

**Trihalogenverbindungen des Rubidiums und Kaliums**, von H. L. Wells und H. L. Wheeler. **Krystallographie derselben**, von S. L. Penfield (*Americ. Journ. of Science* [3] 43, 475—487). Den früher beschriebenen Caesiumverbindungen (*diese Berichte* XXV, Ref. 271) entsprechen analoge Verbindungen von Rubidium und Kalium. Dargestellt wurden  $\text{RbJ}\cdot\text{J}_2$ ,  $\text{KJ}\cdot\text{J}_2$  (zuerst von Johnson 1877 erhalten),  $\text{RbBr}\cdot\text{BrJ}$ ,  $\text{KBr}\cdot\text{BrJ}$ ,  $\text{RbCl}\cdot\text{BrJ}$ ,  $\text{RbCl}\cdot\text{ClJ}$ ,  $\text{KCl}\cdot\text{ClJ}$ ,  $\text{RbBr}\cdot\text{Br}_2$ ,  $\text{RbCl}\cdot\text{Br}_2$ ,  $\text{RbCl}\cdot\text{ClBr}$ . Die Rubidiumverbindungen sind weniger beständig als die Caesiumverbindungen und die Kaliumverbindungen weniger als die des Rubidiums; dadurch ist die geringe Zahl der darstellbaren Kaliumverbindungen zu erklären. Die Schmelzpunkte entsprechender Verbindungen werden niedriger vom Caesium zum Kalium, so schmilzt z. B.  $\text{CsJ}\cdot\text{J}_2$  bei  $201^\circ$ — $208^\circ$ ,  $\text{RbJ}\cdot\text{J}_2$  bei  $190^\circ$ ,  $\text{KJ}\cdot\text{J}_2$  bei  $38^\circ$ . Kalium- und Rubidiumverbindungen sind ungemein löslich in Wasser, durch Aether werden sie zersetzt. Caesium wird durch Rubidium in diesen Salzen ohne Aenderung der Krystallform vertreten.

Schertel.

**Einwirkung von Ammoniumcitrat auf reiches Thonerdephosphat** von H. A. Huston (*Chem. News* 5, 241).

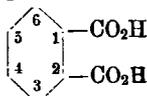
**Die Löslichkeit verschiedener anorganischer Salze in Aceton und des Acetons in Dextroselösungen**, von W. H. Krug und P. Mc Elroy (*Chem. News.* 65, 255). In beträchtlicheren Mengen scheint nur das Quecksilberchlorid in Aceton sich zu lösen (50.99 Thle.  $\text{HgCl}_2$  in 100 Thlen. Aceton) und etwa noch das wasserfreie Kobaltchlorür (8.62 Thle.  $\text{CoCl}_2$  in 100 Thlen. Aceton). Die Löslichkeit des Acetons in Dextroselösungen nimmt ab mit dem wachsenden Dextrosegehalt.

Schertel.

## Organische Chemie.

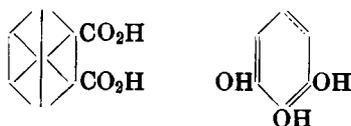
**Ueber die Constitution des Benzols**, von Adolf Baeyer [7. Abhandlung]: **Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure**. II. Theil. (*Lieb. Ann.* 269, 145—206). (Ueber den I. Theil vergleiche *diese Berichte* XXV, Ref. 25). *Theoretischer Theil*. Verfasser beginnt diesen Abschnitt mit Betrachtungen, welche den Zweck haben, die Stellung der Doppelbindungen<sup>1)</sup> in den neu auf-

<sup>1)</sup> Der Ortsbezeichnung liegt folgendes Schema



zu Grunde;  $\Delta^1$  bedeutet Doppelbindung zwischen 1 und 2 etc.

gefundenen, im experimentellen Theile beschriebenen Hydrophthalsäuren festzustellen. Hieran schliesst sich eine Uebersicht über den Zusammenhang der 11 nunmehr bekannten Hydrophthalsäuren (5 Dihydrosäuren: trans  $\Delta^{3,5}$ , cis  $\Delta^{3,5}$ ,  $\Delta^{2,6}$ ,  $\Delta^{2,4}$ ,  $\Delta^{1,4}$ ; 4 Tetrahydrosäuren:  $\Delta^2$ ,  $\Delta^1$ , trans  $\Delta^4$ , cis  $\Delta^4$ ; 2 Hexahydrosäuren: cis und trans). Es folgen Kapitel über die Anhydride der Hydrophthalsäuren (von den 11 Säuren sind 10 in die entsprechenden Anhydride übergeführt worden, aus trans  $\Delta^{3,5}$  Dihydrosäure wurde das Anhydrid der cis-Form erhalten), über die elektrische Leitfähigkeit der Hydrosäuren, über die Beziehungen dieser Säuren zu den Abkömmlingen der Bernsteinsäure mit offener Kette, und über die Beweglichkeit der Carboxyle in den Hexa-, Tetra- und Dihydrophthalsäuren (die Wanderung der Carboxyle aus der trans- in die cis-Form wird durch Essigsäureanhydrid am schwersten bei der Hexahydrosäure, leichter bei der  $\Delta^4$ -Tetrahydrosäure, noch leichter bei der  $\Delta^{3,5}$ -Dihydrosäure bewirkt, indem bei dieser Reaction die entsprechenden cis-Anhydride entstehen; andererseits sind die trans-Säuren selber gegen Säuren und Alkalien beständiger als die cis-Säuren). Verfasser entwickelt fernerhin eine Theorie der Reduction mit Natriumamalgam; er bespricht sodann die Vorgänge bei der Oxydation der reducirten Benzolcarbonsäuren, welche entweder unter Sprengung des Ringes verläuft (Bildung von Adipinsäure [aus  $\Delta^1$ -Tetrahydrosäure], häufiger von complexen Körpern, sowie von Kohlensäure und Oxalsäure) oder unter Erhaltung des Ringes stattfindet (Bildung einer Dioxysäure, z. B. Tatrophthalsäure [Dioxytetrahydrophthalsäure] aus  $\Delta^1$ -Tetrahydrosäure, oder Wasserstoffabspaltung und Regenerirung des Benzolkerns). Der Abschnitt schliesst mit einer Theorie des Benzols; Verfasser gelangt darin zu der Ansicht, dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivate eine bestimmte Constitution zukommt: so wird die Phthalsäure als Derivat des Claus'schen Benzols aufgefasst, während Phloroglucin als Abkömmling des Kekulé'schen Benzols (*diese Berichte* XXIV, 2687) nachgewiesen worden ist:



*Experimenteller Theil.* Trans- $\Delta^{3,5}$ -Dihydrophthalsäure wird (in 58 procent. Ausbeute) erhalten, wenn man eine Lösung von Phthalsäure in essigsauerm Natrium mit Natriumamalgam reducirt und die Flüssigkeit während der Reduction durch Zusatz von Essigsäure stets sauer erhält. Die neue Säure bildet flache Prismen, schmilzt bei  $210^{\circ}$ ,

löst sich in 610 (15—17) Theilen Wasser von  $10^{\circ}$  ( $100^{\circ}$ ), verwandelt sich schnell durch Kochen mit Natronlauge, langsam (in 9 Stunden) durch Kochen mit Wasser quantitativ in  $\Delta^{2.6}$ -Dihydrosäure, entfärbt sofort Chamäleon, schwärzt beim Erwärmen sofort ammoniakalische Silberlösung, oxydirt sich durch Kochen mit Kupfersulfat zu Kohlensäure und Benzoësäure und liefert ein Tetrabromid und Dihydrobromid, welche beide nicht krystallinisch zu erhalten waren.

cis- $\Delta^{3.5}$ -Dihydrophthalsäure entsteht, wenn man die vorangehende (trans-) Säure 7 Minuten lang mit Essigsäureanhydrid kocht und dann Wasser hinzufügt; das Bleisalz der cis-Säure ist in Essigsäure fast unlöslich, während das der trans-Säure sich löst. Die cis-Säure löst sich in 93 Theilen Wasser von  $10^{\circ}$ , schmilzt bei  $173$ — $175^{\circ}$ , liefert ein Anhydrid in Nadeln vom Schmp.  $99$ — $100^{\circ}$  und verhält sich gegen Silber- und Kupfersalze wie die trans-Säure.

$\Delta^{2.6}$ -Dihydrophthalsäure wird am besten nach Astié's Vorschrift (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 577—578) bereitet, löst sich in 322 (506) Theilen Wasser von  $25^{\circ}$  ( $10^{\circ}$ ), geht durch längeres Kochen mit sehr concentrirtem Kali in  $\Delta^{2.4}$ -Säure (aber nie vollständig) über, wird durch Chamäleon zu Oxal- und Phthalsäure, durch Ferricyankalium und Alkali oder Braunstein und Schwefelsäure zu Benzoësäure oxydirt, und liefert ein Anhydrid in Tafeln oder Prismen vom Schmp.  $83$ — $84^{\circ}$ ; die (orangerothe) Lösung des letzteren bleicht vorübergehend den Lakmusfarbstoff. Das krystallisirte Dihydrobromid der  $\Delta^{2.6}$ -Dihydrosäure wird durch alkoholisches Kali übergeführt in  $\Delta^{2.4}$ -Dihydrophthalsäure, welche in Prismen vom Schmp.  $179$ — $180^{\circ}$  anschießt; sie ist leichter wasserlöslich als die  $\Delta^{2.6}$ -Säure, giebt mit Kupferacetat beim Erwärmen ein weisses amorphes Salz, welches sich beim Erwärmen wieder löst (was bei dem tiefgrünen Kupfersalz der  $\Delta^{2.6}$ -Säure nicht der Fall ist), verhält sich aber gegen Oxydationsmittel wie die  $\Delta^{2.6}$ -Säure. Das Anhydrid der  $\Delta^{2.4}$ -Säure bildet Würfel vom Schmp.  $102$ — $104^{\circ}$  und bleicht ebenfalls (s. oben) Lakmus; ihr Dihydrobromid bildet Blättchen vom Schmp.  $189$ — $190^{\circ}$ . In einer mit Soda neutralisirten, gekühlten Lösung wird die  $\Delta^{2.4}$ -Säure durch Natriumamalgam im Kohlensäurestrom reducirt zu cis- $\Delta^4$ -Tetrahydrophthalsäure, welche aus Wasser in Prismen vom Schmp.  $174^{\circ}$  anschießt, sich in 108.1 Theilen Wasser von  $6^{\circ}$  löst (die trans- $\Delta^4$ -Säure braucht dagegen 690 Theile), ein Anhydrid in quadratischen Tafeln vom Schmp.  $58$ — $59^{\circ}$  (aus Aether) liefert und identisch ist mit der früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 580) als  $\Delta^3$ -Säure beschriebenen, aus trans- $\Delta^4$ -Tetrahydrophthalsäureanhydrid erhaltenen Verbindung.

$\Delta^{1.4}$ -Dihydrophthalsäure entsteht, wenn man  $\Delta^{2.4}$ -Säure mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid 6 Minuten kocht, die Lösung im Vacuum verdunsten lässt, das verbliebene krystallinische Anhydrid durch Aus-

waschen mit etwas Benzol entfärbt, in kochendem Wasser löst und die Lösung verdunsten lässt; die neue Säure bildet flächenreiche Kristalle, schmilzt bei  $153^{\circ}$ , löst sich in 59.7 Theilen Wasser von  $6^{\circ}$  und geht durch Erwärmen für sich oder in wässriger Lösung oder durch Essigsäureanhydrid in das Anhydrid (Blättchen vom Schmp. 134 bis  $135^{\circ}$ ) über, welches leicht sublimirt und Lakmus nicht entfärbt. Die Säure liefert ein selbst in heisser Lösung beständiges Silbersalz, entfärbt Chamäleon fast sofort, wird durch Braunstein und Schwefelsäure, sowie durch Ferricyankalium und Alkali nur zu Phtalsäure oxydirt und giebt beim Kochen mit Natronlauge ein Gemenge von  $A^{2.6}$  und  $A^{2.4}$ -Dihydrosäure.

Gabriel.

11.) **Nitrirung und Bromirung der *p*-Brom-*o*-toluylsäure<sup>2)</sup>**, von Ad. Claus und Ludw. Beck (*Lieb. Ann.* 269, 207—216). Diese beiden Reactionen verlaufen bei der genannten Säure genau so, wie sie früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 860) für die *o*-Brom-*p*-toluylsäure nachgewiesen worden sind: man erhält nämlich bei der Nitrirung die beiden *m*-Nitroderivate<sup>3)</sup> (und zwar vorwiegend die *a*-*m*-Nitroverbindung), während die Bromirung nur zum *a*-*m*-Bromderivat führt. Die Beschreibung der beiden Nitroproducte folgt zunächst.

*a. m*-Nitro-*p*-brom-*o*-toluylsäure<sup>3)</sup>, aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $200^{\circ}$ , wird durch ihr ziemlich schwer lösliches Magnesiumsalz von der gleichzeitig entstandenen Isomeren (siehe unten) getrennt, und liefert die krystallinischen Salze  $\overline{AK} + H_2O$ ,  $\overline{ANa} + 4H_2O$ ,  $\overline{A_2Ba} + 4H_2O$ ,  $\overline{A_2Mg} + 7H_2O$ .

*m*-Nitro-*p*-brom-*o*-toluylsäure, Nadelchen vom Schmp.  $220^{\circ}$ , giebt das Salz  $\overline{A_2Ba} + H_2O$  und ein leicht lösliches, nicht krystallinisch erhältliches Mg-Salz.

*o*-Nitro-*p*-brom-*o*-toluylsäure (Nadeln vom Schmp.  $226''$ ), wird erhalten, indem man *o*-Nitro-*p*-brom-*o*-acetyluid (Schmp.  $206^{\circ}$ ) entacetylirt, dann nach der Sandmeyer'schen Methode in *o*-Nitro-*p*-brom-*o*-tolunitril (aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp.  $106—107^{\circ}$ ) verwandelt, dieses durch Schwefelsäure in das zugehörige Säureamid (Nadeln vom Schmp.  $235^{\circ}$ ) überführt und letzteres mit Salzsäure bei  $230—250^{\circ}$  in die Säure verwandelt. —

*a. m*-*p*-Dibrom-*o*-toluylsäure, Nadeln vom Schmp.  $210^{\circ}$ ; liefert das Salz  $\overline{A_2Ba} + 6H_2O$ .

*o*-*p*-Dibrom-*o*-toluylsäure (Nadeln vom Schmp.  $157^{\circ}$ ;  $\overline{A_2Ba} + 1H_2O$ ) wird aus seinem Amid (Nadeln vom Schmp.  $198^{\circ}$ ) durch Salzsäure bei  $250^{\circ}$  erhalten, welches man aus dem ent-

1) Fortsetzung von S. 27—28 dieses Bandes der Berichte.

2)  $CO_2H$  bei 1.

sprechenden Nitril (Nadeln vom Schmp.  $86^{\circ}$ ) durch Schwefelsäure bereitet hatte; das Nitril war nach Sandmeyer's Methode aus *o-p*-Dibrom-*o*-toluidin hergestellt.

**12. Zur Kenntniss der Dibrombenzoëssäuren, von Ad. Claus und Alb. Weil (Lieb. Ann. 269, 216—224).**

1. *Di-o*-dibrombenzoëssäure. Zur Darstellung dieser Säure wird 3,5-Dibromacetanilid (Schmp.  $215^{\circ}$ ) nitriert, wobei viel *o*-Nitro-*di-m*-dibromacetanilid (Schmp.  $163^{\circ}$ ) neben wenig *p*-Nitro-*di-m*-dibromacetanilid (Schmp.  $270$ — $271^{\circ}$ ) entsteht. Letzteres geht durch Schwefelsäure in *p*-Nitro-*di-m*-dibromanilin (citronengelbe Nadeln vom Schmp.  $186^{\circ}$ ) über, welches durch Entamidiren *Di-o*-dibromnitrobenzol (gelbliche Blättchen vom Schmp.  $84^{\circ}$ ) ergibt. Dies wird zu *Di-o*-dibromanilin vom Schmp.  $81^{\circ}$  ( $83$ — $84^{\circ}$  nach Heinichen: *diese Berichte* XXII, Ref. 804) reducirt, dann nach Sandmeyer in das *Di-o*-dibrombenzonitril (Schmp.  $151^{\circ}$ ) verwandelt und letzteres zur gewünschten *Di-o*-dibrombenzoëssäure (Schmp.  $189^{\circ}$ ;  $\bar{A}_2$  Ba +  $3\text{H}_2\text{O}$ ) verseift.

2. *o-p*-Dibrombenzoëssäure (Schmp.  $166.5^{\circ}$ ;  $\bar{A}_2$  Ba +  $3\text{H}_2\text{O}$ ); vergl. auch Neville und Winther, *diese Berichte* XIII, 972) ist von den Verfassern aus dem zugehörigen Nitril (Schmp.  $79$ — $80^{\circ}$ ) hergestellt worden, welches aus 2,4-Dibromanilin bereitet war.

3. *o-a.m*-Dibrombenzoëssäure bildet flache Nadeln vom Schmp.  $153^{\circ}$ , liefert ein Baryumsalz, welches aus wässrigem Alkohol mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , aus Wasser mit 6 resp.  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt, und wird aus dem zugehörigen Nitril (Schmp.  $132^{\circ}$ ) bereitet; (letzteres aus 2,5-Dibromanilin).

4. *Di-m*-brombenzoëssäure (Schmp.  $209^{\circ}$ ;  $\bar{A}_2$  Ba +  $4\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht aus dem zugehörigen Nitril (Schmp.  $89^{\circ}$ ), welches aus 3,5-Dibromanilin bereitet war.

**13. Zur Kenntniss der 3,5- und der 2,6-Dichlorbenzoëssäuren, von Ad. Claus und Alf. Stavenhagen (Lieb. Ann. 269, 224—231).** *Di-m*-dichlorbenzoëssäure (Schmp.  $182^{\circ}$ ;  $\bar{A}_2$  Ba +  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; Lellmann und Klotz) gewinnt man aus dem zugehörigen Nitril (Schmp.  $65^{\circ}$ ) und dieses aus 3,5-Dichloranilin. — *Di-o*-dichlorbenzoëssäure vom Schmp.  $132$ — $133^{\circ}$  wird aus ihrem Nitril (Schmp.  $49^{\circ}$ ), und dieses aus 2,6-Dichloranilin erhalten; ihr Barytsalz enthält  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; sie entsteht auch (neben der 2,4-Dichlorsäure), wenn man das aus Chlor und *o*-Chlortoluol erhaltliche Gemisch von 2,4- und 2,6-Dichlortoluol mit Chamäleon oxydirt (siehe Trennung der Säuren im Original).

Gabriel.

Zur Kenntniss der Chinaalkaloide, von Ad. Claus (*Lieb. Ann.* 269, 232—294). Seit Verfasser gemeinsam mit Buchner (*diese Berichte* XI, 1820) gefunden hatte, dass Cinchonidinjodäthylat mit Kalilauge eine tertiäre Base von der Zusammensetzung eines Aethylcinchonidins giebt und ferner noch 1 Mol. Jodäthyl zu addiren vermag, hat er diese Reactionen weiter verfolgt, um Aufschluss über die Constitution der Chinaalkaloide namentlich betreffs der Functionen ihrer Stickstoffatome zu erhalten. — Er beschreibt zunächst die folgenden, schon seit längerer Zeit bereiteten Verbindungen. Chinidin-derivate, ( $\bar{B} = C_{20}H_{24}N_2O_2$ ):  $\bar{B}$ ,  $CH_3J + H_2O$  vom Schmp.  $248^{\circ}$  unter Zerfall;  $\bar{B}$ ,  $C_2H_5J$  schmilzt bei  $248^{\circ}$  unter Aufschwellen;  $\bar{B}$ ,  $C_2H_5Br + H_2O$  vom Schmp.  $238^{\circ}$  unter Zerfall;  $\bar{B}$ ,  $C_6H_5CH_2Cl$  ist glasartig, schmilzt bei  $190-195^{\circ}$ ;  $\bar{B}$ ,  $2 CH_3J + 1\frac{1}{2} H_2O$ , Schmp.  $156^{\circ}$  unter Zerfall;  $\bar{B}$ ,  $2 C_2H_5J + H_2O$  ( $1\frac{1}{2} H_2O$ ), Schmp.  $205^{\circ}$  unter Zerfall;  $\bar{B}$  ( $C_2H_5NO_3$ ) $_2 + H_2O$ , Schmp.  $91^{\circ}$ ;  $\bar{B}$  ( $C_2H_5$ ) $_2SO_4$  und  $\bar{B}$   $2 C_2H_5Cl$  sind syrupös; Methyl- resp. Aethylcinidin  $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$  resp.  $C_2H_5(C_2H_5)N_2O_2$  sind ölförmig. Chinidin-äthyljodid wird, nach vorheriger Ueberführung in das quaternäre Ammoniumhydroxyd, durch Chamäleon oxydirt zu Aethylchiteuidin  $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O_4$ , welches mit 3—4  $H_2O$  krystallisirt, wasserfrei bei  $287^{\circ}$  schmilzt, und ein Platinsalz mit 2  $H_2O$  liefert. — Chinidinchlorbenzylat (1 Mol.) (s. oben) wird durch Chamäleon (3 Mol. Sauerstoff) oxydirt zu Benzylidoxycinchotenin  $C_{18}H_{19}(C_7H_7)N_2O_5$ , welches in Nadeln vom Schmp.  $278^{\circ}$  anschießt und folgende Salze liefert:  $\bar{B}$ .  $2 HCl + H_2O$ ,  $\bar{B}$ .  $H_2PtCl_6$  (Schmp.  $290-291^{\circ}$  unter Zerfall),  $\bar{B}$ .  $H_2HgCl_4$ ,  $\bar{B}$ .  $H_2SO_4 + x H_2O$ ,  $\bar{B}$ .  $HNO_3 + 2 H_2O$  vom Schmp.  $178^{\circ}$ ,  $\bar{B}$ .  $2 CH_3J + 3\frac{1}{2} H_2O$  vom Schmp.  $198^{\circ}$  unter Zerfall,  $\bar{B}$ .  $2 C_2H_5Br$  vom Schmp.  $210^{\circ}$  unter Zersetzung. In analoger Weise wird Cinchonidinchlorbenzylat oxydirt zu Benzylidoxycinchotenidin  $C_{18}H_{19}(C_7H_7)N_2O_5$  vom Schmp.  $248^{\circ}$ , welches die Salze  $\bar{B}$ .  $H_2PtCl_6$  und  $\bar{B}$ .  $H_2HgCl_4$  liefert. Aus Cinchonidinchlorbenzylat  $C_{19}H_{22}N_2O$ .  $C_7H_7Cl + H_2O$  vom Schmp.  $198^{\circ}$  wurde ein Platinsalz (+ 1  $H_2O$ ), ein Quecksilberchloridsalz, ein Nitrat erhalten und ferner Benzylcinchonidin  $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$  (Oel) dargestellt, dessen Platinsalz mit 3  $H_2O$  krystallisirt.

Um die Verschiedenheit der beiden in den Chinaalkaloiden enthaltenen Stickstoffatome zu erweisen, hat Verfasser die folgenden Cinchoninderivate ( $\bar{B} = C_{19}H_{22}N_2O$ ) untersucht; ihre krystallographische Untersuchung von Fock hat auf's Deutlichste bewiesen, dass für die beiden Diadditionsproducte des Cinchonins mit je 1 Mol.  $CH_3J$  und  $C_2H_5J$  die Reihenfolge, in der die beiden Jodalkyle addirt

sind, einen ebenso grossen Unterschied in den Eigenschaften bedingt, wie ihn sonst etwa die Anwendung eines anderen Alkylrestes hervorruft:  $\bar{B} \cdot CH_3J \cdot HJ + H_2O$  vom Schmp.  $240-242^\circ$  unter Zerfall, monosymmetrisch;  $\bar{B} \cdot CH_3J \cdot CH_3J + 2 H_2O$  rhombisch;  $\bar{B} \cdot CH_3J \cdot C_2H_5J + 2 H_2O$ , Schmp.  $240-245^\circ$  unter Zerfall, rhombisch;  $\bar{B} \cdot C_2H_5J \cdot HJ + H_2O$ , Schmp.  $225^\circ$  unter Zerfall, monosymmetrisch;  $\bar{B} \cdot C_2H_5J \cdot CH_3J$  vom Schmp.  $255^\circ$  unter Zerfall, monosymmetrisch;  $\bar{B} \cdot C_2H_5J \cdot C_2H_5J$  krystallisirt rhombisch (wasserfrei oder  $+ 2 H_2O$ ). —  $\bar{B} \cdot C_2H_5CN$ , Schmp.  $160-165^\circ$  unter Zerfall;  $\bar{B} \cdot C_2H_5J \cdot HgCy_2$ , Schmp.  $210^\circ$  unter Zerfall;  $\bar{B} \cdot C_2H_5Br \cdot HgCy_2$ , Schmp.  $200^\circ$  unter Zerfall;  $\bar{B} \cdot C_7H_7Cl \cdot HgCy_2$ , Schmp.  $220^\circ$  unter Zerfall,  $\bar{B} \cdot C_2H_5J \cdot AgCy$ ;  $\bar{B} \cdot C_2H_5Br \cdot AgCN$ , Schmp.  $194^\circ$  unter Zersetzung. — Die Di-Halogenalkylate der Chinaalkaloide tauschen, wenn man sie mit Silbersalzen anderer Säuren und Wasser geeignet behandelt, ihre Halogenatome gegen andere Halogene resp. gegen die betr. Säurereste aus. So wurden aus Cinchonindijodäthylat dargestellt: ( $\bar{B} = C_{19}H_{22}N_2O$ ):  $\bar{B} \cdot (C_2H_5NO_3)_2$ , Schmp.  $245^\circ$  unter Aufblähen;  $\bar{B} \cdot (C_2H_5Cl)_2 PtCl_4 + H_2O$ , Schmp.  $246-247^\circ$  unter Zerfall;  $\bar{B}(C_2H_5)_2SO_4 + 2 H_2O$ , Schmp.  $208^\circ$  unter Zerfall;  $\bar{B}(C_2H_5Cl)_2 + 2 H_2O$ , Schmp.  $205^\circ$  unter Zerfall;  $\bar{B}(C_2H_5J)_2 \cdot 2 HgCy_2$ , Schmp.  $155^\circ$  unter Zerfall;  $\bar{B}(C_2H_5Br)_2 \cdot 2 HgCy_2$ , Schmp.  $180^\circ$  unter Zerfall. — Die neuen tertiären Basen, welche durch Kalilauge (nicht Silberoxyd) aus den Halogenalkylaten der Chinabasen unter Austritt von Halogenwasserstoff hervorgehen (siehe die Einleitung) und deren Salze mit den Halogenalkylaten nicht identisch sind, hatte mau nach den bereits früher ausgesprochenen Ansichten des Verfassers entweder als Alkylderivate oder als Alkylenderivate der Chinabase aufzufassen. Er entscheidet sich nunmehr für die letztere Auffassung, weil sie den Thatsachen am besten Rechnung trägt. Um die Natur des Wasserstoffatoms, welches in Form von Halogenwasserstoff aus den Halogenalkylaten der Chinabasen austritt, an ähnlichen, aber einfacher zusammengesetzten Verbindungen zu studiren, waren früher die Halogenalkylate des Chinolins herangezogen worden; dabei zeigte es sich zwar, dass auch diese durch Kalilauge Halogenwasserstoff abspalten und zwar unter Bildung von Alkylenchinolin. Allein die Entstehung der Alkylenchinoline kann nicht auf dem gleichen Vorgang wie die der Alkylenderivate der Chinaalkaloide beruhen, da die ersteren Salze liefern, welche mit den ursprünglichen Chinolinaalkylaten identisch sind, und da dieselben Alkylenchinoline auch durch Silberoxyd aus den Halogenalkylaten entstehen. Dagegen ist neuerdings (*Journ. f. prakt. Chem.* 38, 491, 41, 341) beobachtet worden,



cinchoxin (richtiger Tetraäthylidencinchoxin)  $[(C_2H_4)_2C_{19}H_{22}N_2R]_2O$ , welches zwar ebenfalls zweisäurig ist, in welchem aber, wie die Formel zeigt, der in einem Mol. Cinchonin 2 N enthaltende Complex nur noch einwerthig fungirt. Das Diäthylidencinchoxin kann durch absoluten Aether, in welchem es unlöslich ist, von Diäthylidencinchonin getrennt werden und bildet ein hell- bis dunkelrothes Pulver. Die beiden neuen Basen liefern Monohalogenalkylate mit den Eigenschaften der Cinchoninmonohalogenalkylate, nehmen also das Halogenalkyl am I. Stickstoffatom auf. Das Diäthylidencinchonin-Bromäthylat,  $(C_2H_4)_2C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5Br$ , ist amorph und liefert mit Kali das Tri-Aethylidencinchonin,  $(C_2H_4)_3C_{19}H_{22}N_2O$ , als braunes Harz, welches bereits gewisse Mengen des entsprechenden Tri-äthylidencinchoxins enthält. Das Di-Aethyliden-Cinchonin-Bromäthylat,  $[(C_2H_4)_2C_{19}H_{22}N_2O]_2O(C_2H_5Br)_2$ , wurde als brauner Syrup erhalten.

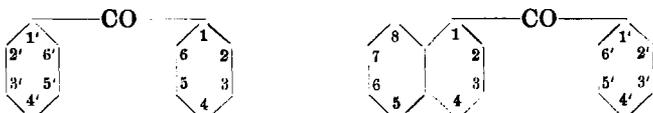
Gabriel.

**Ueber Oxyketonfarbstoffe**, von C. Graebe und A. Eichengrün (*Lieb. Ann.* 269, 295—317). Die Verfasser haben bereits selber in diesen Berichten XXIV, 967 einen kurzen Auszug aus der vorliegenden Untersuchung mitgetheilt. Folgendes ist nachzutragen.

I. Trioxybenzophenon 2, 3, 4 (oder 3, 4, 5)<sup>1)</sup> (Alizarin gelb A)  $C_{13}H_{10}O_4 + H_2O$ , aus Benzoësäure und Pyrogallol, krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt entwässert bei 140—141°, liefert die Salze resp. Aether  $C_{13}H_9O_4Na$  (gelbe Nadeln),  $C_{13}H_9O_4K$  (hellgelbes Pulver),  $C_{13}H_9O_4Pb$  (hellgelbes Pulver),  $C_{13}H_9O(C_2H_5O)_3$  (weisse Blättchen vom Schmp. 117°),  $C_{13}H_9O_4 \cdot CH_3$  in schwefelgelben Krystallen vom Schmp. 165°,  $C_{13}H_9O_4(CH_3)_2$ , farblose Krystalle vom Schmp. 131° und  $C_{13}H_7O_4(CH_3)_2(C_2H_5O)$  in farblosen Prismen vom Schmp. 98°. Aus der Triacetylverbindung wurden das zugehörige Phenylhydrazon (farblose Blättchen vom Schmp. 130°) und das Oxim (gelbliche Nadelchen vom Schmp. 135°) erhalten. Aus dem Trioxybenzophenon liessen sich ein Mono-, Di- und Trinitroderivat von den Schmp. 123° bezw. 133° bezw. 118° gewinnen.

II. 2, 3, 4, 2'-Tetraoxybenzophenon,  $C_{13}H_{10}O_5$ , aus Salicylsäure und Pyrogallol, bildet grünliche Blättchen vom Schmp. 100° (wasserfrei bei 149°), liefert  $C_{13}H_9O_5Na + H_2O$  in schwefelgelben Kryställchen

<sup>1)</sup> Die Derivate der Ketone werden unter Benutzung der folgenden Schemata bezeichnet



und  $C_{13}H_6O_5(C_2H_3O)_4$  in farblosen Krystallschuppen vom Schmp.  $118^\circ$ , zerfällt bei  $200 - 240^\circ$  in  $H_2O$  und 3, 4-Dioxyxanthon  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix} > C_6H_2(OH)_2$  (vgl. l. c.) und wird durch Brom und Eisessig in der Kälte in Bromtetraoxybenzophenon (schwefelgelbe Prismen vom Schmp.  $200^\circ$ ), beim Erwärmen dagegen in Bromdioxyxanthon (farblose Nadeln, bei  $360^\circ$  noch nicht schmelzend) und durch Bromüberschuss in Tribromdioxyxanthon (farblos, bei  $360^\circ$  noch nicht schmelzend) verwandelt.

III. Tetraoxynaphtylphenylketon (4, 3', 4', 5'; ?)  $C_{17}H_{12}O_5 + H_2O$  (aus Gallussäure und  $\alpha$ -Naphтол), bildet grünelbe Prismen vom Schmp.  $246^\circ$ , liefert  $C_{17}H_{11}O_5K$  (braun, pulvrig),  $C_{17}H_{11}O_5Na$  (braune Nadeln), ein Phenylhydrazon (gelbbraune Blättchen vom Schmp.  $210^\circ$ ) und ein Tetracetylderivat (gelbe Krystalle vom Schmp.  $129^\circ$ ), wird durch Schwefelsäure wieder in die beiden Componenten zerlegt, durch Brom in  $C_{34}H_{16}O_9Br_6$  (gelbe Krystalle vom Schmp.  $293^\circ$ ) und  $C_{17}H_7O_4Br_3$  (?) (gelbe Prismen vom Schmp.  $246^\circ$ ) verwandelt und schliesslich durch Salpetersäure in  $C_{17}H_{10}O_5(NO_2)_2$  (gelbe Nadeln vom Schmp.  $134^\circ$  unter Zerfall) übergeführt.

**Verhalten der aromatischen Oxyketone gegen Schwefelsäure und Ammoniak**, von C. Graebe und A. Eichengrün (*Lieb. Ann.* 269, 318 — 323). Durch Einwirkung von Schwefelsäure zerfallen aromatische Oxyketone derart, dass der kein oder am wenigsten Sauerstoff enthaltende Benzolkern als Säure und der andere als ein- oder mehrwerthiges Phenol (bezw. dessen Sulfosäure, wenn die Schwefelsäure concentrirt ist) auftritt. So wurde *p*-Oxybenzophenon in Benzoëssäure und Phenol, *p*-Dioxybenzophenon in *p*-Oxybenzoëssäure und Phenol, 2,4'-Dioxybenzophenon in Salicylsäure und Resorcin gespalten u. s. w.; dagegen gehen unter denselben Umständen *o*-Dioxybenzophenon (2,2') in Xanthon und die Euxanthonssäure in Euxanthon über. In Berührung mit alkoholischem Ammoniak verwandelt sich *o*-Dioxybenzophenon nach einigen Stunden in Oxyamidobenzophenon (2,6'), welches in gelben Krystallen vom Schmp.  $222^\circ$  anschießt und durch Erhitzen in Ammoniak und Xanthon zerfällt. Durch Behandlung mit Ammoniak wird ferner 2, 3, 4, 2'-Tetroxybenzophenon in Dioxyxanthon verwandelt, *p*- und *o-p*-Dioxybenzophenon nicht angegriffen und Salicylresorcin in Salicylamid und Resorcin gespalten.

**Notiz über Einwirkung der Hitze auf Salicylsäure**, von C. Graebe und A. Eichengrün (*Lieb. Ann.* 269, 323 — 325). Die Säure verwandelt sich bei  $200 - 220^\circ$  grösstentheils in Salol,  $OH.C_6H_4.CO_2C_6H_5$ , und giebt bei der Destillation Xanthon, welches also, wie Klepl (*Journ. pr. Chem.* 28, 218) vermuthet hat, aus dem intermediär entstandenen Salol hervorgegangen ist.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele, von O. Wallach, 19. Abhandlung (*Lieb. Ann.* 269, 326—376; 18. Abhandlung siehe *diese Berichte* XXV, Ref. 413). Studien in der Campher- und Fenchon-Reihe (S. 326—347). Nachdem sich ergeben hat, dass die ursprünglich aufgestellten Constitutionsformeln die Beziehungen zwischen Campher und Fenchon nicht richtig wiedergeben (*diese Berichte* XXIV, Ref. 444—446), führt Verfasser die vergleichende Untersuchung der Derivate dieser Körper weiter. Das Anhydrid aus Fenchonoxim  $C_9H_{15}CN$  vereinigt sich mit 1 Mol. HBr bezw. HJ bezw. HCl zu Krystallen vom Schmp.  $60^\circ$  bezw.  $52-55^\circ$  bezw.  $57$  bis  $58^\circ$ . Die entsprechenden Additionsproducte aus Campheronitril waren nicht krystallisirbar. Fenchonitril [bezw. Campheronitril] hat Sdp.  $217-218^\circ$  [ $226-227^\circ$ ],  $d_{20^\circ} = 0.898$  [0.910],  $n_D$  bei  $20^\circ$  1.46108 [1.46648].  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isufenchoxim: Fenchonitril verwandelt sich durch kochendes alkoholisches Kali in  $\alpha$ -Isufenchoxim  $C_{10}H_{17}NO$  vom Schmp.  $113-114^\circ$ , welches durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in  $\beta$ -Isufenchoxim vom Schmp.  $137^\circ$  übergeht. Letzteres hat basischen Charakter, entfärbt (in Lösung) nicht Brom, und wird — gleich dem Fenchon — zu Dimethylmalonsäure oxydirt. Vergleich zwischen Fencholensäure und Campholensäure: Erstere siedet bei  $260-261^\circ$ , hat  $d_{16^\circ} = 1.0045$ ,  $n_D = 1.4768$ , ist eine ungesättigte Säure, und liefert ein Hydrochlorid  $C_{10}H_{17}ClO_2$  (Drusen vom Schmp.  $97-98^\circ$ ). Campholensäure hat Sdp.  $258-261^\circ$ ,  $d_{19^\circ} = 0.9920$ ,  $n_D = 1.47125$ ; sie ist eine ungesättigte Säure und liefert bei der Oxydation eine (anscheinend einbasische) Säure  $C_{10}H_{18}O_4$  vom Schmp.  $144-145^\circ$ . Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei  $180-200^\circ$  wurde aus Fencholensäure (bequemer aus Fenchonitril) Dihydrofencholen  $C_9H_{18}$  (oder  $C_{10}H_{20}$ ?) vom Sdp.  $141-142^\circ$ ,  $d_{20^\circ} = 0.7900$ ,  $n_D = 1.43146$  erhalten. Aus Campholensäure wird unter denselben Bedingungen ebenfalls eine Verbindung  $C_9H_{18}$  (oder  $C_{10}H_{20}$ ?) (Sdp.  $135-140^\circ$ ,  $d_{20^\circ} = 0.773$ ,  $n_D = 1.42491$ ) gewonnen. Da diese Kohlenwasserstoffe  $C_9H_{18}$  (oder  $C_{10}H_{20}$ ?) ihrem Verhalten nach gesättigt sind, folgt, dass in der Campholen- und Fencholensäure sowie in ihren Nitrilen noch eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome und nur eine Aethylenbindung (entgegen Bamberger, *diese Berichte* XXI, 1128) enthalten ist.

**Vergleichung des Bornylamins und Fenchylamins** (S. 347 bis 368). Bearbeitet von J. Griepenkerl, fortgesetzt von H. Lührig.

I. Bornylamin, nach Leuckart und Bach (*diese Berichte* XX, 104) aus Campher und Ammoniumformiat bereitet, siedet bei  $199$  bis  $200^\circ$ , schmilzt bei  $159-160^\circ$ , liefert ein krystallisirtes Tartrat ( $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$ ) und Pikrat, und giebt mit Schwefel-

kohlenstoff  $\text{CS}_2$   $2\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ , welches durch kochenden Alkohol in  $\text{CS}(\text{NHC}_{10}\text{H}_{17})_2$  vom Schmp.  $223\text{--}224^\circ$  übergeht. Formylbornylamin (ebenso Bornylamin) wird durch Essigsäureanhydrid bei  $200\text{--}210^\circ$  in Campher verwandelt. Formylbornylamin liefert, bei der Oxydation mit Chromsäurelösung ein campherähnlich riechendes Product  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  oder  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  vom Schmp.  $159^\circ$ . Benzylbornylamin siedet bei  $184^\circ$  unter 14 mm Druck und liefert ein krystallisiertes Jodmethylat. Benzylidenbornylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{CHC}_6\text{H}_5$  ist ein Oel; sein Chlorhydrat zerfällt durch Wasser in Benzaldehyd und Bornylamin. — Dibornylamin  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}$  reagirt entgegen den Angaben von Leuckart (*diese Berichte* XX, 113) und Lampe (Dissert.) neutral, schmilzt bei  $43\text{--}44^\circ$ , siedet bei  $180\text{--}181^\circ$  [12 mm], liefert die Salze  $\overline{\text{B}}\text{HCl}$  (Schmp.  $260^\circ$  unter Zerfall),  $\overline{\text{B}}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\overline{\text{B}}\text{HBr} \cdot \text{Br}_2$  (goldgelb, Schmp.  $184^\circ$ ),  $\overline{\text{B}}\text{HNO}_2$ ; es liess sich weder acetyliren noch benzoyliren.

II. Fenchylamin (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 445) giebt krystallisierte Salze mit HJ und  $\text{HNO}_2$ , die Harnstoffe  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$  (Nadeln vom Schmp.  $170\text{--}171^\circ$ ),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}$  (Spiesse vom Schmp.  $153\text{--}154^\circ$ ),  $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17})_2$  (Blättchen vom Schmp.  $210^\circ$ ), und ein Acetyl- resp. Benzoylderivat vom Schmp.  $98^\circ$  resp.  $133\text{--}135^\circ$  (nicht  $92^\circ$  resp.  $89.5^\circ$ , wie l. c. angegeben). Benzylfenchylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7)$  vom Sdp.  $190$  bis  $191^\circ$  [16 mm] und  $d_{20^\circ} = 0.9735$ , liefert ein krystallisiertes Chlorhydrat, Platinsalz und Nitrosamin (Schmp.  $93^\circ$ ). Fenchylamin setzt sich ferner um 1. mit Benzaldehyd zu  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5$  (Nadeln, Schmp.  $42^\circ$ ), 2. mit Salicylaldehyd zu  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  (Nadeln, Schmp.  $95^\circ$ ), 3. mit Chloral zu  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NHCOH}$ , 4. mit Oxalester zu  $[\text{CONHC}_{10}\text{H}_{17}]_2$  (Prismen oder Platten, Schmp.  $188^\circ$ ), 5. mit  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{17}$  (wasserunlösliche Krystalle) und 6. mit Jodmethyl zu  $\text{CH}_3 \cdot \text{NHC}_{10}\text{H}_{17}$ , welches den Sdp.  $201$  bis  $202^\circ$ ,  $d_{20.5^\circ} = 0.8950$ ,  $n_D = 1.46988$  zeigt und ein Chlorhydrat, Platinsalz und Nitrosamin (Schmp.  $52\text{--}53^\circ$ ) — sämtlich krystallisierend — liefert.

Ueber Fencholenamin,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; bearbeitet von L. Jenckel, (S. 369—376). Wenn man Fenchonitril  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}$  (-Anhydrid des Fenchonoxims) mit Alkohol und Natrium reducirt (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 445), so entsteht als Hauptproduct Fencholenamin  $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{NH}_2$ , welches unter  $21\text{--}24$  mm Druck gegen  $110\text{--}115^\circ$ , unter Luftdruck bei  $205^\circ$  siedet, die krystallisierten Salze  $\overline{\text{B}} \cdot \text{HNO}_3$  und  $\overline{\text{B}}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ , liefert, sich als ungesättigte Verbindung mit zwei Mol. HCl verbindet, (vergl. l. c.), ein Benzoylderivat (Schmp.  $88\text{--}89^\circ$ ), eine Acetylverbindung (Oel vom Sdp.  $180^\circ$  [21 mm]) und mit Furfural ein Condensationsproduct  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{O}$  (Sdp.  $167^\circ$  [16 mm]) giebt. Als Nebenproduct tritt bei der Bereitung des Fencholenamins eine hoch-

siedende Base (Sdp.  $148^{\circ}$  bei 21 mm) von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot H_2O$  auf. Fencholenaminnitrat und Natriumnitrat setzen sich zu Fencholenalkohol  $C_{10}H_{18}O$  ( $C_9H_{15}CH_2OH?$ ) um, welcher den Sdp.  $96^{\circ}$  bei 17 mm,  $d_{20}^{\circ} = 0.8980$ ,  $n_D^{20} = 1.4739$  zeigt, terpineolartig riecht und durch Chromsäure anscheinend nicht leicht angegriffen wird, so dass es noch fraglich ist, ob wirklich ein primärer Alkohol vorliegt.

Gabriel.

**Ueber das Aristolochin, einen giftigen Bestandtheil der Aristolochia-Arten**, von J. Pohl (*Arch. f. exp. Pathol. und Pharm.* 29, 282—301). Zur Darstellung des mit Aristolochin bezeichneten Körpers werden die reifen Samen von *Arist. clematis* oder die Wurzeln von *Arist. rotunda* oder *longa* mit Petroläther, dann mit 96 procentigem Alkohol ausgekocht. Der syrupöse Rückstand des alkoholischen Extractes wird mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter  $H_2SO_4$  versetzt. Der ausfallende gelbbraune Niederschlag wird nach dem Trocknen bei  $40^{\circ}$  mit Petroläther erschöpft und in Alkohol oder Aether gelöst. Beim Verdunsten dieser Lösungsmittel erscheint er in orangefarbenen Krystallnadeln, welche bei  $215^{\circ}$  sich bräunen. Die Analyse ergab die Formel:  $C_{32}H_{22}N_2O_{13}$ . Der Körper ist unlöslich in Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff; löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol etc.; leicht löslich in Alkalien und alkalischen Erden. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelgrüner Farbe. Die Kalischmelze färbt sich purpurroth. Der Körper reducirt Kupferlösung nicht. Neutrale wässrige Lösungen seiner Alkaliverbindungen werden durch neutrales und bas. Bleiacetat, durch colloïdes Eisenoxyd, Zinksulfat, Silbernitrat gefällt. Die Salze des Aristolochins werden durch Kohlensäure zerlegt. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig, erhält man einen in Benzol löslichen, in Alkalien kaum löslichen Körper, dessen alkoholische Lösung grün fluorescirt. Er löst sich in concentrirter  $H_2SO_4$  mit gelbgrüner Farbe. Ueber die physiologische Wirkung des Aristolochins siehe d. Orig.

Krüger.

**Ueber eine Reaction der Aldehyde und Ketone mit aromatischen Nitroverbindungen**, von Béla v. Bittó (*Lieb. Ann.* 269, 377—382). Aldehyde und Ketone der Fettreihe, sofern sie eine nicht substituirte Gruppe  $CH_n \cdot COH$  oder  $CH_n \cdot CO$  enthalten, ferner die sog. gemischten Ketone, die aromatischen Ketone, welche auch noch ein Radical der Fettreihe enthalten (auch Ketonsäuren), geben mit gewissen aromatischen Nitroverbindungen — besonders mit *m*-Dinitrobenzol — unter Zusatz von Alkali und eventuell (zur Auflösung) Alkohol eine Rothfärbung, welche auf Zusatz von organischen Säuren oder von Metaphosphorsäure entweder unverändert bleibt, oder die Nuance wechselt oder verschwindet. Die mit *m*-Dinitrobenzol erhal-

tenen Färbungen stehen auch der Intensität nach den durch Nitroprussidnatrium (*diese Berichte* XXV, Ref. 324) hervorgerufenen am nächsten.

Gabriel.

**Ueber *o*-Chlorbenzaldoxime**, von Robert Behrend und Detlev Nissen (*Lieb. Ann.* 269, 390—403). Während Benzantialdoxim und seine *p*- und *m*-Substitutionsproducte nach Beckmann durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung in die entsprechenden Syanaldoxime umgelagert werden können, ist bei den *o*-substituirten aromatischen Aldoximen eine Umlagerung auf diesem Wege nicht gelungen. Verfasser haben aber auf einem anderen Wege die zwei stereoisomeren *o*-Chlorbenzaldoxime erhalten: Wie nämlich Bisnitrosyl-*p*-nitrobenzyl  $(\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_4)_2(\text{NO})_2$  durch Alkalien ein Gemisch von Syn- und Anti-*p*-Nitrobenzaldoxim ergibt (*diese Berichte* XXIV, Ref. 529), so liess sich auf analogem Wege aus Bisnitrosyl-*o*-chlorbenzyl das Syn- und Anti-*o*-Chlorbenzaldoxim gewinnen. Zur Darstellung der genannten Nitrosylverbindung verfahren Verfasser wie folgt. Aus Hydroxylamin und *o*-Chlorbenzylchlorid wurde  $\beta$ -Dichlorbenzylhydroxylamin  $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NOH}$ , (Schmp. 116—117°;  $(\text{ClC}_7\text{H}_6)_2\text{N} \cdot \text{OH}$ , HCl Schmp. 135—155°) bereitet, dieses durch Kaliumbichromat und Essigsäure zu *o*-Chlorbenzylisoo-*o*-chlorbenzaldoxim Cl.

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{N} \cdots \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{array}$$

(Nadeln vom Schmp. 98—99°) oxydirt, letzteres durch Erhitzen mit Salzsäure in Chlorbenzaldehyd und  $\beta$ -Chlorbenzylhydroxylamin  $\text{ClC}_7\text{H}_6 \cdot \text{NHOH}$  (Blättchen vom Schmp. 72—74.5°;  $\text{ClC}_7\text{H}_6 \cdot \text{NHOH}$ , HCl, Schmp. 153—158°) übergeführt und die entstandene Base in ihr Nitrosoderivat  $\text{ClC}_7\text{H}_6 \cdot \text{N}(\text{NO})\text{OH}$  (Prismen vom Schmp. 48—49°) verwandelt. Aus dem Nitrosoprodukt gewinnt man nach dem bereits früher (loc. cit.) benutzten Verfahren Bisnitrosyl-*o*-chlorbenzyl  $(\text{ClC}_7\text{H}_7)_2(\text{NO})_2$  (Nadeln vom Schmp. 115.5°—117°); daraus wurden durch Natronlauge erhalten 1) das schon bekannte, als *o*-Chlorbenzantialdoxim zu bezeichnende Product vom Schmp. 75—76°, dessen Acetylderivat durch Soda nicht verändert wird und durch Kalilauge in das Antioxim zurückgeht; 2) das neue *o*-Chlorbenzylsynaldoxim, welches etwas über 100° (98—102°) unter Umwandlung in die Antiverbindung schmilzt, und dessen Acetylproduct durch Soda schon in der Kälte schnell in *o*-Chlorbenzonitril übergeht; auch durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung wird das Synaldoxim in das Antialdoxim verwandelt. Die Umlagerung findet demnach im umgekehrten Sinne statt wie bei den Oximen des Benzaldehyds und seiner *m*- und *p*-Derivate. Gabriel.

**Beiträge zur Geschichte der Oenanthylsäure IV.**, von O. von Forselles und H. A. Wahlforss (*Verh. finn. Soc. d. Wissensch.* 34). Die Verfasser haben einige Derivate der normalen Oenanthylsäure

dargestellt und ausführlicher beschrieben. Oenanthylchlorid siedet bei 168—172°. Spec. Gew. bei 17° = 0.9667. Oenanthylsäureanhydrid, aus trockenem Natriumsalz und Chlorid, bildet eine ölige Flüssigkeit, die bei 255—258° siedet. Spec. Gew. bei 17° = 0.9123. Wenn das Anhydrid destillirt wird, findet immer zum Theil Zersetzung statt, wobei eine bei 261—263° siedende Substanz, die noch nicht näher untersucht wurde, entsteht. Heptonitril, aus Oenanthylsäure und Rhodanblei, ist identisch mit dem aus den neutralen Oxydationsproducten des Ricinusöls von Wahlforss (*diese Berichte* XXIII, Ref. 404) isolirten Heptonitril. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol, Destillation mit Wasser und Auffangen der Dämpfe in Salzsäure, wurde salzsaures Heptylamin erhalten. Durch Erwärmen der Wasserlösung dieses Salzes mit Kaliumcyanat entstand Heptylharnstoff, welcher mattglänzende, bei 110—111° schmelzende Krystalle bildet. Mit Hydroxylamin giebt das Nitril ein bei 48—49° schmelzendes Amidoxim, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O.

Hjelt.

Ueber einige Derivate des Capronitrils, von C. Norstedt und H. A. Wahlforss. (*Verh. finn. Soc. d. Wissenschaft*, Bd. 34). Als Hauptbestandtheil in den neutralen Oxydationsproducten des Ricinusöls hat Wahlforss (*diese Ber.* XXIII, Ref. 404) Capronitril erkannt. Aus seiner normalen Capronsäure, deren Schmp. bei 8° liegt, haben nun die Verfasser das Nitril dargestellt und vollkommen identisch mit dem aus Ricinus erhaltenen gefunden. Durch Reduction wurde aus dem Nitril Hexylamin, eine dickflüssige, fischähnlich riechende, bei 127—130° siedende Substanz — dargestellt, welches ohne Zweifel identisch mit dem früher bekannten, zuletzt von Hofmann und von Frenzel aus Oenanthylamid erhaltenen Hexylamin ist. Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf das salzsaure Salz der Base wurde Hexylharnstoff, welcher in langen, dünnen bei 109.5° schmelzenden Blättern krystallisirt, erhalten. Hydroxylamin führt das Nitril in bei 48° schmelzendes Hexenylamidoxim über. Durch Erhitzen eines Gemenges von Capronitril und Capronsäure auf 250° wurde secundäres Capronamid erhalten. Es krystallisirt in glänzenden, in Wasser fast unlöslichen, in Aether schwerlöslichen Prismen, die bei 92.5° schmelzen. Die Darstellung des tertiären Amids aus Capronsäureanhydrid und Capronitril gelang nicht. Die Reaction führte zur Bildung des secundären Amids. Capronsäureanhydrid ist eine scharf riechende Flüssigkeit, die bei —17° nicht erstarrt. Spec. Gew. bei 17° 0.9279. Sie siedet bei 241—243°, wobei Zersetzung theilweise stattfindet. Capronylchlorid siedet bei 151—153°.

Hjelt.

Ueber den Schwefelharnstoff, von G. Carrara (*Gazz. chim.* XXII, (1), 343—346). Wird Schwefelharnstoff aus Thiocyanammonium nach der Methode von Reynolds dargestellt, so beobachtet man stets, dass

sich aus der Mutterlauge schöne glänzende Nadeln abscheiden. Dieselben erwiesen sich als die Doppelverbindung  $CS(NH_2)_2$ ,  $CSNH_4$ ; man kann diese in reinem Zustande gewinnen, wenn man eine wässrige Lösung von gleichen Theilen der Componenten eindampft. Die Verbindung schmilzt bei  $144^\circ$ , während für Schwefelharnstoff — entgegen anderen Angaben — der Schmp.  $169^\circ$  gefunden wurde; in wässriger Lösung ist sie, wie aus der kryoskopischen Untersuchung hervorgeht, in ihre beiden Bestandtheile gespalten. Das spec. Gew. der Doppelverbindung ist 1.4307, ihre Löslichkeit in 100 Theilen Wasser von  $25^\circ$  ist 23,1, während für Schwefelharnstoff die entsprechenden Constanten zu 1,4008 bez. 13.76 gefunden wurden.

Foerster.

Ueber das Carbaminthioacetophenon, von G. Marchesini (*Gazz. chim.* XXII, (1), 350—354). Bei der Entstehung von Thiazolinen aus Rhodanketonen nahmen Hantzsch und Weber an, dass zunächst die Gruppe  $-S-CN$  in  $-S-CO-NH_2$  übergeht. Arapides hat auch aus Rhodanacetophenon das Chlorhydrat des entsprechenden Carbaminthioacetophenons darstellen können, glaubt aber, dass dasselbe in freiem Zustande kaum beständig sei (*diese Berichte* XXII, Ref. 18). Das letztere ist jedoch nicht der Fall, denn man kann das Carbaminthioacetophenon  $C_6H_5.CO.CH_2.S.CO.NH_2$  leicht erhalten, wenn man die wässrige Lösung von thiocarbaminsaurem Ammonium und die möglichst concentrirte alkoholische Lösung von Bromacetophenon unter Abkühlung vermischt; man erhält den Körper so als weisse krümelige Masse, welche beim Eindampfen mit Alkohol oder beim Schmelzen (bei  $120^\circ$ ) in Phenylxythiazol übergeht. Mit Phenylhydrazin bildet die Verbindung ein bei  $130^\circ$  schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Hydrazon. Kocht man die Lösungen von thiocarbaminsaurem Ammonium und Bromacetophenon, so entsteht neben dem Phenylxythiazol in kleinerer Menge Phenacylsulfid (*diese Berichte* XXIII, 3474). Bei dieser Gelegenheit giebt der Verfasser einige Reactionen des thiocarbaminsauren Ammoniums an: dasselbe erzeugt in Lösungen von Pb und Cu dunkle, in verdünnter Salpetersäure lösliche Niederschläge; in Hg-Lösungen wird ein schmutzig weisses, an der Luft zersetzliches Oxydulsalz gefällt.

Foerster.

Ueber das Verhalten der Dehydrodiacetylävalinsäure gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin, von G. Magnanini und M. Scheidt (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rend.* 1892. I. Sem. 169—172). Stellt man nach den früheren Angaben von G. Magnanini (*diese Berichte* XXI, 1523) die Dehydrodiacetylävalinsäure in etwas grösserem Umfange dar, so erhält man eine Ausbeute von etwa 10 pCt. der angewandten Lävulinsäure. Bei der Untersuchung des elektrischen Leitvermögens ergab sich, dass die Verbindung den Charakter einer wahren Säure und einen Affinitätscoefficienten von der Grössenordnung dessen

der Bernsteinsäure besitzt. Mit salzsaurem Hydroxylamin verbindet sich die Säure bei Gegenwart von Soda während 24stündiger Digestion bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Oxim, welches nach dem Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in weissen Nadelchen erhalten wird und bei 198—199° unter Zersetzung schmilzt. Das Oxim ist noch eine Säure und giebt ein weisses, ziemlich beständiges Silbersalz; durch kochendes Wasser wird das Oxim zersetzt. — Eine essigsäure Lösung von Phenylhydrazin fällt aus der Lösung der Dehydrodiacetylävulinsäure ein Hydrazin, welches, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, fast weisse Nadeln bildet und sich bei 185—187° zersetzt. Das Hydrazon hat gleich dem Oxim saure Eigenschaften; durch Wasser und wässrigen Alkohol wird es bei Kochhitze, vollständiger bei 150—160° im Rohr zersetzt, indem Kohlensäure abgespalten wird und eine Verbindung  $C_{14}H_{16}N_2O$  entsteht, welche aus Spiritus in grossen, schwefelgelben monoklinen Krystallen erhalten werden kann:  $a:b:c = 3.4969:1:3.0391$ ,  $\beta = 51^\circ 11'$ . Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure gelöst bei 150—160° auf Dehydrodiacetylävulinsäure einwirken lässt.

Foerster.

**Einwirkung von Benzaldehyd auf das Ammoniakderivat der Dehydrodiacetylävulinsäure**, von G. Magnanini und M. Scheidt (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1892. I. Sem. 253—257). Dehydrodiacetylävulinsäure (vergl. das vorhergehende Referat) vereinigt sich mit Ammoniak nach der Gleichung:  $C_9H_{10}O_4 + NH_3 = C_8H_{11}NO + H_2O + CO_2$  zu einer bei 95° schmelzenden Verbindung. Wird dieselbe mit dem gleichen Gewicht Benzaldehyd und mit concentrirter Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich ein in kurzer Zeit erstarrendes Oel ab; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man einen Körper von der Formel  $C_{15}H_{15}NO$ , welche auch durch eine Moleculargewichtsbestimmung bestätigt wurde; die Reaction ist nach der Gleichung:  $C_8H_{11}NO + C_6H_5CHO = C_{15}H_{15}NO + H_2O$  verlaufen. Die Verbindung bildet gelbe trimetrische Krystalle,  $a:b:c = 2.33333:1:1.93009$ , und schmilzt bei 208.5°; in Alkohol und Chloroform ist sie leicht löslich, weniger leicht in Essigsäure. Das Studium der oben genannten Ammoniakverbindung wird fortgesetzt; durch Destillation ihres Oxims mit Zinkstaub wurde ein Oel erhalten, welches die Eigenschaften der Homologen des Pyrrols besitzt, und über das demnächst weiter berichtet werden wird.

Foerster.

**Ueber einige Derivate des Urethans**, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1892. I. Sem. 257—264). Das Urethan stellt man erheblich vortheilhafter, als nach den bisher befolgten Vorschriften, auf die Weise dar, dass man salpetersauren Harnstoff mit seinem fünffachen Gewicht absoluten Alkohols am

Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, und allmählich auf ein Mol. Harnstoffnitrat 1 Mol. Natriumnitrit hinzusetzt; es entwickelt sich Stickstoff nebst etwas Kohlensäure und die Ausbeute an reinem Urethan, welches aus dem Reactionsproducte nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Lösen in Wasser und Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether abgeschieden wird, kann 70 pCt. der theoretischen betragen. Um das Urethan zu acetyliren genügt es, gleiche Moleküle von diesem und von Acetylchlorid am Rückflusskühler anfangs auf 50° und schliesslich auf 100° zu erhitzen, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen; eine kleine Menge entstandenen Salmiaks wird aus der noch geschmolzenen Masse entfernt und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so eine der angewandten Menge Urethan gleiche an reinem Acetylucrethan (Schmp. 78°, Sdp. 130° bei 72 mm Druck). In demselben lässt sich der Wasserstoff der NH-Gruppe durch Natrium ersetzen; durch Einwirkung von Jodmethyl auf diese Natriumverbindung erhält man Methylacetylucrethan, welches auch entsteht, wenn man Methylurethan mit Acetylchlorid 2 Stunden im Rohr auf 100° bis 105° erwärmt. Dasselbe siedet unter einem Druck von 63 mm Quecksilber bei 125—127° und löst sich sehr leicht in Alkohol und in Aether. Durch Behandlung von Acetylucrethan mit Sulfurylchlorid im Rohr bei 50°—60° werden 1—3 Chloratome in ersteres eingeführt, und man gelangt so zu Mono-, Di- und Trichloracetylucrethan, welche man jedoch zweckmässiger dadurch darstellt, dass man Urethan mit den Chloriden von Mono-, Di- bzw. Trichloressigsäure auf 60—70° erwärmt. Monochloracetylucrethan löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und siedendem Wasser und krystallisirt aus Aether in Prismen, welche bei 127—128° schmelzen, aber schon bei 100° sublimiren. Es bildet eine Kalium- wie eine Natriumverbindung, welche durch Wasser mit der Zeit zersetzt wird. Dichloracetylucrethan krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Blättchen vom Schmp. 93°. Trichloracetylucrethan wurde nur als ein Oel erhalten, welches beim Erwärmen in eine noch nicht näher untersuchte feste Verbindung übergeht. Das dem Acetylucrethan entsprechende Acetyl-xanthogenamid wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man gleiche Moleküle Xanthogenamid und Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und das Reactionsproduct mit Aether wäscht und mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet perlmutterglänzende Schüppchen vom Schmp. 104°.

Foerster.

Ueber die Oxydation der Camphersäure, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1892. I. Sem. 278—284). Abweichend von den Resultaten anderer Forscher (vergl. Bamberger, *diese Berichte* XXIII, 218 und J. W. Brühl, *diese Berichte* XXIV,

3405) hat Verfasser durch Oxydation von Camphersäure eine neue Säure von der Formel  $C_9H_{16}O_6$  erhalten, welche also zwei Wasserstoffatome mehr enthält als die Camphoronsäure. Es wurden 10 g Camphersäure und 5 g Natronhydrat in Wasser gelöst, mit einer Lösung von 22 g Kaliumpermanganat versetzt und das Ganze, auf 1 Liter verdünnt, einen Monat bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Reactionsproduct wurde mit Aether extrahirt, der Rückstand nach dem Verdunsten des letzteren mit Wasser aufgenommen und, nachdem kleine Mengen von unzersetzter Camphersäure auskrystallisirt waren, mit Baryt versetzt und mit Alkohol gefällt. Aus dem so ausgeschiedenen Barytsalz wurde die freie Säure wieder dargestellt; ihre wässrige Lösung wurde nun zuerst mit Bleinitrat und schliesslich mit basischem Bleiacetat gefällt. Aus dem bei der letzteren Operation erhaltenen Bleisalz wurde die Säure wieder in Freiheit gesetzt; ihre wässrige Lösung wurde in das Baryum- bzw. Calciumsalz übergeführt; der aus den letzteren erhaltenen Säure kommt die oben angegebene Formel zu; sie bildet einen leicht löslichen Syrup, aus welchem keine Krystalle erhalten werden konnten, die zuletzt gewonnenen Baryum- und Calciumsalze sind neutral und von der Zusammensetzung  $BaC_9H_{14}O_6$  bzw.  $CaC_9H_{14}O_6$ , während das anfänglich gefällte Baryumsalz sowie das durch Bleinitrat niedergeschlagene Bleisalz basische Salze von der Formel  $4BaC_9H_{14}O_6$ ,  $BaO$  bzw.  $2PbC_9H_{14}O_6$ ,  $PbO$  bilden. Diese Säure ist bei Weitem das Hauptproduct der Reaction; neben ihr wurde nur noch eine kleine Menge Oxalsäure aufgefunden.

Foerster.

**Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfine und des Methyläthylsulfids**, von G. Carrara (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendet.* 1892. I. Sem. 306—312). Erwärmt man Methylsulfid mit 10 pCt. seines Gewichtes an Jod 24 Stunden im Rohr auf  $110-120^{\circ}$ , so entsteht, ohne dass eine Spur Jodwasserstoffsäure sich bildet, Trimethylsulfinjodid und Dimethyldisulfid nach der Gleichung:  $4S(CH_3)_2 + J_2 : 2S(CH_3)_3J + (CH_3)_2S_2$ . Wendet man statt des Methylsulfids ein Gemisch von gleichen Molekülen Methylsulfid und Aethylsulfid an, so entsteht unter dem Einflusse des Jods Trimethylsulfinjodid neben Dimethyläthylsulfinjodid. Daneben bildet sich eine reichliche Menge Methyläthylsulfid, welches durch fractionirte Destillation vom Methylsulfid und Aethylsulfid getrennt werden kann, und für welches auf obige Reaction eine bequeme Darstellungsweise begründet werden kann. Lässt man Jod auf ein Gemenge gleicher Moleküle Aethyl- und Amylsulfid einwirken, so entsteht ausschliesslich Triäthylsulfinjodid, so dass also scheinbar nur dasjenige Sulfin sich bildet, welches unter den gegebenen Bedingungen die geringste Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält. Aehnlich dem Jod wirkt Brom bei höherer Temperatur

Alkylsulfide ein. Während Methylsulfid und Brom bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Dibromid zusammentreten, geben sie bei mehrstündigem Erwärmen im Rohr auf 115—120° Trimethylsulfäthylbromid.

Foerster.

**Untersuchungen über die Quecksilberanilverbindungen**, von L. Pesci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1892, I. Sem. 312 bis 319). Lässt man zu 500 g Anilin abwechselnd 20 ccm 30-procentige Natronlauge und 50 ccm 6-procentige Sublimatlösung so lange hinzufliessen, bis 80 ccm der Lauge und 200 ccm der Quecksilberchloridlösung hinzugesetzt sind, so erhält man ein weisses, aus mikroskopischen Oktaedern bestehendes Krystallpulver von der Zusammensetzung  $4 \text{ C}_6\text{H}_5\text{HgN}$ ,  $5 \text{ C}_6\text{H}_7\text{N}$ ; in Wasser, welches 2 pCt. Anilin und 1 pCt. KOH gelöst enthält, löst sich die Verbindung in der Wärme, und beim Erkalten krystallisiren quadratische Tafeln von der Zusammensetzung  $4 \text{ C}_6\text{H}_5\text{HgN}$ ,  $7 \text{ C}_6\text{H}_7\text{N}$ ; aus Wasser, welches 15 pCt. KOH enthält, krystallisiren sechsseitige Tafeln von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ . Dass in den angeführten Körpern Doppelverbindungen von Quecksilberphenylamin mit Anilin vorliegen, zeigt ihr Verhalten gegen verdünnte Säuren. Dieselben neutralisiren zunächst das stark-basische Quecksilberphenylamin und setzen Anilin in Freiheit; ersteres giebt eine Reihe wohl definirter Salze. Das Acetat bildet kleine durchsichtige Prismen, welche in Wasser unlöslich, in Essigsäure und Anilinacetatlösung aber leicht löslich sind; es bildet sich auch, wenn man eine der obigen basischen Verbindungen mit Anilinacetat behandelt. Wird das Salz in Wasser suspendirt und durch Zusatz von sehr wenig Alkali gelöst, so fällt durch Hinzufügen von concentrirtem Alkali das freie Quecksilberphenylamin in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche in Wasser wenig löslich sind und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich zersetzen. Das Nitrat ist ein weisser Niederschlag, welcher allmählich krystallinisch wird, das saure Sulfat bildet mikroskopische, in Wasser unlösliche, in Mineralsäuren lösliche Nadelchen. Chlor-, Brom- und Jodhydrat sind gelbe, unlösliche Niederschläge. Das Chlorhydrat ist identisch mit der von Förster durch Mischen heisser alkoholischer Lösungen von Anilin und Quecksilberchlorid erhaltenen und von ihm mit der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{HgCl}$  belegten Verbindung, (*Lieb. Ann.* 175, 25). Mit salzsaurem Anilin bildet das Chlorhydrat die Doppelverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgN} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ , welche aus heissem Alkohol in dünnen, farblosen Nadeln krystallisirt und identisch ist mit der von Gerhardt und später von Schiff aus kalten, alkoholischen Lösungen von Anilin und Sublimat erhaltenen und durch die Formel  $\text{HgCl}_2$ ,  $2 \text{ C}_6\text{H}_7\text{N}$  ausgedrückten Verbindung.

Foerster.

Ueber das Moleculargewicht der Peptone, von G. Ciamician und C. U. Zanetti. (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendot.* 1892. I. Sem. 229—231). Die Verfasser haben ebenso, wie vor Kurzem C. Paal (*diese Berichte* XXV, 1234), auf kryoskopischem Wege gefunden, dass Peptone ein ziemlich niedriges Moleculargewicht haben, also verhältnissmässig einfach constituirte sein müssen. Von zwei Peptonen, welche aus zwei chemischen Fabriken bezogen und alsdann von den Verfassern gereinigt wurden, zeigte das eine das Moleculargewicht 555 bez. 529, während das andere die Werthe 317 u. 344 bei zwei Bestimmungen ergab. Für das Benzoylderivat des letzteren wurde das Moleculargewicht zwischen 500 u. 600 gefunden. Foerster.

Einige Beobachtungen über die toxikologische Aufsuchung des Atropins, von L. Fabris (*Gazz. chim.* XXII, [1], 347—350). Strychnin vermag durch seine Anwesenheit die Vitali'sche Reaction auf Atropin zu verschleiern, wenn die Mengen des Atropins nicht sehr wesentlich grösser sind als diejenigen des Strychnins. Die sonstigen Ergebnisse der Untersuchung sind dieselben, welche Ciotto und Spica vor einiger Zeit mitgetheilt haben (*diese Berichte* XXIV, Ref. 408). Foerster.

Ueber Naphtalintrisulfosäure und die Derivate desselben, von Chr. Rudolf (*Chem.-Ztg.* XVI, 779). Die Amidooxynaphtalindisulfosäure ist ein Derivat der Naphtalintrisulfosäure und kann auch aus der  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure (2,7) von Ebert und Merz gewonnen werden. Daher werden für die Amidooxy- $\alpha$ -naphtalindisulfosäure und für die Naphtalintrisulfosäure die Formeln:



abgeleitet.

Schertel.

Das Erdöl von Peru, von Ludwig Weinstein (*Chem.-Ztg.* XVI, 795). Oelführende Schichten finden sich in Peru unmittelbar am Gestade des pacifischen Oceans. Ein Versuch zur Gewinnung wurde bisher nur an einer Stelle in der Nähe der Stadt Tumbes, in Zorritos unternommen. Das aus Bohrlöchern gewonnene Oel hat ein specifisches Gewicht von 0.810—0.840. Bei  $-30^\circ$  zeigen sich noch keine festen Ausscheidungen. Das Oel ist reich an niedrig siedenden Gemengtheilen und in mancher Hinsicht mit dem Oele von Pechelbronn übereinstimmend. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind darin nachgewiesen. — Beim Niederbringen der Bohrlöcher sind bituminöse Schiefer und Lager von Bitumen durchteuft worden. Die ganze Gegend ist ohne süsses Wasser. Aus blauem Thon treten Soolquellen zu Tage.

Schertel.

Ueber die freiwillige Umwandlung von Isopren in Kautschuk, von William A. Tilden (*Chem. News* XVI, 265). Präparate von Isopren aus verschiedenen Terpenen (*diese Berichte* XVII Ref., 613) zeigten sich nach längerer Aufbewahrung in einen dicken Syrup umgewandelt, in welchem grössere Massen eines festen Körpers von gelblicher Farbe eingebettet lagen. Dieselben bestanden aus Kautschuk. Die Umwandlung wurde vermutlich veranlasst durch geringe Mengen von Ameisensäure oder Essigsäure, welche sich gebildet hatten, denn die Flüssigkeit reagirte sauer und gab nur eine geringe Menge unverändertes Isopren. Der künstliche Kautschuk scheint wie der natürliche aus zwei Substanzen zu bestehen, welche sich durch die Löslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff unterscheiden. Schertel.

Citronellon, ein ungesättigter Aldehyd der Fettsäurereihe, von Edward Kremers (*Americ. Chem. Journ.* 14, 203—212). Das Material der Untersuchung ist aus dem Oele von *Eucalyptus maculata*, var. *citriodora* in der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig dargestellt, während Semmler's Citronellon (*diese Berichte* XXIV, 208) aus Melissenöl stammt. Es bildet ein farbloses Oel vom spec. Gew. 0.875 bei 17.5° und besitzt das Rotationsvermögen  $[\alpha]_D = +8.18$ . Die Analyse führt zur Formel  $C_{10}H_{18}O$ . Es nimmt zwei Atome Brom auf und bildet ein unbeständiges Additionsproduct. Mit Natriumbisulfit tritt es zu einer krystallischen Verbindung zusammen. Durch ammoniakalisches Silberoxyd wird es oxydirt; das Silbersalz der neuen Säure hat die Formel  $C_{10}H_{17}O_2 Ag$ . Die Oxydation mit Permanganat gab keine klaren Ergebnisse. Schertel.

Eupatorin, das active Princip von *Eupatorium perfoliatum*, von C. H. Shamel. (*Americ. Chem. Journ.* 14, 224). Aus dem alkoholischen Auszuge der zur Blüthezeit gesammelten getrockneten Pflanze wurde eine gelbe stickstofffreie krystallische Verbindung gewonnen, welche in Wasser, concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure unlöslich ist, aber von verdünnter Salpetersäure gelöst wird; aus dieser Lösung bilden sich bei freiwilliger Verdunstung schöne Prismen und sechseitige Tafeln. Die wässrige Lösung dieser Krystalle tödtete Mäuse, denen sie eingespritzt wurde, in wenigen Stunden. Mit Phosphormolybdänsäure giebt die Lösung eine grüne Farbe. Das Princip ist löslich in Alkalien. Die Lösung in Natriumhydroxyd wird durch Phosphormolybdänsäure vorübergehend prachtvoll grün gefärbt, durch Pikrinsäure tiefroth. Goldchlorid giebt einen schwarzen flockigen Niederschlag. Die Analyse der Salpetersäureverbindung führt zur Formel  $C_{20}H_{25}O_{36} \cdot HNO_3$ . Schertel.