

Organische Chemie.

Umwandlung der Gallussäure in Pyrogallol; Schmelzpunkt des letzteren; von P. Cazeneuve; (*Compt. rend.* 114, 1485—1487.) Wenn man Gallussäure mit Anilin (resp. anderen aromatischen Basen) erhitzt, so entweicht Kohlensäure; nach dem Aufhören der Gasentwicklung erstarrt das Product zu Krystallen von $C_6H_6O_3 + 2C_6H_5NH_2$ (Schmp. 55—56), welche durch Behandlung mit Benzol zerlegt werden, indem reines Pyrogallol ungelöst bleibt. Letzteres schmilzt bei 132° (nicht 115°).

Gabriel.

Untersuchungen über die unmittelbaren Bestandtheile der Pflanzengewebe; von G. Bertrand; (*Compt. rend.* 114, 1492—1494.) Verfasser zeigt, dass Haferstroh vier wesentliche Bestandtheile nämlich Vasculose, Cellulose, Lignin und Xylan (Holzgummi) enthält. Zur Trennung derselben kann man beispielsweise wie folgt, verfahren: durch Maceration des fein zertheilten Strohs mit Schweizer's ammoniakalischer Kupferlösung bleibt nur Vasculose ungelöst, aus dem Filtrate werden durch Salzsäure Cellulose und Lignin gefällt und das in Lösung verbliebene Xylan durch Alkohol niedergeschlagen; das Gemisch von Cellulose und Lignin wird mit Ammoniak behandelt, wobei sich nur das Lignin löst. — Dieselben vier Körper sind auch in den verholzten Geweben vieler anderer Pflanzen, welche dem Hafer näher oder ferner stehen, enthalten.

Gabriel.

Beitrag zur Untersuchung über die Constitution der Camphersäure; von A. Haller; (*Compt. rend.* 114, 1516—1520.) Wird Camphersäure mit Holzgeist und Salzsäure behandelt, so erhält man ein Gemisch von neutralem und saurem Ester. Letzterer (A.) krystallisirt aus Aether-Ligroïn in derben Krystallen oder rhombischen Tafeln vom Schmp. $75-76^{\circ}$ und $(\alpha)_D = +51.052$, ersterer ist ein Oel vom Siedepunkt $146-150^{\circ}$ [175°] bei 10 [65] mm Druck und wird durch 1 Mol. Kali (in Alkohol) verseift zu einem zweiten sauren Ester (B), welcher flache, gestreifte Nadeln darstellt, bei 85 bis 86° schmilzt und $(\alpha)_D = +43.55$ zeigt. — Als β -Ketonsäure (siehe Friedel, *diese Berichte* XXV, 106) sollte die Camphersäure mit Phenylhydrazin ein Pyrazolon geben; in der That erhielt Verfasser aus dem sauren Ester A und Phenylhydrazin bei 150 bis 160° einen Körper von der erwarteten Zusammensetzung (Schmp. 119° , $(\alpha)_D = +16.41$); derselbe zeigt indessen nicht die Eigenschaften eines Pyrazolons sondern besitzt anscheinend die Constitution $C_8H_{14}(CO)_2NNHC_6H_5$, der zufolge die Camphersäure als Dicarbonsäure erscheint. — Wird der saure Ester A in alkalischer Lösung

mit Benzoylchlorid behandelt, so erhält man eine Verbindung $C_{18}H_{22}O_4$, welche zwischen 270—315° unter 80 mm Druck destillirt. (Vgl. auch Brühl, *diese Berichte* XXV, 1784.)

Gabriel.

Wirkung des Chlors auf die Alkohole der Fettreihe; von A. Brochet; (*Compt. rend.* 114, 1538—1541). *i*-Butylalkohol liefert bei der Behandlung mit Chlor unter Anderem α -Chlor-*i*-butyraldehyd $(CH_3)_2CCl.CO.H$, welcher bei 90—91° siedet, $d_{\frac{15}{4}} = 1.086$ zeigt, beissend und später bitter schmeckt, chloralähnlich riecht, und durch Chamäleon zu Aceton und β -Oxy-*i*-Buttersäure oxydirt wird. Er geht durch Schwefelsäure über in das Polymere $(C_4H_7ClO)_3$, welches feine weisse Nadeln darstellt, bei 107° schmilzt, bei 110° zu sublimiren beginnt, aus Aether in klinorhombischen Prismen anschiesst und gleich dem flüssigen Isomeren, aber schwieriger als dieses, reducirend wirkt auf ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung.

Gabriel.

Ueber Asbolin (Brenzcatechin und Homobrenzcatechin); von Béhal und Desvignes; (*Compt. rend.* 114, 1541—1544). Bracconot's Asbolin, welches man aus dem wässerigen Auszug des Kienrusses bereitet und als Mittel gegen Schwindsucht anwandte und noch anwendet, besteht aus Brenzcatechin (Sdp. 240° [761 mm], Schmp. 104°) und Homobrenzcatechin $C_7H_8O_2$ (Sdp. 251—252° [750 mm] und Schmp. 51°). Letzteres ist identisch mit dem bereits bekannten Homobrenzcatechin, welches von den Verfassern aus Kreosol im festen Zustande erhalten werden konnte, während es bisher als Flüssigkeit beschrieben ist.

Gabriel.

Ueber pflanzliche Cholesterine; von Gérard; (*Compt. rend.* 114, 1544—1546). Die aus Phanerogamen isolirten Cholesterine besitzen das physikalische und chemische Verhalten des Phytosterins von Hesse, während die aus Cryptogamen gewonnenen Cholesterine die Reaction des Ergosterins von Tanret aufweisen. Als Unterscheidungsmerkmal (Tanret) der beiden Klassen sei angeführt, dass Phytosterin sich in Schwefelsäure unter Rothbraunfärbung theilweise löst; schüttelt man nun mit Chloroform, so färbt sich dieser gelb, dann blutroth und violett. Ebenso verhält sich thierisches Cholesterin, während die Lösung des Ergosterins in Schwefelsäure dem Chloroform keine Färbung erteilt.

Gabriel.

Ueber ein Condensationsproduct von Benzaldehyd und Cyanessigsäureäther: α -Cyanzimmtsäureäther von J. T. Carrick; (*Journ. prakt. Chem.* 45, 500—515). Die Condensation von Benzaldehyd und Cyanessigsäureäther vollzieht sich in alkoholischer Lösung in Gegenwart von sehr geringen Mengen Natriumäthylat bei gewöhn-

licher Temperatur im Verlauf von 24 Stunden. Auf 5 g Benzaldehyd wendet man 0.02—0.1 g Natrium an; mit wachsender Menge Natrium nimmt die Ausbeute ab; ebenso auch mit steigender Temperatur. Im besten Fall beträgt die Ausbeute 80 pCt. der theoretischen. Wendet man Essigsäureanhydrid bei 150—160° als Condensationsmittel an, so ist die Ausbeute nur sehr gering. Der α -Cyanzimmtsäureester bildet grosse Krystalle, schmilzt bei 50° und siedet unter Zersetzung gegen 360°. Der Ester ist beständig gegen Säuren und heisses Wasser; sehr unbeständig gegen Alkalien, unter deren Einwirkung er in seine Componenten zerfällt. Von der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge wird er bei gewöhnlicher Temperatur verseift. Die α -Cyanzimmtsäure, Schmp. 178°, bildet, wie die Zimmtsäure, neutrale und (durch Vereinigung dieser mit einem weiteren Molekül Säure) saure Salze; auch Doppelsalze, z. B. das krystallisirte Kaliumsilbersalz. Das saure Kaliumsalz schmilzt bei 240°. Die sauren Salze scheiden sich aus essigsaurer Lösung aus. Kaltes alkoholisches Ammoniak verwandelt den Cyanzimmtsäureester in Cyanzimmtaminsäureester, Schmp. 168°; kaltes alkoholisches Methylamin scheinbar in zwei isomere Cyanzimmtmethylaminsäureester. Schotten.

Ueber das *o*-Oxäthyl-*ana*-Acetylamidochinolin (Analgen) von G. N. Vis; (*Journ. prakt. Chem.* 45, 530—545.) Aus 100 g *o*-Oxychinolin erhält man über 100 g Aethyläther (*diese Berichte* XVII, 759), wenn man es in 500 g 96 proc. Alkohols löst, zu dieser Flüssigkeit 40 g Natronhydrat, in 40 g Wasser gelöst, setzt, nach Abkühlung 110 g Bromäthyl und nun 5 Stunden erhitzt. Verfasser beschreibt die krystallisirten Verbindungen des Aethers mit Silbernitrat, Platinchlorid, Jodäthyl, Chloräthyl, Chloräthyl und Platinchlorid; ferner die bei der Behandlung mit kalter conc. Salpetersäure entstehenden Nitroderivate, das sich auf Zusatz der dreifachen Menge Wasser abscheidende Dinitro-*o*-Oxäthylchinolin und das aus dem Filtrat durch Zusatz mehrerer Liter Wasser abgeschiedene *ana*-Nitro-*o*-Oxäthylchinolin, Schmp. 128°, welches mit Platinchlorid, Jodmethyl und Jodäthyl, kryst. Verbindungen bildet. Chlorphosphor, Alkalien, Salzsäure bei 180° verwandeln es in das bei 178° schmelzende *o*-Oxy-*a*-Nitrochinolin, welches vom Verf. auch aus dem *o*-Oxy-*a*-nitrosochinolin (*diese Berichte* XXIII, Ref. 23) mit Hilfe von alkalischer Ferridcyanalkaliumlösung hergestellt und durch Erhitzen mit Chlorphosphor in *o*-Chlor-*a*-Nitrochinolin übergeführt wurde. Das durch Reduction des Oxäthylnitrochinolins mit Zinn und Salzsäure gewonnene *o*-Oxäthyl-*a*-Amidochinolin krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Blättchen mit 1 Mol. aq. Wasserfrei schmilzt es bei 114°. Das *o*-Oxäthyl-*a*-acetylamidochinolin Schmp. 155°, früher Phenacetochinolin, jetzt Analgen genannt, besitzt antineuralgische und antipyretische Eigenschaft und wird ferner als

ein Specificum bei Arthritis urica und deformans bezeichnet. Die Löslichkeit in Wasser ist bei Zimmertemperatur 7:1000. Die Salze mit organischen Säuren sind beständig und zum Theil in Wasser schwer löslich; die leicht löslichen Salze mit anorganischen Säuren zersetzen sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung der Acetylgruppe. Auch nach der Einführung in den Organismus erscheint es als Aethoxyamidochinolin im Harn. Vgl. auch *diese Berichte* XXV, Ref. 301.

Schotten.

Ueber den α_1 - α_2 -Amidonaphtoläthyläther und einige Derivate desselben von P. Heermann; (*Journ. prakt. Chem.* 45, 545 bis 553). Der Amidonaphtoläther, durch Reduction der bei 116° schmelzenden Nitroverbindung gewonnen (*diese Berichte* XXV, Ref. 82 und XXV, 978) und aus den schwer löslichen, übrigens sublimirbaren, Salzen mit Salz- oder Schwefelsäure durch Alkalicarbonat abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet leicht violett werdende Nadeln, Schmp. 96°, auch im Vacuum nicht destillirbar, aber zum Theil unzersetzt sublimirend. Das Mono-Acetylderivat, Schmp. 192°, äussert neben einer antipyretischen Wirkung giftige Wirkungen auf Magen und Nieren. Das Diacetylderivat, Schmp. 138°, enthält die eine Acetylgruppe nur locker gebunden. Bei der Nitrirung der Monoacetylverbindung wurde neben α -Naphtochinon ein bei 221° schmelzender Nitro-Acetylamidonaphtoläther gewonnen, der eine zweite Acetylgruppe aufnimmt. Die Nitrogruppe steht in der Stellung β_2 ($\text{OC}_2\text{H}_5 = \alpha_1$); denn bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht Phthalsäure und bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure α_2 - β_2 - α_1 -Aethenyldiamidonaphtoläthyläther, Schmp. 179°, welcher als Aethenylbase leicht Brom addirt.

Schotten.

Zur Beurtheilung der Bearbeitung des Dinitrosoazobenzols von F. Kehrmann und J. Messinger, von C. Willgerodt (*Journ. prakt. Chem.* 45, 554—555). Hr. C. Willgerodt zur Antwort, von F. Kehrmann (*Journ. prakt. Chem.* 46, 53—56). Persönliche auf die in *diesen Berichten* XXV, 898 mitgetheilte Untersuchung bezügliche Bemerkungen. Vergl. auch *diese Berichte* XXV, Ref. 420).

Schotten.

Victor Meyer und die Oxime, von Ad. Claus (*Journ. prakt. Chem.* 45, 556—560). Verf. erwidert auf die Aeusserung V. Meyer's in *diesen Berichten* XXV, 1500 und verwahrt sich besonders gegen die loc. cit. in der Anmerkung niedergelegte Auffassung, dass Verf. zur Stütze seiner Theorie (*diese Berichte* XXV, Ref. 123) Arbeiten Minunni's herangezogen habe.

Schotten.

Die Naphtene und deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen, von W. Markownikoff, 1. Theil (*Journ. prakt. Chem.* 45, 561—580). Die Abhandlung enthält allge-

meine Erörterungen über die Natur der Naphtene, $C_n H_{2n}$, und ihre Stellung zu den Kohlenwasserstoffen der aliphatischen und der aromatischen Reihe. Vergl. diesbezüglich *diese Berichte* XX, 1850 und XXIII, Ref. 431. Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Monohalogenderivaten der Naphtene entstehen leicht die Naphtylene, $C_n H_{2n-2}$, welche zwei Atome Brom fixiren und sich in Schwefelsäure lösen. Besonders charakteristisch ist für sie die Fähigkeit, Sauerstoff in freiem Zustand zu absorbiren, wobei sich zuweilen übelriechende harzige Producte bilden. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoff gehen die Naphtylene leicht wieder in die Naphtene über. Zu den Naphtylenen gehören die durch Hydrogenisation gebildeten Tetrahydrobenzole; ferner die aus Campher, Camphan- und Campher-säure und die durch Destillation des Colophoniums gewonnenen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$, bezw. C_8H_{14} und C_7H_{12} . Neben den eigentlichen Naphtylenen, die durch Abspaltung von Wasserstoff von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Kerns entstehen, sieht die Theorie Naphtylene mit sog. diagonalen Bindung voraus, welche sich wie gesättigte Verbindungen verhalten würden, und ferner solche, welche durch Abspaltung des Wasserstoffs aus einer Seitenkette entstehen. Die letzteren will der Verf. als Pseudonaphtylene bezeichnet wissen.

Schotten.

Zur Constitution des Natriumacetessigäthers, von A. Michael (*Journ. prakt. Chem.* 45, 580—590). Die Abhandlung lässt sich im Auszug nicht wohl wiedergeben; es sei daher auf das Original verwiesen.

Schotten.

Ueber Lavendelöl und Bergamottöl, von J. Bertram und H. Walbaum (*Journ. prakt. Chem.* 45, 590—603). Französisches Lavendelöl, bestes Fabricat, von dessen Reinheit sich die Verf. durch Vergleich mit einem von ihnen selbst aus getrockneten französischen Blüten hergestellten Oel überzeugt haben, siedet unter gewöhnlichem Druck zwischen 185 und 230°, wobei der Geruch nach Essigsäure eine stattfindende Zersetzung anzeigt, und unter 16 mm Druck in der Hauptsache zwischen 95 und 105°. Die Hauptbestandtheile des Oels sind ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und Ester dieses Alkohols mit Essigsäure und deren Homologen bis zur Valeriansäure und wahrscheinlich auch mit ungesättigten Säuren. Als Nebenbestandtheile enthält das Oel Geraniol, Sesquiterpen und wohl auch einen sauerstoffhaltigen Körper, aber weder Campher, noch Cinneol. Jener Alkohol stimmt in seinen Eigenschaften mit Ausnahme des Drehungsvermögens ($-10^{\circ}35'$ bei 100 mm Säulenlänge) mit dem Linalool des Linalonöls (*diese Berichte* XXIV, 207) überein. Die aus dem Alkohol dargestellten Ester der Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Benzoësäure sind wohlriechende, bei niedrigem Druck

destillirbare Oele. Der Lavendelalkohol nimmt, wie das Linalool, in Chlorkohlenstofflösung 4 Atome Brom auf. Mit Chlorwasserstoff verbindet er sich zu einem unter 11 mm Druck bei etwa 120° siedenden Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$. Von Chromsäure wird er zu Citral (Geranial), $C_{10}H_{16}O$, oxydirt. Wasserentziehende Agentien, wie Kaliumbisulfat, verdünnte Schwefelsäure, Ameisensäure erzeugen Kohlenwasserstoffe, unter welchen Terpinen und Dipenten nachgewiesen wurden. — Der Essigester des Lavendelalkohols oder Linalools findet sich auch im Bergamottöl und bewirkt dessen Geruch.

Schotten.

Zur Kenntniss des Aconitins, von Alex. Ehrenberg und C. Purfürst (*Journ. prakt. Chem.* 45, 604—613). Das amorphe Aconitin des Handels enthält neben Aconitin die Basen Pikroaconitin und Napellin. Das Aconitin, welchem die Verf. die Formel $C_{32}H_{43}NO_{11}$ geben, spaltet sich beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme von 1 aq. in Pikroaconitin, $C_{25}H_{39}NO_{11}$, und Benzoesäure. Das Pikroaconitin spaltet sich bei fortgesetztem Kochen mit Wasser wieder, unter Aufnahme von 1 aq., in Napellin, $C_{24}H_{37}NO_{10}$, und Methylalkohol. Napellin zerfällt unter der Einwirkung von alkoholischem Alkali unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Aconin, $C_{22}H_{35}NO_9$, und Essigsäure. Bei der trocknen Destillation von Aconin mit Baryt entstehen ausser einer grösseren Menge von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe Methylamin, ein bei $245-250^{\circ}$ destillirender, paraffinähnlicher Kohlenwasserstoff und eine bei $237-240^{\circ}$ destillirende Base, von welcher die Verf. bisher nicht feststellen konnten, ob in ihr Chinolin oder Tetrahydrochinolin vorliegt.

Schotten.

Ueber Nitro- β -Naphtole, von F. Gaess (*Journ. prakt. Chem.* 45, 614—616). Der bei $72-73^{\circ}$ schmelzende α_1 - β_1 -Nitronaphtoläthyläther (*diese Berichte* XXV, Ref. 262) liefert, mit der fünfzehnfachen Menge eines Gemisches von 10 Th. Eisessig und 5 Th. starker Salzsäure 6—8 Stunden auf $160-170^{\circ}$ erhitzt, das α_1 - β_1 -Nitronaphtol, Schmp. $144-145^{\circ}$, ziemlich löslich in heissem Wasser und beim Erkalten in gelben Nadeln auskrystallisirend. Das Acetylnitronaphtol schmilzt bei $101-102^{\circ}$. Der bei 114° schmelzende β - β_1 -Nitronaphtoläthyläther zersetzt sich unter denselben und etwas abgeänderten Bedingungen nur unvollkommen, während bei höherer Temperatur weitgehende Zersetzung eintritt. Das in sehr geringer Ausbeute isolirte β - β_1 -Nitronaphtol schmolz bei $156-158^{\circ}$.

Schotten.

Zur Kenntniss des Hexamethylenamins, von L. Hartung (*Journ. prakt. Chem.* 46, 1—20). Das Hexamethylenamin, $C_6H_{12}N_4$, vereinigt sich in einer Benzollösung mit Benzoylchlorid zu einem amorphen, in Berührung mit Wasser und beim Erwärmen auf 60°

zerfallenden Körper $C_6H_{12}N_4 \cdot C_6H_5 \cdot COCl$. Eine ähnliche Verbindung scheint das Acetylchlorid einzugehen. Während Monochlor-essigsäure so heftig auf das Amin einwirkt, dass Verkohlungen eintritt, liefert ihr Aethylester bei 110° unter Abspaltung von Alkohol eine amorphe Verbindung $(C_6H_{12}N_4)_2 \cdot C_2HOCl$. Aus der wässrigen Lösung, in welcher sich die Verbindung übrigens schon in der Kälte allmählich zersetzt, fällt Platinchlorid das amorphe Salz $C_{14}H_{25}ClN_8O \cdot HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$. Erwärmt man das Hexamethylenamin in alkoholischer Lösung mit Chloressigsäureester am Rückflusskühler, so scheidet sich salzsaures Hexamethylenamin ab und aus dem Filtrat lässt sich mit Aether das Chlorhydrat der schon genannten Base in Form von Nadeln fällen, die sehr hygroskopisch sind. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf heisse alkoholische Lösungen des Hexamethylenamins entstehen amorphe Körper von unbekannter Structur. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung von Hexamethylenamin entsteht Stickstoff, Stickoxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Formaldehyd. Die letzten drei Producte treten auch beim Kochen der Base mit Salzsäure auf. Wird Hexamethylenamin mit Anilin auf 150° erhitzt, so bildet sich unter Ammoniakentwicklung ein Körper von den Eigenschaften des Methyl-anilins.

Schotten.

Ueber Oxime fettaromatischer Ketone, welche im aromatischen Rest orthoständig zur Ketonbindung Halogen enthalten, von Ad. Claus (*Journ. prakt. Chem.* 46, 20—50). Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen die schon früher gemachte Beobachtung, dass die *p*-Halogenderivate des Toluols unter der Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid nicht so leicht und meist nicht so glatt acetyliert werden, wie die isomeren Orthoverbindungen. In den im Vorliegenden besprochenen Ketonen steht der Acetylrest in Ortho-Stellung zum Halogen, in Meta-Stellung zum Methyl des Toluols. *p*-Brom-*m*-acetyltoluol oder *a-o*-Brom-*m*-methylphenylmethylketon, Sdp. 262° corr., liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Kali in nur mässiger Menge die entsprechende Bromtolyl- α -Ketoncarbonsäure; mit wässriger Permanganatlösung die bei 154 — 155° schmelzende (6)-Brom-(3)-Methylbenzoëssäure und bei weiterer Oxydation die gleichfalls schon bekannte (4)-Brom-isophtalsäure. Das Keton lässt sich abweichend von den vom *o*- und *m*-Toluol derivirenden Ketonen nur schwierig und nur in alkalischer Lösung in das Oxim, Schmp. 109° , überführen, welches sich unter der Einwirkung der Schwefelsäure (vergl. *Journ. prakt. Chem.* 45, 386) fast glatt in das isomere *a-o*-Brom-*m*-Acettoluid, Schmp. 164° , umlagert, der Acetverbindung des *p*-Brom-*m*-toluidins von Neville und Winther (*diese Berichte* XIII, 972). — *p*-Chlor-*m*-acetyltoluol oder *a-o*-Chlor-*m*-tolylmethylketon, Sdp. 239

bis 240° uncorr., liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Kali die zu untersuchende Ketoncarbonsäure, mit wässrigem Permanganat die Chlortoluylsäure und Chlorisophtalsäure, beide schon bekannt. Alkalische Hydroxylaminlösung führt das Keton in ein bei 94° schmelzendes Oxim über, neben welchem unter Umständen noch ein isomeres zu entstehen scheint. Das Oxim wird von Schwefelsäure in das *a.o.*-Chlor-*m.*-Acettoluid. Schmp. 124°, umgelagert, die Acetverbindung des, gleich dem analogen Bromtoluidin naphthalinähnlich riechenden, gegen 32° schmelzenden *a.o.*-Chlor-*m.*-toluidins. — *o.*-Chlor-*p.a.m.*-Dimethylphenylmethylketon oder (4)-Chlor-(5)-Acetyl-(1.2)-Xylol, Sdp. 275—276° uncorr., dessen Oxydationsproducte gegenwärtig noch untersucht werden, wird von salzsaurem Hydroxylamin ohne und mit Zusatz von Alkali in das bei 134° schmelzende Oxim übergeführt, welches von Schwefelsäure in (6)-Chlor-(3.4) dimethylacetanilid, Schmp. 154° umgelagert wird, die Acetverbindung des bisher noch nicht bekannten, bei 86° schmelzenden Chlorxyli-dins ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{Cl} = 1 : 3 : 4 : 6$). Alle die drei beschriebenen Oxime lassen sich, ohne Brom, bezw. Chlor abzuspalten, mit 20 procentiger Alkalilauge kochen. Die theoretischen Erwägungen, welche der Verfasser an diese letztere Beobachtung mit Bezugnahme auf eine Mittheilung von Cathcart und V. Meyer (*diese Berichte* XXV, 1498) knüpft, desgleichen die Erwiderung auf den in *diesen Berichten* XXV, 1692 abgedruckten Artikel des Hrn. Hantzsch mögen im Original eingesehen werden.

S. hotten.

Zur Frage nach der Entstehung des Phenylenoxyds, von W. Vaubel (*Journ. prakt. Chem.* 46, 51—53). Die Bildung von Phenylenoxyd beim Erhitzen von Salicylosalicylsäure (Märker, *Ann. Chem. Pharm.* 124, 249) hat Verf. so wenig, wie Goldschmidt (Jahresber. 1883, 1137), beobachten können. Auch die Versuche, Phenylenoxyd durch Erhitzen der Dibrombenzole mit Zinkoxyd und durch Erhitzen der Dioxybenzole mit Phosphorsäureanhydrid herzustellen, haben zu einem nur negativen Resultat geführt. Die theoretischen Erörterungen über die Existenzfähigkeit eines dem Brenzcatechin oder aber dem Resorcin entsprechenden Phenylenoxyds siehe im Original. Vergl. auch *diese Berichte* XXV, Ref. 78—79.

S. hotten.

Eine Regel zur Bestimmung, ob ein gegebenes Benzolmonoderivat ein Meta-Derivat oder ein Gemisch des Ortho- und Para-Derivates liefert, von A. Crum Brown und J. Gibson (*Chem. Soc.* 1892, I, 367—369). Wenn die Wasserstoffverbindung des Atoms oder Radicals, welches im Monoderivat in den Benzolkern getreten ist, nicht direct, d. h. in einer Operation, zu der entsprechenden Hydroxylverbindung oxydirt werden kann, so entstehen bei weiterer Substitution *o.p.*-Derivate, im anderen Fall *m.*-Derivate. In der

folgenden Tabelle können die mit einem Stern versehenen Wasserstoffverbindungen der Columne C nicht direct zu Hydroxylverbindungen oxydirt werden; die entsprechenden Monoderivate liefern daher bei weiterer Substitution *o-p*-Derivate.

A	B	C	D	E
C_6H_5Cl	Cl	HCl*	HOCl	<i>o-p</i>
C_6H_5Br	Br	HBr*	HOBr	<i>o-p</i>
$C_6H_5CH_3$	CH_3	HCH_3^*	$HOCH_3$	<i>o-p</i>
$C_6H_5NH_2$	NH_2	HNH_2^*	$HONH_2$	<i>o-p</i>
C_6H_5OH	OH	HOH^*	$HOOH$	<i>o-p</i>
$C_6H_5NO_2$	NO_2	HNO_2	$HONO_2$	<i>m</i>
$C_6H_5CCl_3$	CCl_3	$HCCl_3^*$	$HOCCl_3$	<i>o-p</i>
$C_6H_5CO.H$	$CO.H$	$HCO.H$	$HOCO.H$	<i>m</i>
$C_6H_5CO.OH$	$CO.OH$	$HCO.OH$	$HOCO.OH$	<i>m</i>
$C_6H_5SO_2.OH$	$SO_2.OH$	$HSO_2.OH$	$HOSO_2.OH$	<i>m</i>
$C_6H_5CO.CH_3$	$CO.CH_3$	$HCOCH_3$	$HOCO.CH_3$	<i>m</i>
$C_6H_5CH_2.CO.OH$	$CH_2.CO.OH$	$HCH_2.CO.OH^*$	$HOCH_2.CO.OH$	<i>o-p</i>

Schotten.

Ueber die Alkaloide des wahren *Aconitum napellus*, von W. Dunstan und J. Umney (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 385—394). Die Wurzeln des wahren *Aconitum napellus*, welche durch Untersuchung der zugehörigen Blätter und Blüten als solche identificirt wurden, liefern beim Auspressen einen Saft, in welchem sich eine beträchtliche Menge in Aether löslicher amorpher Alkaloïdmasse, eine geringere Menge Aconitin und ganz wenig eines in Aether unlöslichen Alkaloïds nachweisen liess, scheinbar identisch mit Aconin. Aus den ausgepressten und getrockneten Wurzeln wurde durch Fuselöl das in Aether lösliche Aconitin $C_{33}H_{45}NO_{11}$ extrahirt, löslich in 4431 Th. Wasser von 22°, und die beim Umkrystallisiren des Hydrobromids des letzteren in den Mutterlaugen bleibenden Basen Napellin und Homonapellin, die indess noch einer näheren Untersuchung bedürfen. Aus dem in Aether unlöslichen Rückstand des Fuselöl-Extractes wurde durch Chloroform Aconin extrahirt, aber nur im amorphen Zustand beobachtet. Vergl. diese Berichte XXIV, Ref. 395.

Schotten.

Ueber Bildung und Eigenschaften des Aconins und seine Ueberführung in Aconitin, von W. Dunstan und F. W. Passmore (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 395—404). Beim Erhitzen des Aconitins mit Wasser im Rohr entsteht nur Aconin und Benzoësäure; die von Dragendorff und Jürgens als Spaltungsproducte beobachteten Piraconitin und Methylalkohol rühren wahrscheinlich von einer dem Aconitin beigemischt gewesenen Base her. Salzsäures Aconin wurde aus alkoholischer Lösung durch Aether in Krystallen gefällt, $C_{26}H_{41}NO_{11}$. $HCl \cdot 2H_2O$. Getrocknet schmilzt es bei 175.5°; wie das salzsaure Aconitin dreht es die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, $[\alpha]_D$

= - 7.71°. Auch das Hydrojodid, Hydrobromid und Sulfat des Aconins wurde krystallisirt erhalten. Sämmtliche Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung des nur im amorphen Zustand gewonnenen Aconins dreht nach rechts, $[\alpha]_D = 23^\circ$. Beim Erhitzen von Aconin mit Benzoësäureanhydrid erhielten die Verfasser, wie Wright und Luff, Benzoylapoaconitin, indessen entsteht beim Erhitzen von Aconin mit Benzoësäureäthylester und Alkohol im Rohr auf 130°, Anhydro-Aconitin, welches sich bekanntlich leicht in Aconitin überführen lässt. Mit Jodmethyl verbindet sich das Aconitin zu dem krystallisirten, bei 219.5° schmelzenden Aconitinmethyljodid.

Schotten.

Das spezifische Drehungsvermögen und das Reduktionsvermögen von Invertzucker und Dextrose, erhalten aus Rohrzucker mit Hilfe von Invertase, von J. O'Sullivan (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 408 — 414). Aus dem beobachteten Drehungsvermögen des durch Invertase hergestellten Invertzuckers $[\alpha]_D = -24.5^\circ$ und demjenigen der daraus dargestellten Dextrose $[\alpha]_D = 57^\circ$ berechnet sich das Drehungsvermögen der Levulose $[\alpha]_D = -106^\circ$ und $[\alpha]_D = -93.8^\circ$. Das Reduktionsvermögen des Invertzuckers gegenüber Kupferlösung, K, wurde zu 99.2 und 99.4 gefunden.

Schotten.

Ueber Aethyl-dimethylamidobenzol, von W. R. Hodgkinson und L. Limpach (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 420 — 422). Beim Erhitzen von *p*-Xylidinchlorhydrat mit Alkohol auf 300° entsteht neben Aethyl-dimethylamidobenzol etwas Diäthyl-dimethylamidobenzol und secundäre und tertiäre Basen. Durch Fractionirung und Umkrystallisiren der Sulfate gereinigt ist das *p*-Aethyl-*o*-*m*-dimethylamidobenzol ($C_2H_5 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 6 : 1 : 4 : 3$) ein bei 247° siedendes, bei -10° noch flüssiges Oel, spec. Gew. 0.9635 bei 15°. 100 Theile siedendes Wasser lösen 1.14 Theile, 100 Theile Wasser von 18° lösen 0.55 Theile des in Prismen krystallisirenden neutralen Sulfats. Das mit 3 aq kryst. Chlorhydrat ist in Wasser mässig löslich. Formyl- bezw. Acetyl-derivat schmelzen bei 104—105°, bezw. 142—143°.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf substituirte Phenylamine, von E. Reynolds (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 453—458). Auf Diphenylamin wirkt Siliciumtetrachlorid in Gegenwart von Benzol nicht ein; mit Aethyl-anilin bildet es ein Substitutionsproduct, das sich indessen nicht hat isoliren lassen; auf Diäthyl-anilin wirkt es weder in Benzollösung, noch wenn beide Körper im Rohr auf 190° erhitzt werden, erheblich ein, denn in dem letzteren Fall war nur die Abspaltung von etwas Salzsäure nachweisbar, ohne dass es gelang, eine neue Verbindung zu gewinnen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Oxanilid und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen, von A. G. Perkin (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 458—470). Während die Einführung der Acetylgruppe in das Anilin und seine Homologen die Nitrirung dieser Basen nicht wesentlich erleichtert, gelangt man mit Hülfe der Oxalsäurederivate je nach Wahl der Bedingungen mit Leichtigkeit und unter Erzielung fast theoretischer Ausbeuten zu einfach, zweifach und dreifach nitrirten Basen. Die Oxalylverbindungen wurden durch Kochen der Oxalate in einer Lösung von Kresylsäure (Rohkresol) hergestellt und auf diese Weise in grossen Krystallen erhalten. Tetranitrooxanilid ($\text{NH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$) durch Eintragen von Oxanilid in rauchende Salpetersäure hergestellt und aus salpetersäurehaltigem Eisessig umkrystallisirt bildet oft zolllange Prismen, schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, erst oberhalb 270° unter Zersetzung schmelzend. Von concentrirter, auf 165° erbitzter Schwefelsäure und von kochender Kalilauge wird es unter Abspaltung von *m*-Dinitroanilin, Schmp. 175° , verseift. Hexanitrooxanilid ($\text{NH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4:6$) erhält man durch Erhitzen von Tetranitrooxanilid mit einem Gemisch von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure. Die Nadeln verwandeln sich dabei, ohne sichtbar in Lösung zu gehen, in Plättchen. Das Hexanitrooxanilid, welches zwischen 255 und 260° unter Zersetzung schmilzt, lässt sich ohne zersetzt zu werden, mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure im Rohr auf 170° erhitzen; von conc. Schwefelsäure wird es erst bei etwa 180° verseift, unter Bildung des bei 188° schmelzenden Trinitroanilins; sein Verhalten gegen Laugen wird gegenwärtig noch näher untersucht. — Dinitrooxal-*o*-toluidid ($\text{CH}_3:\text{NH}:\text{NO}_2 = 1:2:5$), durch Erhitzen von Oxal-*o*-toluidin mit einem Gemisch von 2 Th. Eisessig und 1 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) hergestellt, oberhalb 260° schmelzend und zum Theil unzersetzt sublimirend, wird von kochender Salpetersäure in Tetranitrooxal-*o*-toluidid ($\text{CH}_3:\text{NH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:3:5$) übergeführt. Beide Körper werden von heisser concentrirter Schwefelsäure verseift. Ein Hexanitroderivat hat sich nicht darstellen lassen. Auch Tetranitrooxal-*p*-toluidid hat sich nicht weiter nitriren lassen. — Dinitrooxal- β -naphthalid, durch Nitriren in heisser Eisessiglösung hergestellt, liefert bei der Verseifung α -Nitro- β -naphthylamin und wird von kochender Salpetersäure in Tetranitro- β -dinaphthylcarbamid übergeführt. In analoger Weise wird das Tetranitro- α -dinaphthylcarbamid hergestellt. Beide Körper sind in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln fast unlöslich; von Schwefelsäure und Alkalien werden sie in der Hitze zersetzt. — Oxansäure wird von kalter Salpetersäure in *p*-Nitro-, von kochender in Dinitrooxanilsäure ($\text{NH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$), Schmp. 176 — 178° , umgewandelt. Die letztere Säure wird von heisser Lauge leicht in

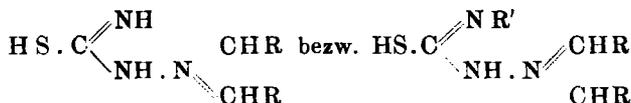
Dinitroanilin übergeführt. Trinitrooxanilsäure, Schmp. 220°, entsteht beim Kochen von Oxanilsäure mit einem Gemisch von 2 Th. Salpetersäure und 1 Th. Schwefelsäure. Auch dieses wird von warmer Lauge leicht verseift, unter Bildung von Trinitroanilin.

Schotten.

Ueber die Existenz zweier krystallinischer Acetaldoxime, von W. Dunstan und T. S. Dymond (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 470—473). Die Verfasser haben beobachtet, dass das bis dahin nur als Flüssigkeit bekannte Acetaldoxim zuweilen schon nach ganz kurzer Zeit von selbst erstarrte. Sie unterscheiden nun ein bei 46.5° schmelzendes α -Acetaldoxim, welches beim Erhitzen auf 100° oder bis zu seinem Siedepunkt (114.5°) in ein bei 12° schmelzendes β -Acetaldoxim übergeht. Die β -Verbindung scheint dann beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder in die α -Verbindung überzugehen. Ein starres Acetaldoxim hat auch Franchimont (*diese Berichte* XXIV, S. 684 Ref.) beobachtet. — Als eine vorzügliche Methode der Herstellung des Acetaldoxims empfehlen die Verfasser, moleculare Mengen von Aldehydammoniak und salzsaurem Hydroxylamin miteinander zu mischen und aus dem halbflüssigen Gemisch das Acetaldoxim mit Aether zu extrahiren.

Schotten.

Ueber die Verbindungen des Schwefelharnstoffs und der Senföle mit Aldehydammoniaken, von A. Dixon (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 509—536). Durch Vereinigung von Schwefelharnstoff, nicht aber von substituirten Schwefelharnstoffen, und durch Vereinigung von Senfölen mit Aldehydammoniaken in mässig warmer wässriger oder in kalter oder warmer alkoholischer Lösung entstehen unter Austritt von Wasser und Ammoniak gut krystallisirende Verbindungen, welche der Verfasser nach den Formeln



zusammengesetzt annimmt. Dargestellt wurden ausser der von Nencki (*diese Berichte* VII, 162) beschriebenen Verbindung von Schwefelharnstoff und Aldehydammoniak, Schmp. 183°, noch die Verbindungen von Schwefelharnstoff und *i*-Valeraldehydammoniak, Schmp. 120°; von Methylsenföl und Aldehydammoniak, Schmp. 142°; von Phenylsenföl und Aldehydammoniak, Schmp. 199°. Die genannten Verbindungen vereinigen sich mit Pikrinsäure in äquimolecularen Mengen. Die Derivate des Schwefelharnstoffs vereinigen sich mit 1 Mol.; diejenigen der Senföle mit 2 Mol. Silbernitrat. Die Silbersalze zerfallen mit Wasser gekocht in Ammoniak, Aldehyd, Harnstoff und Schwefelharnstoff, bzw. Ammoniak, Aldehyd und Alkylharnstoff.

Heisses Essigsäureanhydrid zersetzt die in Rede stehenden Verbindungen unter Bildung von Ammoniak, Aldehyd und Acetylthioharnstoff; heisses Wasser unter Bildung von Ammoniak, Aldehyd und Thioharnstoff.

Schotten.

Ueber die Isomerie der substituirten Thioharnstoffe, von A. Dixon (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 536—544). Phenylsenföl vereinigt sich mit Dimethylamin zu einem bei 134—135° schmelzenden Isomeren des Dimethylphenylthioharnstoffs aus Methylthioharnstoff und Methylanilin. Die analogen Aethylverbindungen herzustellen, ist nicht gelungen. Die Aethylphenylbenzylthioharnstoffe, welche nach ihrem Schmelzpunkt, 91°, als identisch aufgeführt wurden (*diese Berichte* XXIV, Ref. 856), sind nur isomer; denn die aus Aethylanilin hergestellte Verbindung liefert, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, Benzylthioharnstoff (Schmp. 161°), während die aus Benzylanilin hergestellte unter der Einwirkung desselben Reagens erst bei 125 bis 140° zersetzt wird, und zwar unter Bildung von Aethylthioharnstoff, Schmp. 113°. Aus Phenylsenföl und Aethylbenzylamin lässt sich ein drittes Isomeres, bei 94—95° schmelzend, herstellen: Wie sich dieses gegen alkoholisches Ammoniak verhält, ist leider nicht angegeben.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Allylsenföl, von A. Dixon (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 545—550). Brom verbindet sich mit Allylsenföl in einer gekühlten Lösung von Chloroform zu Dibromallylsenföl oder Dibrompropylthiocarbimid. Mit Wasserdampf frisch destillirt, ist dieses ein farbloses Oel von schwachem senföhlähnlichem Geruch, spec. Gew. 1.9712 bei 17°. Für sich ist es nicht destillirbar. Unter der Einwirkung des Ammoniaks erleidet es eine complexe Zersetzung; von Anilin in alkoholischer Lösung wird es beim Erwärmen unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein Derivat von Gabriel und Lauers (*diese Berichte* XXIII, 94), Trimethylen- ψ -thioharnstoff, übergeführt. *n*-Phenylbromotrimethylen- ψ -thioharnstoff, $C_{10}H_{11}BrN_2S$, Schmp. 103—104°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem, mässig löslich in kaltem Alkohol. Von alkoholischer Silbernitratlösung wird er nicht gefällt, von alkalischer Bleilösung wird er erst bei anhaltendem Kochen geschwärzt.

Schotten.

Ueber Umlagerung von Isomeren. IV: Ueber Halogenderivate von Chinonen, von A. Ling (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 558—581.) Ausser vielen schon von anderen Autoren beschriebenen Derivaten hat der Verfasser die folgenden dargestellt: aus *p*-Bromphenol und Sulfurylchlorid Di-*o*-chlor-*p*-bromphenol, Schmp. 66.5°; aus *p*-Dichlorchinon und Brom *p*-Dichlorbromchinon, Schmp. 160°.

und durch Reduction desselben mit schwefliger Säure das mit 1 Mol. aq krystallisirende *p*-Dichlorbromhydrochinon, welches wasserfrei bei 134° schmilzt, *m*-Dichlorbromchinon, Schmp. 168°, liefert ein bei 135° schmelzendes Hydrochinon. Verfasser bestätigt die Angabe von Hantzsch und Schniter (*diese Berichte* XX, 2279), dass beim Bromiren von *p*- und von *m*-Dichlorchinon in heisser essigsaurer Lösung dasselbe Dichlordibromchinon entsteht; er zeigt aber, dass beim Bromiren von *m*-Dichlorchinon in der Kälte neben jenem ein *m*-Dichlordibromchinon entsteht, welches erst bei höherer Temperatur sich umlagert. *m*-Dichlordibromchinon entsteht auch durch Bromiren von *m*-Dichlorbromchinol und Oxydiren desselben mit Kaliumbichromat. Dieses *m*-Dichlordibromchinon schmilzt bei ungefähr derselben Temperatur, wie das isomere, unterscheidet sich aber von ihm in der Krystallform. Mit Alkalien behandelt geht es in Chlorbromanilsäure über, während das *p*-Dichlordibromchinon bei dieser Behandlung nicht, wie Levy (*diese Berichte* XVIII, 2366) und Hantzsch angeben, dieselbe Chlorbromanilsäure liefert, sondern unter Bildung einer molecularen Verbindung von 1 Mol. Chloranilsäure und 2 Mol. Bromanilsäure zerfällt. Es entstehen hier die Salze: $C_6Cl_2(O\text{Na})_2O_2, 2C_6Br_2(O\text{Na})_2O_2 + 12 \text{ aq}$, bezw. $C_6Cl_2(O\text{K})_2O_2, 2C_6Br_2(O\text{K})_2O_2 + 6 \text{ aq}$, während die Salze der Chlorbromanilsäure nach den Formeln $C_6ClBr(O\text{Na})_2O_2 + 4 \text{ aq}$, bezw. $C_6ClBr(O\text{K})_2O_2 + 2 \text{ aq}$ zusammengesetzt sind.

Schotten.

Ueber die Krystallform der Natriumsalze einiger substituierter Anilsäuren, von W. Pope (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 581 bis 589.) Die Untersuchung erstreckt sich auf die zum Theil in dem vorhergehenden Referat erwähnten Natriumsalze der Chloranilsäure, Bromanilsäure, Chlorbromanilsäure und der Verbindung von 1 Mol. Chloranilsäure mit 2 Mol. Bromanilsäure.

Schotten.

Ueber Halogenderivate des Chinons, von A. Ling und J. Baker (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 589—593). Chlortribromchinon und Trichlorbromchinon liefern bei der Behandlung mit Alkali nicht, wie früher vom Verfasser (*diese Berichte* XX, Ref. 791) und von Levy und Schultz (*diese Berichte* XV, Ref. 372) angegeben ist, Chlorbromanilsäure, sondern das Chlortribromchinon liefert das Natriumsalz bezw. das Kaliumsalz einer Verbindung von 1 Mol. Chlorbromanilsäure und 2 Mol. Dibromanilsäure, $C_6ClBr(O\text{Na})_2O_2, 2C_6Br_2(O\text{Na})_2O_2 + 12 \text{ aq}$, bezw. $C_6ClBr(O\text{K})_2O_2, 2C_6Br_2(O\text{K})_2O_2 + 6 \text{ aq}$. Dasselbe Natriumsalz wurde auch aus den, in dem geforderten Verhältniss gemischten Componenten hergestellt. Trichlorbromchinon liefert bei der Behandlung mit 5procentiger Natronlauge das Salz einer Verbindung von 1 Mol. Dichloranilsäure und 2 Mol. Chlorbromanilsäure, $C_6Cl_2(O\text{Na})_2O_2, 2C_6ClBr(O\text{Na})_2O_2 + 10.5 \text{ aq}$. Auch dieses Salz wurde durch Mischung

der Componenten hergestellt. Der loc. cit. gegebene Schmelzpunkt des Diacetylchlortribromchinols ist auf 275° zu corrigiren.

Schotten.

Ueber Corydalin, II, von J. Dobbie und A. Lauder (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 605—611). Die aus *Corydalis cava seu tuberosa* von Adermann (*Chem. Centralbl.* 1891, 1, 978) erhaltene, mit A bezeichnete und für identisch oder nahe verwandt mit dem (bei 165° schmelzenden) Hydroberberin erachtete Base erklären die Verfasser für Corydalin (*diese Berichte* XXV, Ref. 583), dessen Formel an der bezeichneten Stelle irrtümlich als $C_{22}H_{28}NO_4$ statt $C_{22}H_{29}NO_4$ angegeben ist. Von Salzen werden jetzt noch das Hydrobromid und das Aethylsulfat beschrieben, beide in kaltem Wasser schwer löslich. Das Aethylsulfat krystallisirt mit 1 aq. Wird Corydalin mehrere Stunden mit rauchender Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler erwärmt, so geht es, indem vier Methylgruppen durch Wasserstoff ersetzt werden, in Corydalolin, $C_{18}H_{21}NO_4$, über, dessen Hydrojodid in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Die freie Base wurde bisher nur im amorphen Zustand erhalten.

Schotten.

Ueber das ätherische Oel der Blätter von *Cinnamomum ceylanicum*, von Johannes Weber (*Arch. d. Pharm.* 230, 232—248). Die Resultate der Arbeit werden in folgenden Schlussätzen zusammengefasst: Das Zimmtblätteröl enthielt als Hauptbestandtheil Eugenol, ferner in geringer Menge ein Terpen und einen aldehydartigen Körper, welcher als Zimmtaldehyd charakterisirt werden konnte. Pinen und Cineol scheinen in dem Zimmtblätteröl nicht vorhanden zu sein. — Ob ausser dem Eugenol noch eine mit demselben isomere Verbindung oder ein Aether desselben im Zimmtblätteröl vorhanden ist, konnte nicht mit Bestimmtheit erwiesen werden. Die von Stenhouse aufgefundenene Benzoëssäure konnte nicht nachgewiesen werden. Das ursprünglich als Zimmtwurzelöl bezeichnete Handelsproduct enthält ebenso wie das ätherische Oel der Zimmtblätter als Hauptbestandtheil Eugenol, ausserdem Safrol, sowie Benzaldehyd in geringer Menge. Im Vergleich zum Zimmtblätteröl enthält es eine bedeutend grössere Menge von Terpenen. Sollte sich das als Handelsproduct bezogene Zimmtöl wirklich als Zimmtwurzelöl herausstellen, so würden in der Zimmtpflanze in drei verschiedenen Organen, der Rinde, den Blättern und der Wurzel drei wesentlich von einander verschiedene, ätherische Oele enthalten sein. — Ist dagegen das fragliche Zimmtöl ebenfalls als Zimmtblätteröl anzusehen, so muss es befremden, dass dasselbe Benzaldehyd in geringer Menge enthält, während in dem notorisch echten Oele dieser Aldehyd nicht nachweisbar war, wohl aber Zimmt-

aldehyd. Die Gegenwart grösserer Terpenmengen, sowie des Safrols könnten eventuell auf eine Verfälschung mit Sassafrasöl oder einem ähnlichen, ätherischen Oele zurückgeführt werden.

Freund.

Digitalin verum, von H. Kiliani (*Arch. d. Pharm.* 230, 250 bis 261.) Verfasser gelangt auf Grund seiner chemischen Untersuchungen und der Ergebnisse, welche Böhm bei der pharmakologischen Prüfung gewonnen hat, zu dem Schluß, dass dem von Schmiedeberg in der Digitalis aufgefundenen Digitalin die charakteristische Harzwirkung zukommt. Die von Schmiedeberg angegebenen Eigenschaften und die von ihm aufgefundenene Formel $C_5H_8O_2$, werden durch die Beobachtungen Kiliani's völlig bestätigt; auch ihm gelang es nicht, die Verbindung in krystallisirtem Zustande zu gewinnen; doch werden einige Proben angegeben, durch welche man sich von der Reinheit des Digitalins leicht überzeugen kann. Bis ca. 200° bleibt das Digitalin weiss, bei 210° beginnt es zu sintern und schmilzt bei 217° unter starker Gelbfärbung. Digerirt man ein Theil Digitalin mit acht Theilen 50 procentigem Alkohol und zwei Theilen conc. Salzsäure (1.19) eine halbe Stunde im Wasserbad, so zerfällt es in Digitaligenin, $C_{16}H_{22}O_2$, Traubenzucker und Digitalose, $C_7H_{14}O_5$. Die erste Verbindung scheidet sich zum grössten Theil aus dem Reactionsproduct in glänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln ab, während der Rest durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Sie macht etwa 30 pCt. des verwendeten Digitalins aus. Aus Alkohol krystallisirt schmilzt sie bei $210-212^{\circ}$ und besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{22}O_2$; physiologisch ist sie ganz unwirksam. Da die ausserdem entstehenden Zuckerarten sich als solche nicht isoliren liessen, wurden sie mit Brom oxydirt, wobei zwei Producte entstanden. Das eine erwies sich als *d*-Gluconsäure, und hieraus lässt sich schliessen, dass Traubenzucker vorhanden war. Das andere ist das Lacton einer neuen Säure, der Digitalonsäure, und hat die Zusammensetzung $C_7H_{12}O_5$. Es krystallisirt aus Wasser in Säulen, Schmp. $138-139^{\circ}$, und lässt sich in das digitalonsaure Silber, $C_7H_{13}O_6Ag$, überführen. — Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Digitalin in die Verbindung $C_{29}H_{44}O_{11}$ über, welche als Digitalinanhydrid aufgefasst werden kann, wenn man dem Digitalin die Formel $C_{29}H_{46}O_{12}$ ertheilt, die aus seinen Spaltungsproducten gefolgert werden kann: $C_{16}H_{22}O_2 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5 - H_2O = C_{29}H_{46}O_{12}$ (vergl. *diese Berichte* XXIII, 1555, XXIV, 339 und 3951).

Freund.

Ueber die Darstellung von Digitogenin, von H. Kiliani (*Arch. d. Pharm.* 230, 261—262). An Stelle des früher angegebenen Verfahrens zur Spaltung von Digitonin in Digitogenin, Dextrose und Galactose (vergl. *diese Berichte* XXIII, 1555), empfiehlt Verfasser jetzt:

eine Mischung von 1 Th. Digitonin mit 8 Th. 93 procentigem Alkohol und 2 Th. conc. Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade zu erhitzen und langsam erkalten zu lassen. Dabei erfüllt sich die Flüssigkeit mit Warzen von Digitogenin und aus der Mutterlauge lässt sich noch eine weitere Menge gewinnen, so dass die Gesamtansbeute ca. 30 pCt. beträgt. Ausserdem findet sich in der Mutterlauge noch ein harzartiger Körper (Schmiedeberg's Digitoresin), welcher bei abermaliger Behandlung mit Salzsäure eine neue Quantität von Digitogenin liefert.

Freund.

Ueber Berberisalkaloide, von E. Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 230, 287—291). Der Verfasser stellt die Resultate zusammen, zu welchen die von seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen des Berberins und Hydroberberins geführt haben. Neuere, von Link angestellte Versuche (vergl. das folgende Referat) haben ergeben, dass, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Gaze (*diese Berichte* XXIV, 83 Ref.), bei der Einwirkung von Brom auf wässrige Berberinsulfatlösung ein bromwasserstoffsäures Berberintetrabromid, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot Br_4 \cdot HBr$, gebildet wird. Dasselbe geht sowohl durch Behandlung mit Alkohol in der Kälte, wie auch durch Erhitzen auf 100° in bromwasserstoffsäures Berberindibromid, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot Br_2 \cdot HBr$, über. Beim Kochen mit Alkohol werden beide Additionsproducte in bromwasserstoffsäures Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HBr + 2H_2O$, verwandelt. Wird Hydroberberinsulfat in wässriger Lösung oder Hydroberberin, gelöst in Chloroform, mit Brom behandelt, so entsteht beide Male bromwasserstoffsäures Hydroberberintetrabromid, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot Br_4 \cdot HBr$, welches bei 100° in die Verbindung $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot Br_2 \cdot HBr$ übergeht; kochender Alkohol verwandelt beide Bromadditionsproducte in Hydroberberindibromid, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot Br_2 + 3H_2O$. — Durch nasirenden Wasserstoff entsteht aus dem Hydroberberindibromid wiederum Hydroberberin, während alkoholische Kalilauge nur ein Bromatom herausnimmt und, unter gleichzeitiger Abspaltung einer Methoxylgruppe, eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}BrNO_3 \cdot OCH_3$ bildet. — Die aus den Hydroberberinalkylhydroxyden durch Erhitzen gewonnenen Basen wie das Methylhydroberberin und Aethylhydroberberin sind, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, nicht tertiäre, sondern quaternäre Basen.

Freund.

Ueber Berberin und Hydroberberin, von Carl Link (*Arch. d. Pharm.* 230, 292—320). Im Anfange der Abhandlung werden die Versuche beschrieben, welche die Einwirkung von Brom auf Berberin und Hydroberberin zum Gegenstand haben (vergl. das vorangehende Referat). Die Verbindung, welche beim Erwärmen des Hydroberberindibromids mit alkoholischer Kalilauge entsteht, hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}NO_4Br$ und krystallisirt aus Alkohol in gelblichen

Prismen, welche bei 153—155° schmelzen. Durch Methoxylbestimmungen wurde erwiesen, dass bei der Reaction eine Methylgruppe abgespalten wird. In alkoholischer Lösung giebt sie mit Silbernitrat ein krystallisirtes Product von der Zusammensetzung $C_{19}H_{18}NO_4Br + AgNO_3$. Das Hydroberberinäthyljodid, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J + H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 225—226°, die analoge Chlorverbindung $2(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl) + 5H_2O$ verliert das Krystallwasser vollständig erst bei 105 bis 106° und schmilzt dann bei 225—226°. Die Ammoniumbase, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5OH + 4H_2O$, verliert beim Trocknen im Wasserstoffströme 5 Moleküle Wasser. Der verbleibende Rückstand liefert beim Umkrystallisiren Aethylhydroberberin, welches in zwei Formen, mit drei oder vier Molekülen Wasser erhalten werden kann. Beim Trocknen beider Modificationen hinterbleibt ein Rückstand von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + H_2O$. Dieses Aethylhydroberberin ist keine tertiäre Verbindung, sondern besitzt den Charakter einer quaternären Base; es vereinigt sich demgemäss nicht weiter mit Jodäthyl, sondern wird dadurch nur in sein jodwasserstoffsäures Salz übergeführt. Die durch Behandlung mit Säuren aus dem Aethylhydroberberin entstehenden Salze sind isomer mit den Salzen der Hydroberberinäthylammoniumbase. Das Aethylhydroberberinchlorid, $2[C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 \cdot HCl] + 5H_2O$ oder $2(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl) + 5H_2O$ verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 261—263°. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes, $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ liegt bei 220—221°. Zum Vergleich wurde die Hydroberberinäthylammoniumbase in das Chlorhydrat verwandelt. Dasselbe wurde identisch befunden mit dem Product, welches durch Behandlung von Hydroberberinäthyljodid mit feuchtem Chlorsilber entsteht. Es hat die Zusammensetzung $2(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl) + 5H_2O$, verliert das Krystallwasser völlig erst bei 105—106° und schmilzt dann bei 227—228°. Das jodwasserstoffsäure Aethylhydroberberin, $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 \cdot HJ$, schmilzt bei 241—242°; die isomere Verbindung, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J$, enthält 1 Molekül Wasser und schmilzt in getrocknetem Zustande bei 227—228°. — Bromwasserstoffsäures Aethylhydroberberin, $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 \cdot HBr$, Schmp. 245—246°; Hydroberberinäthylbromid, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Br$, Schmp. 250—251°; salpetersaures Aethylhydroberberin, $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 \cdot HNO_3 + 2H_2O$ schmilzt lufttrocken bei 131—132°.

Freund.

Ueber Erdölsäuren, von R. Zaloziecki (*Chem.-Ztg.* XVI, 905).
 Verfasser wendet sich gegen die von Aschan vertretene Auffassung, dass die Erdölsäuren als hexahydrierte, aromatische Carbonsäuren aufzufassen seien und hebt die Punkte hervor, welche dieselben als Lactoalkohole erscheinen lassen. Besonders werden die Ergebnisse be-

sprochen, die bei der Oxydation dieser Lactoalkohole gewonnen worden sind. Ferner vertritt der Verfasser die Ansicht, dass die Auffassung der Erdölkohlenwasserstoffe als hydrirte Benzolderivate dahin einzuschränken ist, dass wohl einem kleinem Theil, nicht aber der Hauptmasse jener Verbindungen eine solche Constitution zukommt. (Vergl. auch *diese Berichte* XXIV, Ref. 796). Freund.

Ueber eine von der Weinsäure sich herleitende Verbindung, von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* X, 171—210). Wird Dinatriumweinsäureäthylester in Chloräthyl aufgelöst, so bildet sich ein Niederschlag, aus welchem sich zwei Producte isoliren lassen. Das eine ist in Alkohol, Aether, Chloräthyl löslich, das andere nicht. Dieselben sind eingehend untersucht worden (vergl. *diese Berichte* XXIV, 195, Ref.). Freund.

Neue Untersuchungen über die Dinitrosacyle, von A. F. Hollemann (*Rec. trav. chim.* X, 211—222). Im Anschluss an frühere Versuche (vergl. *diese Berichte* XXI, 2835) hat der Verfasser versucht, Isonitrosoketone der Fettreihe in Dinitrosacyle zu verwandeln, ohne aber bisher zum Ziele zu gelangen. Das noch nicht beschriebene Isonitrosomethyl-*n*-hexylketon, erhalten nach der Methode von Claisen, schmilzt bei 59° und liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure nur Capronsäure. — Ferner wurde der von Gattermann, Ehrhardt und Maisch durch Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Acetylanisol erhaltene, bei 139° schmelzende Körper etwas näher untersucht und als Dinitrosacyl

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \end{array}$$

charakterisirt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt ihn ebenso wie Alkali in Anissäure; mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt, liefert er symmetrisches Dianisoyläther, $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{O}}\text{CH}_3$, vom Schmp. 154°. Letzteres geht beim Kochen mit Ammoniumacetat in α - α^1 -dianisylpyrrol,

$$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \end{array}$$

über, Schmp. 223°. Das Dianisylidinitrosacyl kann auch durch Oxydation der Verbindung $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : (\text{N} \cdot \text{ONa})$ gewonnen werden. Beim Kochen mit Anilin liefert das Dinitrosacyl das Anilid der Anissäure neben einem anderen, nicht näher studirten Körper. — Beim Studium des Acetylphenetols, $\overset{1}{\text{C}}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{OCH}_3$, dessen Schmelzpunkt der Verfasser bei 36—37° fand, während ihn Gattermann, Ehrhardt und Maisch bei 61° angeben, wurden ganz analoge Verbindungen erhalten. Di-*p*-äthoxyl-diphenylendinitrosacyl, $(\overset{1}{\text{C}}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C} : \text{NO})_2$ schmilzt bei

131^o, das daraus gewonnene Diketon ($C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$)₂ bei 132^o. Letzteres liefert ein Pyrrolderivat vom Schmp. 210^o. Beschrieben wird ferner das unterdess auch von Pechmann hergestellte β -Naphtylmethylketon, Schmp. 53^o.

Freund.

Isonitrosoanilacetone, von A. F. Holleman (*Rec. trav. chim.* X, 223—227). Durch Zusammenbringen molecularer Mengen von Isonitrosoacetone, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : NOH$, und Anilin entsteht eine gut krystallisirte Verbindung vom Schmp. 171^o und der Formel

$CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup CH : NOH \\ \diagdown N C_6 H_5 \end{array}$, welche von Plugge physiologisch untersucht worden ist.

Freund.

Phenylhydrazinacetate, von H. J. F. de Vries und A. F. Holleman (*Rec. trav. chim.* X, 228—230). Durch Zusammenbringen von Phenylhydrazin und Eisessig, am besten bei Gegenwart von Chloroform, erhält man das Phenylhydrazinacetate, in weissen, leicht zersetzlichen Lamellen, welche bei 68—69^o schmelzen und in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind.

Freund.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Amidine, von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* X, 231—235). Verfasser hat bisher das Guanidin, in Form seines Nitrats, der Einwirkung der ganz conc. Salpetersäure unterworfen und dabei einen aus Wasser krystallisirenden Körper vom Schmp. 222^o, das Nitroguanidin, $(NH_2)_2C : N \cdot NO_2$, erhalten, welches inzwischen auf anderem Wege von Thiele gewonnen worden ist. Versuche, von dieser Verbindung ausgehend zum Nitramin, $NH_2 \cdot NO_2$, zu gelangen, haben zu keinem Ergebniss geführt. — Das Nitrat des Propionamidins, Schmp. 132^o, bleibt unverändert, wenn man es in Salpetersäure löst und die Lösung auf dem Wasserbad eindampft.

Freund.

Ueber das Aethylaldoxim (Acetaldoxim), von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* X, 236). Es wird darauf hingewiesen, dass das Acetaldoxim, welches bisher nur in flüssigem Zustande mit dem Sdp. 114—115^o beobachtet worden ist, leicht zu Krystallen erstarrt, die bei 47^o schmelzen und aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisirt werden können.

Freund.

Ueber das Hydroxylamin, von C. A. Lobry de Bruijn (*Rec. trav. chim.* XI, 18—50). Im Eingange der Abhandlung wird das Verfahren, welches zur Herstellung des freien Hydroxylamins diente, eingehender beschrieben wie in der vorangegangenen, vorläufigen Mittheilung (*diese Berichte* XXV, 190, Ref.). Das feste Hydroxylamin krystallisirt in Form von Lamellen oder harten Nadeln; es ist

geruchlos und schmilzt bei 33.05° . Unter einem Druck von 22 mm kocht es bei 58° ; das spec. Gew. wurde zu 1.35 gefunden, während die geschmolzene Substanz bei 15° nur die Dichte 1.23 zeigt. Bei der Bestimmung des Refractionsindex, welche von Eykman ausgeführt wurde, ergab sich $\frac{A^2-1}{A^2-2} \mu_r = 6.98$; die Analysen und die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult bestätigen die Formel NH_3O . Das Hydroxylamin greift Glas ziemlich stark an und ist ziemlich explosiv. Von den Halogenen wird es heftig angegriffen; in einem Chlorstrome entflammt es, während Brom und Jod es ohne Flamme unter Entwicklung von Brom- resp. Jodwasserstoffsäure zersetzen. Durch Sauerstoff wird es, besonders wenn es sich im Zustande feiner Vertheilung befindet, zu salpetriger Säure oxydirt. Ueberschichtet man Hydroxylamin mit Aether und giebt Natrium hinzu, so entwickelt sich Wasserstoff, und es entsteht ein amorpher, weisser, sehr hygroskopischer Körper von der Zusammensetzung $\text{NaO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3\text{O}$, der aber unter dem Einflusse von Natrium noch einer weiteren Umsetzung fähig zu sein scheint, sodass endlich die Verbindung $\text{NaO} \cdot \text{NH}_2$ entsteht. Verfasser hat ferner das Verhalten des freien Hydroxylamins gegen die verschiedensten Metalle, Oxyde und Salze untersucht; besonders wird auf die Fähigkeit hingewiesen, sich mit Salzen zu krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen; wie z. B. $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{OH}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{OH}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{OH}$.

Freund.

Bemerkung über die Gegenwart eines Cholesterols in der Wurzel von *Hygrophylla spinosa*, von J. H. Warden. Der aus Petroleumäther krystallisirte Körper zeigte die Zusammensetzung $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$. Schmp. 184° , beginnt schon zu erweichen bei 175° . Mit Eisenchlorid und Salzsäure wird Violettfärbung bewirkt. Durch Eindampfen des Cholesterols mit Salpetersäure und Zusatz von Ammoniak wird Orangefärbung hervorgerufen.

Will.

Physiologische Chemie.

Beiträge zur Kenntniss des Stoffwechsels bei Sauerstoffmangel, von F. Hoppe-Seyler (*Festschrift zu Virchow's Jubiläum*). Nach den Versuchen von Araki und Zillesen (*diese Berichte XXV*, Ref. 172) ist die Bildung von Milchsäure in den Organen, jedenfalls in den Muskeln der höheren Thiere, bei Sauerstoffmangel und die Ausscheidung derselben im Harn als sicher anzusehen. Die Milch-