Pikolin. Endlich ist es gelungen, das Guvacin durch Erhitzen mit Natriummethylat und methylschwefelsaurem Kali in Methylguvacin, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_3$ zu verwandeln, welches die Methylgruppe am Stickstoff gebunden enthalten muss, da es durch Jodwasserstoffsäure nicht zerlegt wird. Dieses Methylguvacin hat sich nun mit dem Arekaïn identisch erwiesen. Neben dem Methylguvacin entsteht eine mit diesem isomere Verbindung, während ein dimethylyrtes Derivat im Reactionsproduct nicht

aufzufinden war. Diese Beziehungen lassen sich am besten durch folgende Formeln erklären:

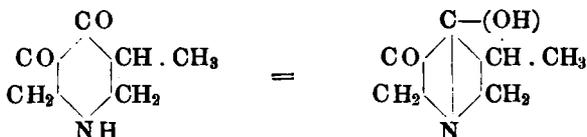


Guvacin



Arekaïn.

Bei dieser Auffassung kann es nicht Wunder nehmen, dass das Guvacin gewisse Phenolreactionen zeigt, und dass zwei isomere Methylverbindungen nebeneinander entstehen. Es ist nämlich denkbar, dass das am Stickstoff hängende Wasserstoffatom eine gewisse Beweglichkeit besitzt und unter Entstehung einer Diagonalbindung zwischen Stickstoff und dem γ -Kohlenstoffatom an letzteres treten kann.



Freund.

Ueber die Bestandtheile der Angosturarinde, der Rinde von *Cusparia trifoliata* Engler, von H. Beckurts und Paul Nehring (*Arch. d. Pharm.* 229, 591—618). Die Verarbeitung der Rinde erfolgte in der Weise, dass dieselbe zuerst mit Aether extrahirt wurde, wobei die Hauptmenge der Alkaloïde in Lösung geht. Das beim Abdstilliren verbleibende Extract wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt und die in Lösung gegangenen Basen durch Natriumcarbonat abgeschieden. Man gewann so eine röthlichbraune Masse, welche durch Behandlung mit Petroläther zum Theil in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Durch Umkrystallisiren gelang es, vier Verbindungen zu isoliren, die, theils in Uebereinstimmung mit früheren Forschern, mit den Namen Cusparin (Schmp. 89°), Galipin (Schmp. 115.5°), Cusparidin (Schmp. 79°) und Galipidin (Schmp. 110°) belegt wurden. Die Reindarstellung dieser Körper erfolgte durch Ueberführung in die Sulfate und Umkrystallisiren derselben. Eine weitere Menge jener vier Alkaloïde wurde gewonnen, als man die mit Aether erschöpfte Rinde mit starkem Alkohol auszog. — Für das Galipin wurde die von Körner und Böhringer aufgestellte Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ bestätigt gefunden. Es wird aus Petroläther krystallisirt in seidenglänzenden, weissen Nadeln erhalten, welche gelb gefärbte Salze liefern. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$, bildet Blättchen. Das Bromhydrat ist krystallwasser-

frei und ebenso das saure Sulfat, $C_{20}H_{21}NO_3H_2SO_4$. Das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{21}NO_3HCl)_2PtCl_4$, ist krystallisirt und schmilzt bei $174-175^{\circ}$. Denselben Schmelzpunkt besitzt das Goldsalz, $C_{20}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Galipin beim Erhitzen im Rohr zu der Verbindung $C_{20}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J$, welche gelbe, in Wasser lösliche Nadeln, Schmp. 146° , bildet. — Das Galipidiu hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{19}NO_3$ und bildet aus Petroläther länglich rhombische, rein weisse Krystalle, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther und Chloroform. Seine Salze sind schwach gelb gefärbt. Chlorhydrat, $C_{19}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O$; das Bromhydrat enthält kein Krystallwasser; das Golddoppelsalz, $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, schmilzt bei 167° , die Platinverbindung, $(C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bei 182° . Das Jodmethylat bildet ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver von der Zusammensetzung $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J$, Schmp. 142° . — Das Cusparin, $C_{20}H_{19}NO_3$, lässt sich in Folge der schweren Löslichkeit seiner Salze leicht von den übrigen Alkaloïden trennen. Es krystallisirt aus Petroläther in compacten Gebilden, welche aus breiten Nadeln zusammengesetzt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 89° (Böhringer und Körner 92°). Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, Aether, schwerer in Ligroïn und bildet weisse Salze. Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$, das Bromhydrat, $C_{20}H_{19}NO_3 \cdot HBr$, und das Sulfat, $(C_{20}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 7H_2O$, bilden Nadeln; das Goldsalz, $C_{20}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, schmilzt bei 165° , das Platinsalz, $(C_{20}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bei 179° . Das Jodmethylat, $C_{20}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J$, bildet gelbe, bei 186° schmelzende Nadeln. — Das Cusparidin, $C_{19}H_{17}NO_3$, stellt, aus Petroläther krystallisirt, ein aus Nadelchen bestehendes Krystallmehl vor; es ist leicht löslich in Chloroform, Weingeist, Aether und Essigäther. Seine Salze bilden weisse Nadeln, die leichter löslich sind, als die des Cusparins, schwerer als die des Galipins und Galipidins. Chlorhydrat = $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$, Bromhydrat = $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot HBr$, Sulfat = $(C_{19}H_{17}NO_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Das Golddoppelsalz, $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, schmilzt bei 167° , die Platinverbindung, $(C_{19}H_{17}NO_3HCl)_2PtCl_4$, bei 182° . Das Jodmethylat, $C_{19}H_{17}NO_3 \cdot CH_3J$, ist ein hellgelbes, wasserlösliches, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 149° . — Das ausser den Alkaloïden in der Angosturarine enthaltene Oel besitzt das specifische Gewicht 0.956 bei 15° . Ferner findet sich in dem spirituösen Extract der bereits mit Aether erschöpften Rinde ein Bitterstoff, das Angosturin. Dasselbe bildet ein gelblich-braunes, mikrokristallinisches Krystallmehl, welches sich in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löst. Die Analysen weisen auf die Formel $C_9H_{12}O_5$, welche vielleicht zu verdoppeln ist. Endlich scheint die Rinde noch ein Glycosid zu enthalten, dessen Isolirung

bisher nicht geglückt ist. Doch wurde der Nachweis erbracht, dass sich unter den Spaltungsproducten desselben Zucker vorfindet; auch wurde das Bleisalz einer Säure $C_8H_{12}O_6$ zur Analyse gebracht.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide von Berberis aquifolium und Berberis vulgaris, von C. Rüdell (*Arch. d. Pharm.* 229, 631—666). Verfasser hat die in der Wurzel von Berberis aquifolium Nutt. enthaltenen Alkaloide einer eingehenden Untersuchung unterworfen und festgestellt, dass dieselben mit den in Berberis vulgaris aufgefundenen Basen Oxyakanthin, Berbamin und Berberin identisch sind. a) Oxyakanthin, $C_{19}H_{21}NO_3$. Der Schmelzpunkt der aus Ligroin umkrystallisirten Verbindung wurde zwischen $175—185^{\circ}$ beobachtet; das Sulfat hat die Zusammensetzung $(C_{19}H_{21}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$, das Chlorhydrat ist $= C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$, das Platindoppelsalz $= (C_{19}H_{21}NO_3HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$, das Goldsalz $= C_{19}H_{21}NO_3, HCl \cdot AuCl_3 + 4H_2O$. b) Berbamin, $C_{18}H_{19}NO_3$. Durch Auflösen der aus ihren Salzen mit Ammoniak abgetrennten Base in heissem Ligroin wurden kleine Warzen erhalten, welche zwischen $197—210^{\circ}$ schmolzen. Die Formel der Base wurde durch Analyse folgender Salze bestätigt: Berbaminsulfat, $(C_{18}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$, Platinverbindung; $(C_{18}H_{19}NO_3)_2PtCl_4 + 5H_2O$; Goldsalz, $C_{18}H_{19}NO_3, HCl \cdot AuCl_3 + 5H_2O$. c) Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$. Zur näheren Charakterisirung dieser Base diente ihre Acetonverbindung, $C_{20}H_{17}NO_4, C_3H_6O$, das saure Sulfat, $C_{20}H_{17}NO_4, H_2SO_4$, das Nitrat, $C_{20}H_{17}NO_4, HNO_3$ und das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{17}NO_4, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Diese, aus Berberis aquifolium hergestellten Verbindungen wurden mit Präparaten verglichen, welche der Verfasser aus Berberis vulgaris bereitet hatte, wobei sich die völlige Identität derselben ergab.

Freund.

Ueber Morphincarbonsäureester, von Robert Otto und Albert Holst (*Arch. d. Pharm.* 229, 618/629). Wird eine Auflösung von Morphin in etwas mehr als der berechneten Menge 10 procentiger Kalilauge mit einer Benzollösung von einem Molekül Chlorkohlensäure-methyl- oder -äthyläther durchgeschüttelt, so werden Morphincarbonsäureester gebildet, welche sich im Benzol lösen und beim Verdunsten des letzteren als spröde, beim Stehen krystallinisch werdende Massen zurückbleiben. Die Methylverbindung schmilzt bei 116° , der Aethyläther bei 113° . Die Körper sind in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Sie besitzen den Charakter einsäuriger Basen. Das Sulfat des Methylesters, $(C_{17}H_{18}NO_2 \cdot O \cdot COOCH_3)_2H_2SO_4$, schmilzt bei 225° und ist ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Analysirt wurden ferner das Chlorhydrat und das Platindoppelsalz. Die Salze des Aethylesters sind analog denen der Methylverbindung zusammengesetzt. Das

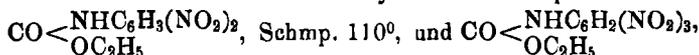
Oxalat, $(C_{17}H_{15}NO_2 \cdot O \cdot CO_2C_2H_5)_2 C_2H_2O_4 + 2H_2O$, ist krystallisirt. Durch Basen werden die Aether unter Abscheidung von Morphin leicht zersetzt. Durch Erhitzen derselben konnte Codein bisher nicht erhalten werden. (Vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 80.)

Freund.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf die Aether der Phenylamidoameisensäure, von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* X, 135/143). Lässt man concentrirte Salpetersäure auf die Aether der Phenylamidoameisensäure einwirken, so treten Nitrogruppen für Benzolwasserstoff substituierend ein; der Imidwasserstoff hingegen wird nicht ersetzt. Aus dem Methyläther wurde ein Dinitroproduct, $CO < \begin{matrix} NH-C_6H_3(NO_2)_2 \\ OCH_3 \end{matrix}$, vom Schmp. 127° gewonnen, welches

bei der Spaltung das Dinitranilin, $C_6H_3 < \begin{matrix} NO_2 (4) \\ NO_2 (2) \\ NH_2 (1) \end{matrix}$, liefert. Durch

weitere energische Einwirkung geht der Dinitrokörper in das bei 192° schmelzende Trinitroderivat über, dessen Constitution aus der Bildung von Picramid bei der Zerlegung ersichtlich ist. Die Trinitroverbindung hat saure Eigenschaften und bildet mit Potasche ein krystallisirtes Kaliumsalz. Auch mit Dimethylamin vereinigt es sich zu der Verbindung $C_8H_6N_4O_8 + (CH_3)_2NH$, Schmp. 138° . In analoger Weise entstehen aus dem Aethyläther die Körper

Schmp. 144° .

Freund.

Ueber das γ -Amidochinolin, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* X, 144/147). Die Verfasser haben das Amid der Cinchoninsäure (*diese Berichte* XXII, Ref. 504) mit einer alkalischen Lösung von Kaliumhypobromit behandelt. Aus der erhaltenen Lösung fällt Essigsäure ein Bromamid, welches bei 138° schmilzt. Erhitzt man aber jene alkalische Lösung, so scheidet sich nach dem Erkalten das γ -Amidochinolin aus. Aus Wasser krystallisirt, schmilzt es bei 70° ; aus kochendem Benzol dagegen scheidet es sich in Tafeln vom Schmp. $152 - 154^{\circ}$ aus. Derselbe Schmelzpunkt wird beobachtet, wenn die aus Wasser krystallisirte Verbindung bei 90° getrocknet wird. Löslich ist die Base in kochendem Wasser, leichter in Alkohol, Chloroform, heissem Benzol und Aether, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $(C_9H_6N \cdot NH_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ und schmilzt bei $266 - 270^{\circ}$. Das Bichromat, $(C_9H_6N \cdot NH_2)_2H_2Cr_2O_7$, ist ebenfalls schön krystallisirt. Auch eine Verbindung mit Silbernitrat, $(C_9H_6N \cdot NH_2)_2AgNO_3$, wurde analysirt.

Freund.

Untersuchung über die Synthese eines Nitramins der Chinolinreihe, von J. C. A. Simon Thomas (*Rec. trav. chim.* X, 148/154). Wird Piperylharnstoff mit Salpetersäure behandelt, so substituirt die Nitrogruppe den Rest $\text{>CONH}_2\text{<}$ unter Bildung eines Nitropiperidin, in welchem die Nitrogruppe am Stickstoff hängt (*diese Berichte* XXIII, Ref. 64). Anders verhält sich nach des Verfassers Untersuchungen der Tetrahydrochinolinharnstoff. Derselbe liefert ein Dinitroproduct $\text{CO} < \begin{matrix} \text{N} - \text{C}_9\text{H}_8(\text{NO}_2)_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ vom Schmp. 191° ,

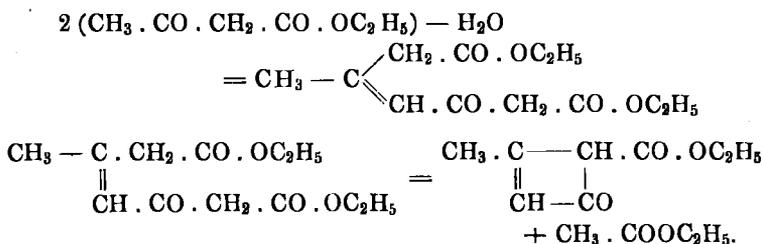
welches durch concentrirte Schwefelsäure zu Kohlensäure, Ammoniak und Dinitrotetrahydrochinolin vom Schmp. 161° zerlegt wird. Letzteres giebt eine Nitrosoverbindung, die bei $125\text{--}127^\circ$ schmilzt, dagegen kann der Imidwasserstoff durch Einwirkung von Jodmethyl nicht ersetzt werden.

Freund.

Beitrag zum Studium des Acetessigesters, von P. Genvresse (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, 46—126). I. Theil. Einwirkung des Chlors und des Sulfurylchlorides auf Acetessigester. Gechlorte Acetessigester. Durch Einleiten von Chlor in den auf 0° abgekühlten Acetessigester entsteht γ -Monochloracetessigester, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, und durch fortgesetzte Chlorirung werden zunächst die Wasserstoffatome an demselben Kohlenstoffatome ersetzt (siehe *diese Berichte* XXI, Ref. 831). In geringer Menge entsteht daneben auch der α -Monochloracetessigester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, welcher am besten durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigester (Allihn, *diese Berichte* II, 359) dargestellt wird. Leitet man in die anfänglich kalte, später erwärmte Verbindung Chlor ein, so erhält man eine bei $221\text{--}223^\circ$ siedende Flüssigkeit $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_6\text{O}_3$, welche mit angesäuertem Wasser in geschlossener Röhre auf 170° erhitzt in Kohlensäure, Alkohol und das gechlorte Aceton $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$ (Sdp. $173\text{--}175^\circ$) zerfällt. Mit Ammoniak giebt dieses Trichloracetone weder Acetamid noch Chloroform, sondern viel Salmiak. Der Trichloracetessigester aus α -Monochloracetessigester besitzt also die Constitution $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{ClCl}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. — Dichloracetessigester. Der Ester $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ giebt beim Erhitzen mit angesäuertem Wasser Dichloracetone $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, mit Ammoniak Dichloracetamid und Essigester, mit essigsauerm Kupfer ein krystallisches grünes Pulver $(\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_3)_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$. Der Ester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ verhält sich gegen Wasser wie der erstgenannte, mit Ammoniakgas liefert er Acetamid und Dichloressigsäureester; erst bei Ueberschuss von Ammoniak entsteht auch Dichloracetamid. — Tetrachloracetessigester. Leitet man in den auf 170° erhitzten α - oder γ -Monochloracetessigester Chlor ein, so erhält man ein Gemisch von Tri-, Tetra- und Pentachlorsubstitutionsproducten. Der Tetrachloracetessigester aus der α -Mono-

chlorverbindung liefert mit Salzsäure und Wasser erhitzt das symmetrische Tetrachloraceton, die γ -Verbindung das unsymmetrische; aus beiden geht die gleiche Pentachlorverbindung hervor, welche bei 240—244° unter starker Zersetzung siedet. — Auf Methylacetessigester wirkt Chlor in gleicher Weise ein wie auf den Aethyl-ester. Die chlorirten Verbindungen desselben spalten sich mit angesäuertem Wasser bereits bei 100°.

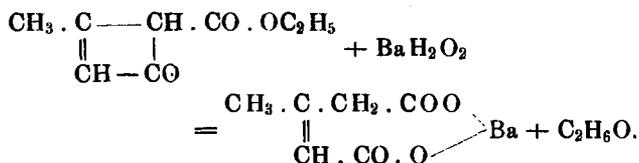
II. Theil. Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Acetessigester. Carbacetessigsäureester. Diese von Duisberg (*diese Berichte* XV, 1378) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Acetessigester zuerst dargestellte Verbindung, $C_8H_{10}O_3$, ist eine farblose, am Lichte sich gelb färbende Flüssigkeit, welche durch Eis gekühlt farblose Krystalle bildet, die bei 17—18° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Für die Entstehung der Verbindung stellt Verfasser folgende Gleichungen auf:



Durch angesäuertes Wasser wird die Substanz bei 170° in Kohlensäure, Aceton und Essigäther gespalten. Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid wird Carbacetessigester in ein in weissen Nadeln krystallisirendes Monochlorderivat übergeführt, welches bei 57° schmilzt und mittelst verdünnter Salzsäure sich in Kohlensäure, Essigäther und Monochloraceton spaltet. Sättigt man den auf 0° abgekühlten Carbacetessigester mit Chlor, so erhält man das Trichlorderivat, eine syrupartige gelbliche Flüssigkeit, welche auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung erhitzt werden kann und mit verdünnter Salzsäure neben Kohlendioxyd und Essigäther Trichloraceton liefert. Die Monobromverbindung bildet weisse Krystalle, welche mit der Zeit sich schwärzen und auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. — Schüttelt man Carbacetessigester mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid, so erhält man verfilzte Nadeln der Verbindung $3 C_8H_{10}O_3 + 2 HgCl_2$, die bei 105° schmilzt. — Mit Phenylhydrazin vereinigt sich Carbacetessigester zu einem in schönen Nadeln krystallisirenden Körper $C_{18}H_{24}N_2O_2$ vom Schmp. 120°. —

Einwirkung von Kali und Baryt. Carbacetessigester wird durch Kali verseift. Es laufen zwei Zersetzungen neben einander,

die eine liefert Alkohol, Aceton, Kaliumcarbonat und Acetat, die andere Alkohol und zwei isomere Säuren $C_6H_8O_4$. Bewirkt man die Verseifung mit Baryt in der Kälte, so greift fast nur die zweite Reaction Platz:



Wird das Barytsalz mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zersetzt, so erhält man neben Baryumsulfat eine feste Masse, welche durch fractionirte Krystallisation in zwei isomere Säuren getrennt wird, von welchen die eine bei 141° , die andere bei $115\text{--}116^\circ$ schmilzt. Verfasser wählte für sie den Namen β -Essigcrotonsäure (Acide β -acetique-crotonique), weil sie als Crotonensäuren betrachtet werden können, in welchen ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ersetzt ist. — Die bei 141° schmelzende Säure krystallisirt klinorhombisch, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Chloroform. Wird sie im Vacuum auf etwa 186° erhitzt, so destillirt sie unter theilweiser Zersetzung als Anhydrid, welches zu perlmutterglänzenden Schüppchen erstarrt, die nun von Chloroform gelöst werden und bei 86° schmelzen. Die Essigcrotonsäure ist weder mit der von Hantzsch beschriebenen Homomesaconsäure (*diese Berichte* XVII, Ref. 14) noch mit der von Kiliani durch Behandlung von Saccharon mit Jodwasserstoff dargestellten Säure (*diese Berichte* XVI, 2294) identisch. — Behandelt man das aus den Barytsalzen erhaltene Gemenge beider Säuren mit Chloroform, so wird die isomere, bei $115\text{--}116^\circ$ schmelzende Säure erhalten. Dieselbe krystallisirt auch klinorhombisch. Wird sie mit Acetylchlorid im Ueberschusse behandelt, so entsteht dasselbe bei 86° schmelzende Anhydrid, wie aus der vorher beschriebenen Säure, welches durch kochendes Wasser in die Säure vom Schmp. 141° verwandelt wird. Die Isomerie beider Säuren muss also in ähnlichen Verhältnissen begründet sein, wie die Isomerie der Maleinsäure und Fumarsäure. Das Barytsalz der bei 141° schmelzenden Säure krystallisirt mit 5 Mol. Wasser, dasjenige der bei 115° schmelzenden Säure mit 6 Mol. Wasser. Beide Salze verlieren nur schwer das Krystallwasser. Das Kupfersalz der Säure vom Schmp. 141° krystallisirt nicht; das Silbersalz auch nicht; dasselbe wird durch Wärme leicht zersetzt und stösst dabei Dämpfe aus, welche wie Buttersäure riechen. — Der Aethyläther der bei 141° schmelzenden Säure wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl oder durch Sättigen der Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit trockenem Chlor-

wasserstoffgas erhalten. Er bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gew. 1.02 besitzt und bei 244 bis 246° unzersetzt siedet. Das Gemenge beider Säuren liefert dieselbe Verbindung. Der Aether vereinigt sich direct mit 2 Atomen Brom zu der Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, einer schwach gefärbten, syrupartigen Flüssigkeit, die auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. — Auf Acetessigsäuremethylester wirkt trockener Chlorwasserstoff ebenso wie auf den Aethylester. — Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetessigester. Als Acetessigester mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre acht Stunden lang auf 200° erhitzt wurde, beobachtete man beim Oeffnen keine Gasentbindung. Bei der Destillation erhielt man Essigsäure, unveränderten Aether und eine krystallische Verbindung, welche den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung der Dehydracetsäure besitzt.

Schertel.

Ueber eine Synthese nicht gesättigter Nitrile, von Edmund Fiquet (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 11—13). Verfasser hat durch Einwirkung von Aldehyden auf Cyanessigsäure Condensationsproducte gewonnen. Erhitzt man eine Mischung von Benzaldehyd mit Cyanessigsäure im Verhältnisse gleicher Moleküle bis nahe zum Siedepunkt des Aldehydes, so wird eine Reaction eingeleitet, welche nach Entfernung der Wärmequelle noch fortdauert. Nach dem Erkalten erhält man eine feste Masse, welche durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt bei 180° schmilzt und die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ besitzt. Das Moleculargewicht nach Raoult's Methode ermittelt entspricht der angeführten Formel. Der Körper nimmt Brom nicht auf, vermuthlich wegen des Einflusses der elektronegativen Gruppen. Durch Kalilösung wird die Verbindung gespaltet und es entstehen Benzaldehyd, Benzoat, Carbonat und Ammoniak. Erhitzt man die Benzylidenessigsäure etwas über den Schmelzpunkt, so wird Kohlensäure abgetrennt und es bleibt das bei 252—254° destillirende Nitril der Zimmtsäure, welches Brom fixirt und durch verdünnte Salzsäure in Chlorammonium und Zimmtsäure verwandelt wird. Entsprechende Condensationsproducte wurden erhalten durch Einwirkung von Cyanessigsäure auf Aethylaldehyd, Metatoluylsäurealdehyd und Zimmtsäurealdehyd. Verfasser weist darauf hin, dass Carrick (*diese Berichte* XXIII. Ref. 636) durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Cyanessigester einen nicht verseifbaren Aether der Cyanzimmtsäure erhalten habe, welcher der Umwandlung in ein ungesättigtes Nitril nicht fähig ist.

schertel.

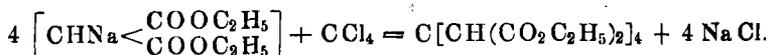
Ueber das Thiopinakon $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}$, von W. Spring und J. van Marsenille (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 13—16). Lässt man auf zweifach

bromirtes Styrol eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat in geschlossener Röhre bei 120—130° einwirken, so findet man nach etwa 30 Stunden eine ölige Flüssigkeit abgeschieden, welche frei von Brom ist, nicht krystallisirt und auch unter vermindertem Drucke beim Erhitzen Schwefelwasserstoff ausstösst. Weil sich aus der Analyse kein sicherer Schluss auf die Zusammensetzung ziehen liess, wurde die Verbindung mit warmer Kalilauge behandelt, bis keine Bildung von Schwefelkalium mehr beobachtet werden konnte. Nun zeigte die Substanz die constante Zusammensetzung $C_8H_8S = C_6H_5 - CH - CH_2$, eines Thiopinakolins, welches aus dem Phenylthioglycol

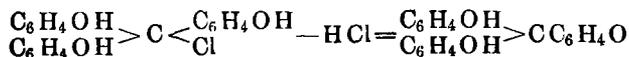
$$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$$

$C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_2(SH)$ durch Abspaltung von H_2S hervorgeht. Die Verbindung ist verschieden vom isomeren Xylylensulfid (siehe G. Leser *diese Berichte* XVII, 1824). Sie löst sich weder in Wasser noch in Alkohol, aber in einer Mischung von Alkohol und Aether, in Petroläther und besonders in Benzol. Spec. Gew. = 1.0988 bei 16°. Durch Oxydation erhält man keine Sulfosäure, sondern Benzoësäure. Es verhält sich sonach dem Pinakolin C_8H_8O entsprechend. Schertel.

Ueber einige organische Halogenderivate, von C. Chabrié (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 18—31). I. Substitution von Radicalen der Fettreihe und aromatischen Reihe an Stelle der Chloratome im Tetrachlorkohlenstoff. Durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf die berechnete Menge Natriummalonsäureester wurde der Aether der symmetrischen Pentanoctocarbonsäure erhalten:



Aus diesem Aether welcher eine zähe Flüssigkeit bildet, wurde durch Verseifung das Kalisalz, $C[CH(CO_2R)_2]_4$, als amorphes weisses Pulver erhalten. — Durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Tetrachlorkohlenstoff auf 125° im geschlossenen Rohre wurde Aurin gewonnen. Die Entstehung desselben wird durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der intermediären Verbindung



erklärt. — Ueber die Bildung der Fluorkohlenstoffe siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 273, 461 und XXIV, Ref. 40 und 44. Schertel.

Ein Verfahren zur Darstellung des Carvacrols, von A. Reyhler (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 31—34). Eine beliebige Menge Carvolchlorhydrat wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit höchstens 2 pCt. seines Gewichtes wasserfreiem Chlorzink versetzt und erwärmt. Man kann, um die Reaction regelmässiger verlaufen zu lassen, noch Eisessig — ein Drittel vom Gewichte des

Carvols — zugeben. Bei 95° beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff, um nach etwa 20 Minuten bei 110°—120° zu enden. Der grössere Theil der Essigsäure wird durch Krystallisation, der Rest mit dem Chlorzink durch Waschen mit Wasser entfernt. Das rohe Carvacrol geht bei der Destillation bis auf einen kleinen Rest bei der Siedetemperatur des reinen Productes über; die Ausbeute beträgt bis zu 90 pCt. der theoretischen. Die Reaction verläuft völlig ruhig, weil die durch die moleculare Umsetzung frei werdende Wärme durch die Entbindung von Chlorwasserstoff aus dem Carvolhydrat der Energie beraubt wird.

Schertel.

Ueber einige Abkömmlinge des Carvacrols, von A. Reyhler (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 34—36). Thymochinon. *p*-Carvacrolsulfosäure wird durch Mischung von Schwefelsäure mit Carvacrol bereitet, die Mischung nach vollendeter Reaction in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumbichromat, dessen Lösung dasselbe Volumen besitzt als die Säurelösung, gemischt. Nach Vollendung der Reaction wird das Thymochinon in einem Strom Wasser Dampf abdestillirt. (Verfasser beschreibt einen hierfür tauglichen Apparat). Die Ausbeute beträgt 68—70 pCt. des angewandten Carvacrols. — Dimethylthymohydrochinon. Zur Darstellung desselben aus Thymohydrochinon wurde mit Erfolg das von Nietzki zur Bereitung des Dimethyltoluhydrochinon angewandte Verfahren eingeschlagen (siehe diese Berichte XI, 1279). Die Verbindung stellt sich dar als ein gelbes in Wasser unlösliches Oel vom spec. Gew. 0.998 bei 22° und dem Sdp. 248°—250°. Diese Eigenschaften stimmen mit denjenigen des Arnicaöls gut überein. (Vergl. Siegel *Lieb. Ann.* 170, 363).

Schertel.

Ueber die Constitution des Carvols, von A. Reyhler (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 36—41). In längerer Ausführung werden die Formeln besprochen, in welchen die Constitution des Carvols zum Ausdruck kommen könnte.

Schertel.

Ueber die Flüchtigkeit des Harnstoffes und seine Krystallisation durch Sublimation im Vacuum, von Léon Bourgeois (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 45—48). Dass Harnstoff ohne Zersetzung flüchtig sei, ist zuerst von G. Wiedemann (*Pogg. Ann.* 74, 78) bei der Darstellung des Biurets beobachtet worden. Wird eine kleine Menge Harnstoff in einer Probirröhre erhitzt, so wird eine Sublimation bei 120—130° bemerkbar. Im Vacuum geräth derselbe bei 135° in's Kochen. Um eine gute Sublimation zu erhalten, bringt man ein wenig Harnstoff auf den Boden einer Probirröhre, setzt darüber einen leichten Baumwollenpfropfen, zieht den oberen Theil der Röhre zu einer engen Röhre aus und verbindet sie mit der Pumpe. Sobald das Vacuum erreicht ist, bringt man den unteren Theil der Röhre in ein auf

120—130° erhitzen Quecksilberbad; nach einer Viertelstunde hat man reichliches Sublimat. Die unmittelbar über der Baumwolle sitzenden Krystalle erscheinen als längliche Prismen, die weiter oben befindlichen als durchsichtige vier- oder achteckige Täfelchen. Alle bestehen aus reinem Harnstoff. Schwefelharnstoff sublimirt im Vacuum bei 150—160° als Ammoniumsulfocyanat. Schertel.

Ueber die Beständigkeit von Petroleumverbindungen, von H. N. Warren (*Chem. News* 65, 29).

Physiologische Chemie.

Ueber ein Verfahren zum Enteiweissen des Blutes für die Zuckerbestimmung, von M. Abeles (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 15, 495—504). Zum Enteiweissen des Blutes für die Zuckerbestimmung wird dasselbe mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols, enthaltend den fünften Theil des Blutes an Zinkchlorid oder -acetat, versetzt, um die Eiweisskörper zu coaguliren. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit 90—95procentigem Alkohol ausgewaschen, dann mit dem Filter in Leinwand ausgepresst. Der Pressrückstand wird nochmals mit Alkohol fein verrieben, filtrirt und gepresst. Die vereinigten, 250 bis 300 ccm betragenden Filtrate werden durch Sodalösung vom Zink befreit, und das nunmehrige Filtrat auf 20—30 ccm eingedampft. Die in einen Messcylinder gespülte Flüssigkeit wird nach dem Versetzen mit 3—4 Tropfen concentrirter wässriger Zinklösung und mit Soda bis zur alkalischen Reaction auf 50 ccm aufgefüllt. Gemessene Mengen des Filtrates werden zur Titration des Zuckers angewendet. Die Vorzüge der neuen Methode bestehen in der sofortigen Sistirung jedes Lebensvorganges, welcher auf die Menge des Zuckers Einfluss haben könnte, ferner darin, dass die Eiweisskörper des Blutes in der Kälte gefällt werden, und dass die zum Titriren des Zuckers verwendeten Flüssigkeiten klar und wenig gefärbt sind. Krüger.

Beiträge zur Alkalimetrie des Blutes, von H. Winternitz (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 15, 505—512).

Ueber das Vorkommen von Kohlehydraten im Harn von Thieren, von E. Roos (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 15, 513—538.) Der physiologische Hunde-, Kaninchen- und Pferdeharn enthält eine geringe Menge von Kohlehydraten, am meisten der des Hundes, weniger der