

ein Niederschlag von $3 \text{RbCl} \cdot 2 \text{HJO}_3$, welcher in der Natriumverbindung $3 \text{NaCl} \cdot 2 \text{NaJO}_3 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ ein Analogon hat; aus der Mutterlauge scheiden sich monokline Krystalle von $\text{RbCl} \cdot \text{HJO}_3$ aus.

Das normale Caesiumjodat, CsJO_3 , bildet kleine würfelförmige Krystalle, in etwa 40 Theilen Wasser löslich. — $2 \text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ ist ein sandiges Pulver, welches aus Wasser umkrystallisirt werden kann. — $2 \text{CsJO}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot \text{HJO}_3$ ist amorph. — $\text{CsCl} \cdot \text{HJO}_3$ bildet farblose durchsichtige Prismen. Die Verbindung entsteht nach Zusatz von wenig Caesiumcarbonat zu einer heiss gesättigten Lösung von $\text{CsCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ beim Abkühlen. Auf gleichem Wege erhält man auch die schon bekannte Verbindung $\text{KCl} \cdot \text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$. Schertel.

Chemische Untersuchung einiger Minerale aus der Gegend von Langesund (Norwegen), von Helge Bäckström (*Bihang Kgl. Svenske Vet. Akad. Handl.* 15, II, No. 3). Die vom Verfasser analysirten Minerale sind Mosandrit und Johnstrupit, Astrofyllit, Leukofan und Melinofan, sowie Hambergit. Johnstrupit wurde früher als eine gelbe Varietät des Mosandrits angesehen. Die beiden Minerale zeigen indessen unter sich nicht unbedeutende chemische Verschiedenheiten, namentlich in Bezug auf Gehalt von CeO_2 , Wasser, Fluor und Alkalien. Johnstrupit enthält 6.3 pCt. CeO_2 , 7.2 pCt. Wasser und 2 pCt. Fluor, Mosandrit dagegen nur 0.8 pCt. CeO_2 , 1.4 Wasser, aber beinahe 6 pCt. Fluor. Auch enthält es doppelt mehr Alkalien (6.8 pCt.) als Johnstrupit. — Das neue Mineral Hambergit hat die Zusammensetzung $\text{Be}(\text{BeOH})\text{BO}_3$. Es ist das erste in der Natur gefundene basische Orthoborat, sowie das einzige bekannte natürliche Berylliumborat. Im Uebrigen muss auf die Abhandlung verwiesen werden. Hjelt.

Organische Chemie.

Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom, von J. U. Nef, [I. Abhdlg.] (*Lieb. Ann.* 270, 267 — 335). Für eine mit zwei freien Affinitäten begabte Substanz ist das Kohlenoxyd, $\text{O} : \text{C} :$ auffallend träge, da es nur langsam Cl_2 , noch schwieriger Br_2 und gar nicht J_2 oder HJ addirt. Diese Thatsache kann, wie Verfasser beim Acetessigester (*Lieb. Ann.* 266, 52; *diese Berichte* XXV, Ref. 18) hervorgehoben hat, nur darauf beruhen, dass eine ungesättigte Verbindung um so leichter Additionsproducte liefert, je positiver ihr Molekül ist. Wenn man also den O im CO durch ein weniger negatives Radical

z. B. $H.N:$ oder $R.N:$ ersetzt, so sollten die resultirenden Verbindungen $H.N:C:$, $R.N:C:$ viel reactionsfähiger sein als Kohlenoxyd und selbst Olefin- und Acetylderivate. Dem Verfasser ist es nun gelungen, die Gegenwart eines zweiwerthigen Kohlenstoffatoms in den Carbylaminen (Isonitrilen) nachzuweisen und für die Blausäure wahrscheinlich zu machen, so dass diesen Körpern die Constitution $R.N:C:$ und $H.N:C:$ (nicht $R.N\dot{C}$ und $H.N\dot{C}$) zukommt. Die Carbylamine (Isonitrile) verbinden sich nämlich glatt: 1. mit *Halogenen* (X_2) bei -15° unter starker Wärmeabgabe zu Verbindungen der Formel $R.N:C:X_2$; 2. mit *Halogenwasserstoff* selbst bei -15° unter explosionsartiger Einwirkung (welche wie bei 1. durch zweckmässige Verdünnung gehindert wird) zu Producten der Formel $2R.N:CHX$, HX ; 3. mit *Schwefel* bei 130° zu Senfölen, $R.N:C:S$ (Weith); 4. mit *Schwefelwasserstoff* bei 100° zu Thioamidin, $R.N:CH.SH$ (Hofmann); 5. mit *Phosgen* bei -15° zu Mesoxalimidchloriden, $R.N:CCl.CO.CCl:N.R$; 6. mit *Acetylchlorid* zu Brenztraubensäureamidchloriden, $R.N:CCl.CO.CH_3$; 7. mit *primären Aminen*, NH_2R_1 bei $180-220^\circ$ ziemlich glatt zu Formamidderivaten, $R.N:CH.NHR_1$ (Weith); 8. mit *Benzoylchlorid* bei 100° zu Benzoylameisensäureimidchlorid, $R.N:CCl.C_6H_5$. Die Isonitrile sind entgegen der Annahme von Gautier keine Basen, und deshalb ist der von ihm vorgeschlagene Name Carbylamine zu verwerfen. — Die Versuche sind mit Phenyl-, *o*-Tolyl- und *p*-Tolylisocyanid ausgeführt worden. An Einzelheiten sei Folgendes angeführt.

I. Phenylisocyanid, $C_6H_5.N:C:$, aus Anilin und Chloroform bereitet und von überschüssigem Anilin durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure befreit, siedet bei 64 resp. 71 resp. 78° unter 20, 30, 40 mm Druck, verwandelt sich allmählich in ein festes Harz, destillirt bei $165-166^\circ$ [760 mm] unter starker Polymerisation, hat $d_{15,0} = 0.977$, wird durch Natrium (in Amylalkohol) zu Methylanilin reducirt und durch Chlor (in Chloroformlösung) zu Isocyanphenylchlorid, $C_6H_5N:C:Cl_2$ vom Sdp. $209-210^\circ$, welches mit Anilin α -Triphenylguanidin giebt und bereits von Sell und Zierold unrein (nämlich mit $ClC_6H_4NCCl_2$ gemischt) erhalten worden ist. Das Isocyanid wird durch $COCl_2$ in Mesoxalimidchlorid [$C_6H_5N:C:Cl_2.CO$, ein Oel vom Sdp. $145-152^\circ$ [15 bis 20 mm], verwandelt: letzteres giebt mit Wasser ein Hydrat [$C_6H_5N:C(OH)_2C(OH)_2$, welches eine starke Säure darstellt¹⁾, sich in Benzol und Essigester löst (die Lösung ist in der Hitze gelb und wird farblos beim Erkalten), durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in

¹⁾ Eine CO-Gruppe kann also unter Aufnahme von H_2O [Bildung von $C(OH)_2$] stark saure Eigenschaften annehmen.

das Alkoholat $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{OH})]_2 \text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ (Nadeln vom Schmp. $145-151^\circ$ [u. Zers.]) übergeht und — ebenso wie das Hydrat — durch Erhitzen Mesoxanilid $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{OH})]_2 \text{CO}$ (gelb) liefert; das Hydrazon der letzteren $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ schmilzt bei 163° unter Zerfall. Aus dem Hydrat konnte durch Behandlung mit Natronlauge Mesoxalsäure abgespalten werden (Nachweis durch ihr Hydrazon). — Brenztraubensäureanilidimidchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CCl} \cdot \text{COCH}_3$ (aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC} + \text{CH}_3\text{COCl}$) ist ein gelbes Oel vom Sdp. 136° [30 mm], zerfällt beim Aufbewahren und wird durch Wasser in Brenztraubensäureanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C}(\text{OH})\text{COCH}_3$ (Schmp. 104°) und durch Alkali in Isonitril und Essigsäure gespalten¹⁾; das Brenztraubensäureanilid vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu einem Phenylhydrazonhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ (weisse Nadeln vom Schmp. $101-105^\circ$), welches durch Erhitzen in Eisessiglösung unter H_2O -Austritt übergeht in Brenztraubensäureanilid-Phenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3) : \text{NHNHC}_6\text{H}_5$ (Nadeln vom Schmp. 176°). — Salzsaures Phenylimidoformylchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CHCl})_2\text{HCl}$ (aus Isonitril + HCl) ist farblos, hygroskopisch, pulverig, zerfällt allmählich, wird durch Wasser oder Natronlauge in Diphenylformamidin und Formanilid verwandelt. Auch die aus Blausäure (Formonitril) mittelst Halogenwasserstoffs erhaltlichen salzartigen Producte 3HNC , 3HX sind wahrscheinlich Salze von Imidochloriden (vgl. Claisen und Matthews, *diese Berichte* XVI, 311).

II. *o*-Tolylisocyanid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{C}$., siedet bei 75° , 101° , 183 bis 184° unter 16, 55, 753 mm Druck, hat $d_{20}^{20} = 0.968$, ist beständiger als die Phenylverbindung, lagert sich bei $235-245^\circ$ glatt in *o*-Tolyleyanid um, addirt Chlor unter Bildung von Isocyan-*o*-tolylchlorid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NCCl}_2$ vom Sdp. $214-215^\circ$, giebt mit COCl_2 ein gelbes Imidchlorid, welches sich mit Wasser zu Mesoxatoluidhydrat $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{C}(\text{OH})]_2 \text{C}(\text{OH})_2$ (Nadeln vom Schmp. $127-131^\circ$) umsetzt; letzteres ist eine Säure und gleicht im Verhalten der entsprechenden Phenylverbindung. Brenztraubensäure-*o*-toluid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{C}(\text{OH})\text{COCH}_3$ (aus $\text{C}_7\text{H}_7\text{NC} + \text{CH}_3\text{COCl}$ und Wasser) bildet Nadeln vom Schmp. 177° . Benzoylameisensäure-*o*-toluid vom Schmp. 108° wird analog mittelst $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ gewonnen; es addirt 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$ unter Bildung eines Hydrazonhydrates.

¹⁾ In diesem Falle wird also die Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen gesprengt: vgl. das Verhalten des diacydylirten Acetessigesters (*diese Berichte* XXV, Ref. 21).

²⁾ Eine CO-Gruppe reagirt also mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$ immer zunächst unter einfacher Anlagerung.

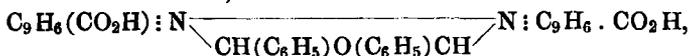
III. *p*-Tolylisocyanid siedet bei 99° [36 mm Druck], verändert sich sehr langsam und giebt ein Chlorid, $C_7H_7NCCl_2$ vom Sdp. 225—226°.

Auf die Schlussbemerkungen des Verfassers, welche 1. über geometrische Isomerie bei den Hydroxylaminderivaten, 2. über die Natur der Blausäure und 3. über die Constitution des Acetessigesters handeln, wird verwiesen.

Gabriel.

Ueber Alkyl- und Alkylenderivate der Cinchoninsäure und über die Alkylen-Cinchoxinsäuren, von Adolph Claus (*Lieb. Ann.* 270, 335—359). Die Halogenbenzylate der Cinchoninsäure [= Chinolin- γ -carbonsäure¹⁾] geben mit Wasser gekocht Benzyl-

chinolin- γ -carbonsäurebetaïn, $C_9H_6 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(C_7H_7) \end{array} O$. Letzteres und ebenso die Halogenbenzylate selber werden dagegen durch Alkalilauge in eine Säure übergeführt (*diese Berichte* XVIII, 362), welche mit dem genannten Betaïn isomer ist, und, wie man im Hinblick auf frühere Beobachtungen (*diese Berichte* XXV, Ref. 628) schliessen dürfte, aus einem Benzylidenderivat d. h. Benzylidencinchoninsäure, $C_9H_6(CO_2H):N:CH \cdot C_6H_5$, besteht. Letztere bildet bronze-gelbe Nadeln vom Schmp. 218° und oxydirt sich beim Umkrystallisiren aus Aether (wobei intermediär ein rothes Harz auftritt) zu Benzylidencinchoxinsäure,



welche mit 2 Mol. Krystallchloroform in monosymmetrischen Prismen anschießt und die Salze ($R = C_{34}H_{22}N_2O_5$): $BaR + 3aq$, $CaR + 4aq$, Ag_2R und $(C_2H_5)_2R$ (Schmp. 120°) liefert. — Zur Zerlegung aller Chinolinsäurehalogenalkylate, welche einfache fette Alkylreste enthalten, ist die Mitwirkung einer Base zur Bindung des Halogenwasserstoffs nöthig. So liefern die Methylate $C_9H_6(CO_2H)N \cdot CH_3J$ (rothe oder orangefarbene Nadeln vom Schmp. 224°), $C_9H_6(CO_2H)NCH_3Cl$ (hellgelbe Prismen vom Schmp. 243°) und $C_9H_6(CO_2H)N \cdot CH_3Br$ (farblose Nadeln vom Schmp. 262°) mit Silberoxyd Cinchoninsäure-Methylbetaïn, $C_9H_6 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(CH_3) \end{array} O$ (Nadeln vom Schmp. 236° unter Zerfall), welches — ebenso wie die 3 Methylate — durch Alkalilauge in Methylencinchoninsäure, $C_9H_6(CO_2H):N:CH_2$ (gelbe ätherlösliche Nadeln vom Schmp. 210°) übergeht. Letzteres oxydirt sich zu Methylencinchoxinsäure, $[C_9H_6(CO_2H)NCH_2]_2O$, welche farblose, ätherlösliche Nadeln vom Schmp. 249° bildet und die Salze ($R = C_{20}H_{16}N_2O_5$): $Na_2R + 10aq$, $K_2R + 3aq$ und Ag_2R liefert. — Die Aethylate $C_9H_6(CO_2H)NC_2H_5Br$

¹⁾ In *diesen Berichten* XVIII, 362 ist sie versehentlich als β -Säure bezeichnet.

(Nadeln, Schmp. 237°) und $C_9H_6(CO_2H)N \cdot C_2H_5J$ (orangerothe oder gelbe Prismen vom Schmp. 200° unter Zerfall) geben mit Silberoxyd Cinchoninsäureäthylbetaïn, $C_9H_6 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown N(C_2H_5) \end{matrix} O + 2H_2O$, welches wasserhaltig bei 90—92°, wasserfrei bei 199° unter Zerfall schmilzt; daraus wurde, wie oben, Aethylidencinchoninsäure, $C_9H_6(CO_2H)N:CHCH_3$ (bronzegelbe Prismen) und Aethylidencinchoxinsäure, $[C_9H_6(CO_2H)NC_2H_4]_2O$ (farblose Nadeln vom Schmp. 206°) gewonnen. — Das Propylat, $C_9H_6(CO_2H)N \cdot C_3H_7Br$ (Nadeln) schmilzt bei 218° unter Zerfall. Gabriel.

Ueber *o*-Tolidindisulfosäure, von J. Helle (*Lieb. Ann.* 270, 359—375). Die Untersuchung schliesst sich an die Arbeit von Limpricht und Meyer (*diese Berichte* XXV, Ref. 412) an. *o*-Tolidindisulfosäure, (1, 2, 4, 5) $[(CH_3)(NH_2)(SO_3H)C_6H_2]_2$ (aus *o*-Nitrotoluolsulfosäure), ist weiss, mikrokristallinisch, und liefert ein Barytsalz mit 5H₂O und eine Tetrazoverbindung, $C_{14}H_{10}N_2S_2O_6 + H_2O$, als gelbes mikrokristallinisches Pulver, welches mit Alkohol gekocht Ditolylidisulfosäure (gelbliche Krystallnadeln) ergibt: letztere liefert ein Chlorid (228—229°), ein Amid (über 360° zerfallend) und ein Ba-Salz (mit 5H₂O), welches durch Nitrierung und darauf folgende Reduction eine neue *o*-Tolidindisulfosäure ergibt, deren Ba-Salz 4H₂O enthält. Aus der Disulfosäure wird durch Alkalischmelze Dikresol, $C_{14}H_{14}O_2$ (Nadeln vom Schmp. 143°) und aus der Tetrazoverbindung durch Kochen mit Wasser Dikresoldisulfosäure gewonnen, deren K- resp. Ba-Salz mit 3 resp. 8H₂O krystallisirt. Durch Zinnchlorür wird die Tetrazoverbindung reducirt zu Dihydrazinditolylidisulfonsäure (gelbliches krystallinisches Pulver; Ba-Salz + 5(?)H₂O). — Die Diazoverbindung der *o*-Tolidindisulfosäure, $(SO_3H)(NH_2)C_7H_5 \cdot C_7H_5 \begin{matrix} \diagup N_2 \\ \diagdown SO_3 \end{matrix}$, gelbliche Nadeln, giebt 1. mit Alkohol gekocht Amidoditolylsulfosäure (gelb, amorph; Ba-Salz + 5H₂O), 2. mit Wasser gekocht Amidooxyditolylidisulfosäure (weisse Nadeln; Ba-Salz + 4.5H₂O) und 3. mit Zinnchlorür Hydrazinamidoditolylidisulfosäure (gelb, pulverig; Ba-Salz + 6H₂O). — Analog den entsprechenden Benzidinderivaten (l. c.) wurden Azotoluol-, Hydrazotoluol- und Tolidindisulfonamid bereitet, welche bezw. rothe Krystalle vom Schmp. 319.5°, resp. weisse Prismen vom Schmp. 221—222°, resp. weisse Nadeln vom Schmp. 304.5° darstellen; letztere Base liefert die Salze $C_{14}H_{18}N_4S_2O_4 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$ (Schmelzpunkt 284—285°) und $C_{14}H_{18}N_4S_2O_4 \cdot H_2SO_4$. Gabriel.

Ueber einen neuen Weg zur Darstellung einiger aromatischer Nitroketone, von K. Lange und A. Zufall (*Lieb. Ann.* 271,

1—11). Das neue Verfahren besteht darin, dass man gechlorte Aethylenverbindungen $\text{CCl}_2 : \text{CR}_2$ mit Salpetersäure behandelt: letztere wirkt oxydirend im Sinne der Gleichung $\text{CCl}_2 . \text{CR}_2 + \text{O}_2 = \text{COCl}_2 + \text{COR}_2$ und ausserdem nitirend ein. Auf diese Weise wurde erhalten:

1) aus Dichlorditolyläthylen $\text{CCl}_2 : \text{C}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ ziemlich glatt das Dinitroditolyketon (Schmp. 144°), welches ein Hydrazon (Schmp. 169—170°) liefert und zu Diamidoditolyketon (Schmp. 171—172°; Diacetylproduct Schmp. 196—197°) reducirt wird;

2) aus Dichlordiphenyläthylen $\text{CCl}_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ weniger glatt *p*-Dinitrobenzophenon vom Schmp. 188—189°, indem intermediär resp. als Nebenproduct Dinitrodichlordiphenyläthylen (Schmp. 172°) auftritt; dagegen konnte

3) Dichlordi-*m*-xylyläthylen gar nicht in analoger Weise umgesetzt werden.

Gabriel.

Ueber einige Derivate des *m*-Xylols, von Caesar Ahrens (*Lieb. Ann.* 271, 15—20). Verfasser beschreibt die folgenden *m*-Xylolderivate, in welchen $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)\text{NO}_2$ und der vierte Substituent bei (4) steht: XNH_2 (123°) $\text{X} . \text{NHCOCH}_3$ (161°), $\text{XNHCOC}_6\text{H}_5$ (115°), $\text{X} . \text{N}(\text{COCH}_3)_2$ (51—52°), XF (flüssig), XCl (42°), XBr (57°), XJ (86°), XCN (108—109°), XCO_2H (197°).

Gabriel.

Zur Kenntniss der Condensationsproducte von Furfurol mit Basen, von G. de Chalmot (*Lieb. Ann.* 271, 11—14). Furfurol (1 Mol.) vereinigt sich nicht blos mit Aminen (2 Mol.) zu basischen Farbstoffen (Stenhouse, H. Schiff), sondern reagirt auch, analog dem Benzaldehyd, mit 1 Mol. Amin unter Bildung von Basen der Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} . \text{CH} : \text{NR}$. Bringt man nämlich äquimoleculare Mengen von Furfurol und Anilin (*o*-Toluidin, *p*-Toluidin, Benzylamin) zusammen, so scheidet sich bald Wasser ab und krystallisirt die Masse beim Abkühlen. Die Producte zeigen folgende Eigenschaften: $\text{C}_5\text{H}_4\text{O} . \text{N} . \text{C}_6\text{H}_5$, Sdp. 163—164° [19 mm], Schmp. 58°; $\text{C}_5\text{H}_4\text{O} . \text{N} . \text{C}_7\text{H}_7(o)$, Sdp. 171—172° [19 mm], Schmp. 54—55°; $\text{C}_5\text{H}_4\text{O} . \text{N} . \text{C}_7\text{H}_7(p)$, Schmp. 43—44°; $\text{C}_5\text{H}_4\text{O} . \text{N} . \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Sdp. 155° [11 mm]. Diese Basen sind farblos, gehen aber durch den Luftsauerstoff, besonders bei Anwesenheit von Säuren, leicht in rothe Farbstoffe über. Furfurol und Piperidin liefern $\text{C}_5\text{H}_4\text{O} . (\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ vom Sdp. 157—158.5° [14 mm].

Gabriel.

Zur Kenntniss der Cineolsäure, von G. Elkeles (*Lieb. Ann.* 271, 20—27). Cineolsäureanhydrid $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}(\text{CO})_2\text{O}$ (*diese Berichte* XXIII, Ref. 641) vereinigt sich, in ganz trockenem Aether gelöst, mit 1 Mol. Amin zu einbasischen Säuren der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{CO}_2\text{H})\text{CONHR}$ resp. $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{CO}_2\text{H})\text{CONR}_2$; und zwar schmelzen die Producte aus Piperidin

bei 151—152°, aus Allylamin bei 126°, aus Diäthylamin bei 162—163°, aus *p*-Toluidin bei 125—126° und aus Phenylhydrazin bei 110°; der Körper aus Anilin ist flüssig (sein Methylester $C_8H_{14}O \cdot (CONHC_6H_5)CO_2CH_3$ schmilzt bei 78—79°); mit Ammoniak entsteht anscheinend ein Gemisch von Aminsäure mit deren Ammoniumsalz. Beim Erhitzen der obigen *p*-Toluidosäure (Schmp. 125—126°) entsteht kein Imid, sondern tritt Spaltung in $NH_3C_7H_7$, CO, CO_2 und $C_8H_{14}O$ (vgl. l. c.) ein. — Der Methylester der aus Cineolsäure erhältlichen Säure $C_9H_{16}O_3$ (l. c.) siedet bei 125° (13 mm). Gabriel.

Notizen über Glyoxalin, von F. Rung und M. Behrend (*Lieb. Ann.* 271, 28—40). Diazobenzolglyoxalin, $C_3H_3N \cdot N \cdot N_2C_6H_5$, rothe Nadeln vom Schmp. 177—178°. — Durch gelindes Erhitzen mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht aus Glyoxalin ein in Wasser und Alkohol schwerlösliches krystallinisches Pulver von Nitroglyoxalin $C_3H_3N_3O_2$ (?). — Chloressigester vereinigt sich: 1) mit Methylglyoxalin zu einem Additionsproduct vom Schmp. 196—197° (analysirt als $[C_3H_3N_2O_2Cl_2]_2PtCl_4$), 2) mit Glyoxalin zu einem Syrup, welcher mit Platinchlorid das Salz $(C_3H_3N_2 \cdot CH_2CO_2C_2H_5 \cdot ClCH_2CO_2C_2H_5)_2PtCl_4$ und mit Silberoxyd etc. einen betaïnartigen Körper $C_3H_3N_2 \begin{matrix} < CH_2 \cdot CO_2H \\ < CH_2 \cdot COO \end{matrix}$ (Tafeln, oberhalb 230—235° sich zer-

setzend) liefert. — Verhalten der Ammoniumbasen der Glyoxalinreihe gegen Alkali: Aus Methylglyoxalin - Methyljodid, -Aethyljodid, -Propylchlorid und -Amylchlorid wird beim Kochen mit Alkali nur Methylamin, aus Benzylglyoxalin-Jodmethylat nur Benzylamin abgespalten: es tritt also nur das zuerst eingeführte Alkyl als Aminbase aus. (Neben dem Methylamin wurde eine etwa äquivalente Menge Ameisensäure als Spaltungsproduct beobachtet). Gabriel.

Ueber Xylose und ihre Drehungserscheinungen, von C. Schulze und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 271, 40—46). Verfasser haben Xylose aus Weizenstroh bereitet und für ihre spec. Drehung in Lösungen bis zu 34.3 pCt. $[\alpha]_D = 18.095 + 0.06986 P$, in Lösungen mit mehr als 33.3 pCt $[\alpha]_D = 23.089 - 0.1827 P + 0.00312 P^2$ berechnet. Zwischen 15—20° findet keine wesentliche Beeinflussung der spec. Drehung statt. (Curvenzeichnung s. i. Orig.) Gabriel.

Ueber einen einfachen Apparat zum Verdampfen im Vacuum, von C. Schulze und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 271, 46—48). Der Apparat bezweckt, successive sehr kleine Mengen Flüssigkeit zu concentriren und dann der Einwirkung der Wärme zu entziehen. (Siehe die Zeichnung im Original). Gabriel.

Ueber das Verschwinden der Multirotation der Zuckerarten in ammoniakalischer Lösung, von C. Schulze und B. Tollens

(*Lieb. Ann.* 271, 49—54). Wie aus den von den Verfassern mitgetheilten Versuchen mit Dextrose (hydrat), Xylose, Arabinose, Galactose, Rhamnose, Maltose, Lävulose, halbrod. Milchzucker und normalem Milchzucker hervorgeht, stimmen die für $[\alpha]_D$ in wässriger Lösung nach 20 Stunden beobachteten Werthe mit den in 0.1 procentig-ammoniakalischer Lösung nach wenigen Minuten gefundenen meist bis auf einige Hundertstel Grade überein, nur bei der Galactose betrug die Differenz fast einen Grad.

Gabriel.

Ueber Pentosane (Holzgummi, Xylan, Araban) der verholzten Pflanzenfaser, von C. Schulze und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 271, 55—59). Stone und Tollens (*Lieb. Ann.* 249, 227) hatten aus Birtrebern durch Extrahiren mit Kalk ein Gummi, welches durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure viel Arabinose und wenig Xylose lieferte, gewonnen. Verfasser haben nun versucht, in demselben Material noch andere Substanzen zu finden und womöglich die verholzten Zellen und Fasern in ihre Bestandtheile zu zerlegen. Sie behandelten zu dem Ende die mit Ammoniak extrahirten Birtreber

A) mit Natronlauge und erhielten dabei mehr Gummi, als Stone und Tollens gewonnen hatten, welches aber viel Xylose und wenig Arabinose lieferte;

B) mit Schwefelsäure (kochender, verdünnter) und gewannen dabei viel Xylose und wenig Arabinose; während ein Rückstand verblieb, welcher an Natronlauge Xylan und anscheinend etwas Cellulosegummi abgab, während nicht ganz reine Cellulose zurückblieb.

Man kann also die verholzten Zellen durch successive Behandlung mit Schwefelsäure, Natron und Kupferoxydammoniak lösen, und zwar liefern alle Producte vorwiegend Xylose, enthalten also Xylan; eine Trennung des letzteren von der Cellulose gelang nicht, beide scheinen also mit einander verbunden und nicht gemengt zu sein.

Gabriel.

Ueber Xylose aus Quittenschleim und aus Luffa, von C. Schulze und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 271, 60—61).

Gabriel.

Ueber Multirotation der Rhamnose und der Saccharine, von W. Schnelle und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 271, 61—67). Im Anschluss an die Untersuchung von Parcus und Tollens (*diese Berichte* XXIII, Ref. 401) haben Verfasser folgende Substanzen auf etwa vorhandene Veränderlichkeit der spec. Drehung untersucht und Folgendes gefunden: Es beträgt $[\alpha]_D$ 1) für Rhamnose oder Isodulcit, $C_6H_{12}O_6$, H_2O , nach $5\frac{1}{2}$ Min. — 3.11° ; nach 66 Min. + 8.56° ; letzterer Werth ist nahezu constant für Concentrationen bis zu 40 pCt. bei 20° ; der Einfluss der Temperatur wird ausgedrückt durch $[\alpha]_D = 9.18 - 0.035 t$; 2) für Saccharin: nach 8 Min. + 94.2° , nach 11 Tagen + 88.7° . 3) Isosaccharin (62.97°) und 4) Metasaccharin (— 46.7 , — 46.96°) zeigen keine Multirotation.

Gabriel.

Ueber Rhamnonsäure, ihr Lacton und ihre Polarisationserscheinungen, von W. Schnelle und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 271, 68—74). Die genannte Säure wurde nach Rayman (*diese Berichte* XXI, 2048), sowie Will und Peters (*ebend.* XXI, 1813, XXII, 1696, 1703) bereitet; sie liefert die krystallisirten Salze $(C_6H_{11}O_6)Sr + 7$ (oder $7\frac{1}{2}$) H_2O und $C_6H_{11}O_6 \cdot NH_4$; ihr Lacton schmilzt etwas höher als bisher angegeben, nämlich bei $150—151^\circ$. Die spezifische Drehung einer Lösung des Lactons ist, auf Lacton berechnet, zu Anfang -38.68° , zu Ende -37.46° , und auf Rhamnonsäure berechnet ca. -35 resp. -34° . Dagegen zeigt die aus ihren Salzen frei gemachte Rhamnonsäure anfangs (nach 10 Min.) die Drehung $[\alpha]_D = -7.67$, welche nach $3\frac{1}{2}$ Stunden auf -29.28° , beim Erhitzen (100°) schnell auf -34.30° (d. h. die auf Rhamnonsäure berechnete Anfangsdrehung des Lactons, s. o.) steigt, um nach 3 Tagen auf -30.12° zu sinken; in der Lösung ist dann ein Gemisch von Säure und Lacton enthalten.

Gabriel.

Ueber Glyconsäure, ihr Lacton und ihre Polarisationserscheinungen, von W. Schnelle und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 271, 74—81). Das Lacton zeigt $[\alpha]_D$ nach 10 Minuten $= +61.59^\circ$, nach $1\frac{1}{2}$ Monaten $= +20^\circ$; die freigemachte Glyconsäure zeigt anfangs schwache Rechts- oder Linksdrehung, welche allmählich auf $+10$ bis $+12^\circ$ ansteigt; in den Lösungen ist also Säure und Lacton vorhanden und zwar steigt die Menge des letzteren mit der Temperatur. — Als zu einer Darstellung der Glyconsäure auf 100 g Dextrose nur 90 g Brom verwandt waren, entstanden statt des Glyconsäurelactons $C_6K_{10}O_6$ Krystalle eines Lactons $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{12}H_{20}O_{11}$, welches bei $110—115^\circ$ schmolz, und für $[\alpha]_D$ sofort $+39.07^\circ$, und nach 3 [52] Tagen $+33.98$ [$+14.84$] $^\circ$ ergab.

Gabriel.

Ueber Galactonsäure und Galactonsäurelacton und ihre Polarisationserscheinungen, von W. Schnelle und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 271, 81—86). Die aus galactonsaurem Kalk $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$ mittelst Oxalsäure etc. erhaltenen Krystalle $C_6H_{12}O_7$ vom Schmelzpunkt 65° gehen an der Luft allmählich in Krystalle $C_6H_{10}O_6$ (Schmp. $90—92^\circ$) über, sind indess ihrem Verhalten nach keine Säure, sondern ein Lactonhydrat. Es ergab sich — auf Säure resp. Lacton berechnet — für die Lösung des Lactons als Anfangsdrehung -64.19 resp. -70.7 , als Enddrehung -63.68 resp. -70.1 , für die Lösung der freien Säure -10.56 resp. -11.63 und -46.82 resp. -51.6 .

Gabriel.

Ueber die Fucose, einen der Rhamnose isomeren Zucker aus dem Seetang, von A. Günther und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 271, 86—92). Siehe die Mittheilung der Verfasser in *diesen Berichten* XXIII, 1752 und 2585.

Gabriel.

Nachtrag zu der Abhandlung über Alkylderivate des Hydroxylamins II, von Robert Behrend und Ernst König (*Lieb. Ann.* 271, 92—94). Wie Verfasser früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 448) gezeigt haben, entstehen bei der Oxydation sowohl von 1-Benzyl-2-nitrobenzylhydroxylamin wie von 1-Nitrobenzyl-2-benzylhydroxylamin dieselben Oxydationsproducte, nämlich Benzylisonitrobenzaloxim und dessen Doppelverbindung mit dem isomeren Nitrobenzylisobenzaloxim. Neue Versuche haben ergeben, dass die äusserst geringen Mengen von Verunreinigungen in dem rohen Oxydationsproduct (deren Natur noch unbekannt) genügen, um die Löslichkeit jener Doppelverbindung in 90 procentigem Alkohol bei 0° von ca. 2 pCt. auf 6 pCt. zu erhöhen.

Gabriel.

Zur Kenntniss einiger Solanaceenalkaloide, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 271, 100—126). Die Beobachtung, dass die käuflichen Solanaceenalkaloide trotz scheinbarer Reinheit hin und wieder Eigenschaften zeigen, welche nicht ganz zu den Angaben der Literatur stimmen, sowie die Behauptung Liebermann's (*diese Berichte* XXIV, 2339), dass die bei Spaltung eines Cocaalkaloids erhaltene flüchtige Base mit Ladenburg's Pseudotropin identisch sei, veranlassten den Verfasser zur vorliegenden nochmaligen Untersuchung.

1. Atropin (hauptsächlich aus *Atropa Belladonna*). Das Sulfat schmilzt bei 115.5°, zeigt $[\alpha]_D = -0.4^\circ$ (in Alkohol); $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4 + H_2O$ zeigt $[\alpha]_D = -8.8^\circ$ (in Wasser, wasserfrei gedacht); das Platinsalz, Goldsalz, Oxalat schmelzen bezw. bei 197—200°, 138°, 176°.

2. Hyoscyamin (aus *Hyosc. niger*), Schmp. 108.5°, $[\alpha]_D = -20.3^\circ$ (in Alkohol); $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ schmilzt bei 201°, hat $[\alpha]_D = -28.6^\circ$ (entwässert); Platinsalz, Goldsalz, Oxalat schmelzen bei 206°, 159°, 176°.

3. *Atropinum naturale*, d. i. das käufliche, unmittelbar aus der Belladonnawurzel gewonnene Alkaloïd, ist ein Gemisch von Atropin und Hyoscyamin (auf optischem Wege bestimmbar).

4. Hyoscin (aus *Hyoscyamus niger*) hat nicht die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ (Merck), sondern $C_{17}H_{21}NO_4$; es bildet einen durchsichtigen Firniss, schmilzt gegen 55°, hat $[\alpha]_D = -13.7^\circ$ (in Alkohol), liefert die Salze R. HAuCl₄ (Schmp. 198° unter Zersetzung), R. HBr + 3H₂O ($[\alpha]_D = -22.5^\circ$ in Alkohol), R. HJ, R. C₆H₂(NO₂)₃OH. Bei der Spaltung zerfällt das Hyoscin unter Bildung einer flüchtigen Base, welche nicht die Formel C₈H₁₅NO (Pseudotropin nach Ladenburg, oder C₈H₁₅NO₂ (Oxytropin nach L. und Roth), sondern C₈H₁₃NO₂ besitzt und vom Verfasser Oscin genannt wird. Letzteres schmilzt bei 104.5°, siedet bei 242°, reagirt in wässriger Lösung stark alkalisch, giebt ein Platinsalz + 1H₂O (wasserfrei bei 200—202°

unter Zersetzung schmelzend), ein Jodmethylat (daraus ein Platinsalz $(C_8H_{13}NO_2CH_3)_2PtCl_6$ vom Schmp. 228°) und ein Benzoylderivat vom Schmp. 59° (vergl. *diese Berichte* XXV, 2388).

5. Scopolamin. Das käufliche Hyoscyaminhydrobromid soll nach Schmidt (*Chem. Centr. Bl.* 1891, 2, 704) fast ausschliesslich aus Scopolaminhydrobromid bestehen (Goldsalz vom Schmp. $210-212^\circ$ [Schmidt] resp. 208° [Schütte], während es nach dem Verfasser lediglich echtes Hyoscinsalz ist, das ein Goldsalz vom Schmp. 198° (siehe oben) liefert.

6. Atropamin (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 35) liefert ein Platinsalz vom Schmp. $203-204^\circ$ (unter Zersetzung); die daraus durch Spaltung erhältliche Base ist verschieden von Tropin, Pseudotropin und Oscin und wird als β -Tropin bezeichnet; letzteres ist flüchtiger als Tropin, bildet hygroskopische Nadeln vom Schmp. $60-61^\circ$ und liefert ein Platinsalz vom Schmp. 186° (unter Zersetzung).

7. Belladonnin kann aus Atropamin durch Einwirkung von Baryt oder Salzsäure erhalten werden (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 36).

8. Apotropin (Ladenburg's Atropyltropein) entsteht u. a. bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Atropin, zerfällt durch Barytwasser schnell in Atropasäure und Tropin (Unterschied von Belladonnin bezw. Atropamin) und ist nach Merck dem Atropamin in seinen Eigenschaften anscheinend ähnlich mit folgenden Ausnahmen: Apotropin: Base, Nadeln, Schmp. $60-62^\circ$, [Atropamin: amorph, Schmp. unter 60°]; Chlorhydrat $237-239$ [236°]; Platinsalz $212-214^\circ$ [$203-204^\circ$]; Goldsalz, Nadeln, $110-111^\circ$ [Blättchen 112°].

Gabriel.

Ueber Azodicarbonsäure (Diimidodicarbonsäure), von Johannes Thiele (*Lieb. Ann.* 271, 127—136). Hydrazodicarbonamid, $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ (Thiele, *diese Ber.* XXV, Ref. 736) stellt man zweckmässig in der Weise her, dass man 130 g Hydrazinsulfat und 136 g kryst. Natriumacetat in 1300 cc. Wasser warm löst und nach dem Erkalten mit einer conc. Lösung von 180 g Kaliumcyanat versetzt: das Amid scheidet sich reichlich aus, worauf man die allmählich alkalisch werdende Flüssigkeit mit Essigsäure schwach ansäuert, nach 2 Stunden noch 25—30 Cyanat zusetzt und das Ganze über Nacht stehen lässt (Ausbeute: 87 pCt. der Theorie). Der Körper wird, in kochendem Wasser suspendirt, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt zu Azodicarbonamid, $NH_2.CO.N_2.CO.N_2$. $CO.NH_2$., welches 1) durch siedende Sodalösung ebenso wie durch Salzsäure (vgl. l. c.) umgesetzt wird zu $N_2 + 2CO_2 + 2NH_3 + NH_2.CO.N_2H_2.CO.NH_2$, und 2) durch concentrirte Kalilauge (unter Eiskühlung) sich verwandelt in azodicarbonsaures Kalium¹, $N_2(COOR)_2$. Letzteres ist ein gelbes, luftbeständiges Pulver, ebenso

das Baryumsalz, $C_2N_2O_4Ba$. Das Kaliumsalz zersetzt sich langsam schon bei 100^0 ; wenig über 100^0 verpufft es, indem es nach der Gleichung: $N_2(COOK)_2 = N_2 + CO + K_2CO_3$ zerfällt; seine wässrige, gelbe Lösung wird nach 2—3 Minuten farblos, indem es gemäss der Gleichung: $2 C_2N_2O_4K_2 + 2 H_2O = 2 K_2CO_3 + N_2H_4 + 2 CO_2 + N_2$ zerfällt; bei Anwesenheit von fixem Alkali ist die gelbe Lösung weit beständiger. — Versuche, das Diimid $NH:NH$, (die Muttersubstanz der Azokörper) aus dem Salze zu gewinnen, blieben erfolglos.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Phenylbrenztraubensäure (Phenyl- α -oxypropionsäure) und der Phenylglycidsäure (Phenyl- α - β -oxypropionsäure), von Emil Erlenmeyer jun. (*Lieb. Ann.* 271, 137—180). (Vgl. *diese Berichte* XIX, 2576).

I. Nachweis, dass die Glaser'sche Phenylxyacrylsäure in Wirklichkeit Phenylglycidsäure $C_6H_5 \cdot \underset{\text{COOH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CHO}$.

COOH ist [wie schon Erlenmeyer sen. *diese Berichte* XV, 2705, XVI, 2128 angenommen hatte; vgl. dagegen Plöchl, *ebend.* XVI, 2815]: die Glaser'sche Säure addirt nämlich HCl unter Bildung von Phenyl- β -chlormilchsäure, letztere giebt mit Natron phenylxyacrylsaures Natron und dieses addirt Ammoniak unter Bildung von Phenylamidomilchsäure: die Glaser'sche Säure lässt sich synthetisieren aus Benzaldehyd und Chloressigsäure (ester + Natriumäthylat) gemäss der Gleichung: $C_6H_5COH + ClCH_2CO_2H = C_6H_5 \cdot C_2H_2O \cdot CO_2H + HCl$; sie ist in 2 optische Active spaltbar (vgl. *diese Berichte* XXIV, 2830).

II. Nachweis, dass die Plöchl'sche Säure (aus der Benzoylimidozimmtsäure; *diese Berichte* XVI, 2815; s. auch XIX, 3167) Phenylbrenztraubensäure, $C_6H_5CH_2COCO_2H$ ist: sie verhält sich nämlich völlig analog der Brenztraubensäure, insofern sie ein Hydrazon, $C_{15}H_{14}N_2O_2$ vom Schmp. $160-161^0$ (u. Zerf.), ein Oxim $C_9H_9NO_3$ vom Zersetzungspunkt $159-160^0$ und (mit Toluylendiamin) ein Chinoxalin $C_{16}H_{14}N_2O$ vom Schmp. $202-203^0$ giebt und die Thiophenreaction zeigt. Das Oxim lässt sich zu Phenylalanin reduciren. Die Phenylbrenztraubensäure lässt sich u. A. gewinnen durch Einwirkung von Mineralsäuren auf den bei 130^0 schmelzenden Phenylcyanbrenztraubensäureester $C_6H_5CH(CN)CO.CO_2C_2H_5$, welchen man aus Benzylcyanid und Oxalester (+ Natriumäthylat) erhält.

Gabriel.

Ueber Cincholin und Fluorolin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 271, 95—100). Verfasser hatte bisweilen bei der Darstellung von nicht flüchtigen Alkaloiden kleine Mengen flüchtiger Basen erhalten; es hat sich nunmehr gezeigt, dass letztere nicht ursprünglich

vorhanden, sondern durch die zur Abscheidung der nicht flüchtigen Basen benutzten Materialien zugeführt worden sind. So stammt das Cincholin (*diese Berichte* XV, 858) nicht aus den Chinarinden, sondern aus dem Paraffinöl und ist mit der von Weller (*diese Berichte* XX, 2097) aus letzterem isolirten Base identisch; sie hat die Formel $C_{10}H_{21}N$, siedet bei $236 - 238^{\circ}$, reagirt stark alkalisch, riecht etwas pyridinähnlich und gehört zu den Piperidinbasen. Auch das Hygrin (*Pharm. Ztg.* 1887, 668) aus Trujillocooca, nach Giesel auch im Javacoca enthalten, welches der Autor, um Giesel's Vorwurf (*ebend.* 36, 420) zu begegnen, jetzt Fluorolin nennt, entstammt dem Extractionsmittel (Braunkohlentheeröl), liefert ein Salz $(C_{12}H_{13}N)_2 H_2PtCl_6 + 2 H_2O$ (blassgelbe Nadeln), ist eine Chinolinbase und zeigt in seiner Lösung prachthvolle Fluorescenz.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Cocablätter, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 271, 180—228). I. Die Alkaloide der Coca. 1. Cocaïn ist anscheinend in jeder Coca, fast frei von anderen Alkaloïden in der breitblättrigen Coca aus Peru und Bolivia enthalten. Das daraus erhaltliche Anhydroecgonin bildet ein Salz, $C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl + H_2O$, welches wasserfrei bei $238 - 240^{\circ}$ schmilzt. 2. Isococaïn, Rechtscoçaïn ist (entgegen Liebermann, *diese Berichte* XXIV, 2936) nicht in der Coca enthalten. 3. Cinnamyloccaïn ist in erheblicher Menge in Trujillo-, namentlich Java- und indischer Coca enthalten; sein Chlorhydrat enthält $2 H_2O$ und zeigt wasserfrei $[\alpha]_D = -104.1^{\circ}$ und den Schmp. 176° . 4. Cocamin (in allen Coca-sorten) zersetzt sich durch warme, verdünnte Salzsäure in Ecgonyl-cocäsäure, $C_{27}H_{29}NO_6$, welche durch weiteres Erhitzen in Cocäsäure (nach Liebermann polymerisirte Zimmtsäure) und Ecgonin zerfällt. Das Cocamin hat kryoskopischen Bestimmungen zufolge das Molekül $C_{19}H_{23}NO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ (nicht $C_{38}H_{46}N_2O_8 \cdot H_2O$). 5. Iso-cocamin (in allen Cocasorten). Das lufttrockene Isococamin hat anscheinend die gleiche Zusammensetzung wie das lufttrockene Cocamin und unterscheidet sich in Activität, Zersetzbarkeit, Form und Schmelzpunkt nur unerheblich von letzterer Base. 6. Homococamin (in südamerikanischer, aber nicht Venezuelaner Coca) ist dem Cocamin anscheinend gleich oder ähnlich zusammengesetzt; die aus ersterem durch Spaltung gewonnene Homococäsäure, $C_9H_8O_2$, schmilzt bei 150° , bildet die amorphen Salze $(C_9H_7O_2)_2Pb$, $(C_9H_7O_2)Cu + 3 H_2O$, $C_9H_7O_2Ag$, den Ester $C_9H_7O_2 \cdot CH_3$ (Oel) und eine Nitrosäure, $C_9H_7(NO_2)O_2$, vom Schmp. 226° . 7. Homoisococamin (in südamerikanischer Coca) konnte ebensowenig wie Cocamin rein erhalten werden; die aus ersterem durch Spaltung gewonnene Homoisococäsäure, $C_9H_8O_2$, bildet Nadeln vom Schmp. 162° und ein Salz $(C_9H_7O_2)Cu + 2 H_2O$. [*Anhang.* I. β -Cocäsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, vom Schmp. 189° entsteht aus Homococäsäure

durch längere Behandlung mit rauchender Salzsäure oder quantitativ aus Cocasäure bei der Kalischmelze, liefert ein krystallisirtes Salz $C_{18}H_{14}CuO_4 + 2H_2O$, einen flüssigen Methylester und ein Din Nitroproduct vom Schmp. 252°. II. β -Isococasäure (δ -Truxillsäure), $C_{18}H_{16}O_4$, entsteht analog der β -Cocasäure aus Isococasäure, schmilzt bei 172°, liefert die krystallisirten Salze $C_{18}H_{14}O_4Ba + 4H_2O$, $C_{18}H_{14}O_4Cu + 2H_2O$ und $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$ und ein Din Nitroproduct vom Schmp. 226°.] 8. Benzoylpseudotropein, $C_{15}H_{19}NO_2$, (vergl. Liebermann, *diese Berichte* XXIV, 2336), aus Javacoca, liefert ein Jodmethylat (aus welchem ein Chlorid, ein Goldsalz und ein Chloroplatinat, $[C_{15}H_{19}NO_2CH_3]_2PtCl_6 + 2H_2O$, erhalten wurde) und wird durch Salzsäure gespalten in Benzoësäure und Pseudotropin, $C_8H_{15}NO$, dessen Platinsalz (+ 4H₂O) wasserfrei bei 206°, dessen Goldsalz bei 202° und dessen Jodmethylat etwas über 270° schmilzt; das Chloroplatinat aus letzterem schmilzt bei 216°. 9. Hygrin entstammt anscheinend nicht der Coca, sondern dem angewandten Extractionsmittel (vgl. auch das vorangeh. Ref.).

II. Die indifferenten Bestandtheile der Cocablätter.

A. Wachs aus Trujillococa enthält neben geringen Mengen des β -Cerotins, $C_{33}H_{106}O$ (weisse Blättchen vom Schmp. 66°). Palmityl- β -amyrin; letzteres zeigt in Benzol $[\alpha]_D = +54.5^\circ$, schmilzt bei 75° und wird durch Kali zerlegt in Palmitinsäure und β -Amyrin, $C_{30}H_{90}O$ vom Schmp. 196° und $[\alpha]_D = +94.2^\circ$ (in Benzol), dessen Acetyl- bzw. Benzoylderivat bei 236° bzw. 228° schmilzt.

B. Im Wachs aus der breitblättrigen Coca aus Peru und Bolivien sind Palmityl- β -amyrin und grössere Mengen von β -Cerotonin enthalten.

C. Wachs aus Javacoca enthält Palmityl- β -amyrin, β -Cerotin, Cerin, sowie einen Ester der Myristinsäure und wahrscheinlich der Oxycerotinsäure. Letztere, $C_{27}H_{84}O_3$, bildet Schüppchen vom Schmp. 82° (aus Alkohol) und geht durch Essigsäureanhydrid bei 100° in Cerotolsäure, $C_{37}H_{92}O_2$, (Schmp. 70°) über. Schliesslich ist Cocagerbsäure (Niemann) in breitblättriger Coca aus Peru und Bolivien, Cocetin (= Warden's Cocagerbsäure) in indischer Coca, ferner Carotin in einer Boliviacoca und endlich amorphe Basen unbekannter Constitution in Javacoca und anderen gefunden worden.

Gabriel.

Bemerkungen über Carotin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 271, 229—230). Verfasser constatirt, dass Zeise (Geiger's *Mag.* 33, 144) längst vor Arnaud (*diese Berichte* XX, Ref. 400) das Carotin als Kohlenwasserstoff erkannt hat, und bemängelt Arnaud's colorimetrischen Nachweis des Carotins in Pflanzen, da in letzteren dem Carotin ähnliche Farbstoffe gelegentlich vorkommen dürften. Gabriel.

Ueber Hydrobenzoësäuren, von Ossian Aschan (*Lieb. Ann.* 271, 231—284). Verfasser hat die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bereits selber in *diesen Berichten* XXIV, 1864 und 2617 mitgeteilt: zur Ergänzung resp. Berichtigung sei Folgendes nachgetragen. — Das Monobromlacton der γ -Oxyhexahydrobenzoësäure, $C_7H_9BrO_2$ wird aus Δ_2 -Tetrahydrobenzoësäuredibromid mit Alkalicarbonatlösung erhalten und krystallisiert aus wässrigem Alkohol in flachen Prismen vom Schmp. 67° . — Die aus demselben Dibromid und alkoholischem Kali erhaltene vermeintliche Dihydrosäure (l. c.) hat sich als eine Aethoxysäure $C_9H_{14}O_3$ und zwar wahrscheinlich γ -Aethoxy- Δ_1 -Tetrahydrobenzoësäure (Schmp. 73°) erwiesen; sie bildet ein Dibromid, $C_9H_{14}O_3Br_2$, in glatten Prismen vom Schmp. 125 — 126° , liefert aber mit Bromwasserstoff kein Hydrobromid, sondern das Dibromid der Δ_2 -Tetrahydrosäure. — β -Bromhexahydrobenzoësäure wird aus Bromwasserstoff und Δ_1 -Tetrahydrobenzoësäure erhalten und tritt in Prismen oder Blättern vom Schmp. 108 — 109° auf. — Während das Δ_1 -Tetrahydrosäuredibromid mit kochender überschüssiger Sodalösung ein Oel (anscheinend Δ_1 -Tetrahydrosäure) ergibt, bildet sich bei Anwendung von nur $\frac{1}{2}$ Mol. Soda hauptsächlich D i o x y h e x a h y d r o b e n z o e s ä u r e, ein sehr wasserlösliches Oel, welches sehr hygroskopisch ist, langsam zu einer undentlichen Krystallmasse erstarrt, ein fast unlösliches Kalksalz $[C_6H_9(OH)_2COO]_2Ca + 2H_2O$ (Tafeln) und ein Diacetylproduct $C_6H_9(OCOCH_3)_2COOH + H_2O$ in monosymmetrischen, rhomboëderähnlichen Krystallen vom Schmp. 72 — 73° ergibt.

Gabriel.

Die Naphtene und deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen, von W. Markownikoff. [2. Theil] (*Journ. prakt. Chem.* 46, 86—106.) In der vorliegenden Abhandlung werden die Beziehungen der Naphtene zu den Terpenen, den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe und den Polymethylenverbindungen erörtert. (Vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 668.)

Schotten.

Ueber die quaternären Ammoniumbasen der Chinolinreihe, von Ad. Claus (*Journ. prakt. Chem.* 46, 106—128). Verfasser bespricht die Bildung, die Eigenschaften und die Constitution der unter der Einwirkung von Alkalien und von Silberoxyd auf die Halogenalkylate der Oxychinoline entstehenden »wirklichen quaternären Ammoniumhydroxyde« und der aus diesen unter der Einwirkung der Alkalilauge, sowie ferner aus den Halogenalkylaten des Chinolins und der nicht hydroxylierten Chinolinderivate unter der Einwirkung der Alkalien und des Silberoxyds entstehenden, in Aether löslichen »besonderen Art von Ammoniumbasen«, der sogenannten Alkylidenchinoline. (Vergl. *diese Berichte* XXV, Ref. 422 u. 516.)

Schotten.

Ueber die Constitution der Nitrosoazokörper, von C. Willgerodt (*Journ. prakt. Chem.* 46, 128—141). Die Abhandlung beschäftigt sich mit der Reduction der zur Zeit vom Verfasser als Dinitrosoazobenzol, Mononitrosoazobenzol und *p*-Tolyl-dinitrosoazobenzol bezeichneten Körper. Die ersteren beiden werden von Zinnchlorür zu Amidophenylazimidobenzol, Schmp. 183°, der dritte zu Amidop-Tolylazimidobenzol, Schmp. 212°, reducirt. (Vergl. Kehrman und Messinger, *diese Berichte* XXV, 898 und Willgerodt daselbst XXV, 2661.) — In einem Anhang erwidert der Verfasser auf die in *diesen Berichten* XXV, Ref. 668 erwähnte Antwort des Herrn Kehrman.

Schotten.

Beiträge zur Darstellung und Kenntniss des polymeren Di- und Trichloracetonitrils, von N. Tscherven-Iwanoff (*Journ. prakt. Chem.* 46, 142—151). Unter der Einwirkung des Bromwasserstoffs wird das Trichloracetonitril viel leichter, als unter der Einwirkung des Chlorwasserstoffs (*diese Berichte* XIX, Ref. 67), und zwar schon vor Ablauf von zwei Tagen polymerisirt. Noch leichter gelingt die Polymerisation bei Anwendung von chlorwasserstoffhaltigem Bromwasserstoff. Bei der Behandlung der Chloracetonitrile mit Jodwasserstoff wurden die entsprechenden Polymeren nicht erhalten; es traten vielmehr tiefgreifende Zersetzungen ein. Das polymere Trichloracetonitril, dessen trimoleculare Natur nach der Raoult'schen Methode mit Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel festgestellt wurde, ist von Weddige (loc. cit.) mittels alkoholischen Ammoniaks in Amidodiperchlormethylkyanidin übergeführt worden. Salzsäure zerlegt dieses Amid bei hoher Temperatur unter Abspaltung von Ammoniak und Chloroform und Bildung von Dioxyperchlormethylkyanidin, $C_3N_3(OH)_2CCl_3$, Schmp. 152°, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Das Amidodiperchlormethylkyanidin wird in alkoholischer Lösung von Zinkstaub zu Amidodimethylkyanidin, $C_3N_3(CH_3)_2NH_2$, Schmp. 170°, reducirt, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. (Siehe auch *diese Berichte* XXV, Ref. 79.)

Schotten.

Ueber einige Xyloldisulfonsäuren, von E. Pfannenstill (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 152—157). Die schon von Wischin (*diese Berichte* XXIII, 3113) beschriebene *m*-Xyloldisulfonsäure wurde durch Sulfonyliren der krystallisirten Monosulfonsäure (1:3:4) und Ueberführen des Productes in das Calcium- und Kaliumsalz und dann in das Chlorid, rein dargestellt, nachdem das Chlorid aus Aether umkrystallisirt war. Eine zweite *m*-Xyloldisulfonsäure hat der Verfasser durch Sulfonyliren von rohem Xylol und Trennung der Producte in hier nicht näher zu erörternder Weise hergestellt. Diese zweite Disulfonsäure, die Verfasser von der nicht krystallisirenden Monosulfo-

säure (1:3:2) ableitet, krystallisirt in Nadelchen, bildet schlecht krystallisirte Salze und ein öliges Chlorid. Die aus *o*-Xylol hergestellte *o*-Xyldisulfosäure, selbst nicht krystallisirt, bildet gut krystallisirte Salze, ein in starken Prismen krystallisirendes Chlorid, Schmp. 79°, und beim Schmelzen mit Kali ein Dioxy-*o*-xylol, welches mit Phtalsäureanhydrid eine in alkalischer Lösung fluorescirende Verbindung liefert. Bezüglich der *p*-Xyldisulfosäure kann Verfasser die Angaben von Holmes (*diese Berichte* XXIV, 663) bestätigen.

Schotten.

Berichtigung zu der Abhandlung „Ueber Nitro- β -naphtole“ (*diese Berichte* XXV, Ref. 670), von F. Gaess (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 160). In der genannten Abhandlung muss es heissen $\alpha_1 = \beta_1$ und $\beta = \beta_1$ statt $\alpha_1 - \beta_1$ und $\beta - \beta_1$, da es sich um heteronucleare Naphtalinderivate handelt.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Chlor- α -dibromhydrin, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, von G. Gustavson (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 157—160). Das Chlordibromhydrin wurde durch Behandlung des aus Glycerin, Brom und Phosphor hergestellten Dibromhydrins mit Chlorphosphor dargestellt. Es hatte unter 765 mm Druck den Siedepunkt 196—199°. Beim Aufträufeln einer alkoholischen Lösung des Chlordibromhydrins auf Zinkstaub entstand lediglich Propylen und Allylchlorid, nicht aber das gesuchte Monochlortrimethylen, analog der Bildung von Allylalkohol, bezw. Allylessigester bei der Einwirkung von Natrium auf α -Dibromhydrin und seine Essigsäureester. Vergl. *diese Berichte* XXIII, 1831 und XXIV, 2670.

Schotten.

Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe, von Victor Meyer und Franz Müller (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 161—188). Die vorliegende Untersuchung, die eine Fortsetzung der in *diesen Berichten* XXIV, 4245—4250 mitgetheilten Untersuchungen ist, gelangt zu dem Resultat, dass, wenn Brom, bezw. Antimonpentachlorid bei mässiger Temperatur auf ein Halogenalkyl wirkt, das neu eintretende Halogenatom niemals an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, an welchem sich bereits Halogen befindet. Aus Bromäthyl entsteht also Aethylenbromid; aus Aethylenbromid, welches bei 107—108° siedet, unsymmetrisches Tribromäthan, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr}_2$; aus Propyl- und Isopropylbromid dasselbe Propylenbromid; aus Chloräthyl Aethylenchlorid; aus Aethylidenchlorid ein bei 111 bis 112° siedendes unsymmetrisches Trichloräthan; aus Propyl- und Isopropylchlorid dasselbe Propylenchlorid. Für die Butanreihe gilt die gegebene Regel mit einer gewissen Einschränkung, insofern die Reactionen hier nicht so glatt verlaufen, wie in der Aethan- und Propanreihe. Aus normalem und aus secundärem Butylbromid ent-

steht bei der Einwirkung von Brom und Eisen bei 50—60°, wie es scheint, dasselbe bei 157° siedende Pseudobutylbromid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ und es wäre also im ersteren Fall der Bromirung eine Umlagerung vorausgegangen; aus Isobutylbromid entsteht neben einem Tribrombutan ein bei 148—149° siedendes Isobutylbromid $(\text{CH}_3)_2 \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$. Dasselbe entsteht aus tertiärem Butylbromid, und zwar ohne Nebenproducte. Aus den Producten der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf normales Butylchlorid wurde ein zwischen 115 und 120° siedendes Dichlorbutan isolirt, während aus Isobutylchlorid und aus tertiärem Butylchlorid dasselbe bei 105—107° siedende Dichlorbutan erhalten wurde.

Schotten.

Zur Constitution des Natriumacetessigäthers, von A. Michaël (*Journ. f. prakt. Chem.* 46, 189—208). Die Abhandlung knüpft an diejenigen von Nef (*diese Berichte* XXV, Ref. 18) und von Pechmann (XXV, 1040) an; in einem kurzen Auszug lässt sie sich nicht wiedergeben.

Schotten.

Die Constitution der Lapachosäure (Lapachol) und ihrer Derivate, von S. Hooker (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 611—650). Zersetzt man die heiss bereitete alkalische Lösung des aus dem Lapachol unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure entstehenden β -Lapachons statt mit Salzsäure mit Essigsäure, so fällt nicht Lapachol, sondern Hydroxyhydrolapachol, Schmp. 125°, welches, ebenso wie Lapachol und β -Lapachon, von concentrirter Salzsäure in Chlorhydrolapachol übergeführt wird. Dieses liefert, mit verdünntem, ätzendem Alkali behandelt, Lapachol, Hydroxyhydrolapachol, β -Lapachon und α -Lapachon, welches letztere man auch durch Zersetzung des Additionsproductes von β -Lapachon und Chlorwasserstoff durch Wasser erhält. An der Auffassung der Bromlapachosäure Paternò's (*diese Berichte* XXIV, Ref. 624) als Brom- β -lapachon hält der Verfasser fest. Neben diesem entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Lapachol das Dibromhydrolapachol, Schmp. 132°. Es geht bei der Behandlung mit Alkali, ebenso wie Brom- β -lapachon und Hydroxy- β -lapachon, in Dihydroxyhydrolapachol, Schmp. 181°, über. Das eben genannte Hydroxy- β -lapachon erhält man durch Behandlung von Dihydroxyhydrolapachol mit concentrirter Salzsäure. Hinsichtlich der Beziehungen der genannten Körper zum α - und β -Naphtochinon und hinsichtlich der Ueberführung der β - in α -Derivate vergl. den Eingang dieser Abhandlung im Original, die Mittheilung des Verfassers in *diesen Berichten* XXII, 1723 und Zincke, *diese Berichte* XXV, 1171.

Schotten.

Ueber Quecksilbersinkcyanid; Untersuchung der Bildungsweise und der Eigenschaften eines unlöslichen Doppelsalzes, von W. Dunstan (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 666—689). Durch

Fällung einer Lösung von Kaliumquecksilbercyanid mit Zinksulfat oder von Kaliumzinkcyanid durch Quecksilberchlorid, ferner durch Vereinigung von Zinkcyanid mit Quecksilbercyanid erhält man niemals das Doppelsalz $ZnHg(CN)_4$, sondern stets quecksilberärmere Verbindungen, wenn man die Niederschläge oder die durch Vereinigung der Einzelsalze hergestellte Verbindung mit Wasser auswäscht, oder wenn man überhaupt in wässriger Lösung operirt. Die quecksilberreichsten Niederschläge erhält man bei Anwendung äquimolecularer Mengen Quecksilbersalz und Zinksalz; Ueberschuss von Zinksalz führt ebenso wie Ueberschuss von Quecksilbersalz zu quecksilberärmeren Verbindungen. Auch aus Quecksilbercyanid und den Cyaniden einer grossen Reihe anderer Metalle konnten äquimoleculare Verbindungen nicht erhalten werden. — Die oben erwähnten Quecksilberzinkcyanide werden als antiseptische Mittel bei der Wundbehandlung den einfachen Salzen vorgezogen, da sie weniger ätzend wirken als Quecksilbercyanid, und wirksamer sind als Zinkcyanid.

Schotten.

Ueber die Darstellung von Alkyljodiden, von J. Walker (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 717 — 721). Für die Darstellung von Aethyljodid wird ein Literkolben mit 250 g Aethylalkohol und je 30 g gelben und rothen Phosphors beschickt; der mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehene Kolben ist mit einem schräg nach oben gerichteten Kühler ausser durch ein gewöhnliches Rohr noch durch ein weites, in seinem unteren Theil zwecks Einpassens in die eine Bohrung des Stopfens verjüngtes Rohr verbunden, in welches über einen Bausch von Glaswolle 500 g Jod portionsweise — jedesmal etwa 100 g — gebracht werden, um beim Erwärmen des Kolbens auf einem Wasserbad durch den im Kühler wieder condensirten, herabtropfenden Alkohol allmählich in Lösung übergeführt zu werden. Nach beendeter Reaction, d. i. nach etwa 2 Stunden, wird zur Zersetzung von Phosphoniumverbindungen etwas Wasser durch den Kühler gegossen, dann wird die Flüssigkeit abdestillirt und in der gewöhnlichen Weise weiter behandelt. Die Ausbeute beträgt 570 g oder 93 pCt. der theoretischen. Bei der Darstellung von Methyljodid muss weniger erwärmt und sorgfältiger gekühlt werden; bei der Darstellung von Isobutyljodid wird der Kolben auf einem Sandbad erhitzt. Die meiste Vorsicht ist in allen Fällen beim Einbringen der letzten Quantitäten Jod zu beobachten. — Im Original ist der Apparat abgebildet.

Schotten.

Ueber die Herstellung von Pyridinderivaten aus dem Lacton der Triacetsäure, von N. Collie und W. S. Myers (*Chem. Soc.* 1892, I, 721 — 728). Die beim Eindampfen von Triacetsäurelacton mit Ammoniak entstehende krystallisirte Verbindung (*diese Be-*

richte XXIV, Ref. 857) ist als $\alpha^1\gamma$ -Dihydroxy- α -picolin erkannt worden. Das letztere liefert, in kalter Eisessiglösung mit Brom behandelt, ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Dibromid, $C_6H_7NO_2Br_2$, Schmp. 226^0 corr.; mit Phosphoroxychlorid gekocht, liefert es ein Dichlorpicolin, welches, mit Wasserstoff über erhitzten Zinkstaub geleitet, zu α -Picolin reducirt wird. Das Platinsalz dieses Picolins schmolz bei $216-217^0$, während Ladenburg und Lange und Stöhr niedrigere Zahlen angeben und der Verfasser den Schmelzpunkt eines aus Thierölpicolin dargestellten Platinsalzes bei 215 bis 216^0 fand. Die aus dem Picolin hergestellte Picolinsäure schmolz bei $135-137^0$.

Schotten.

Ueber die Zerlegung der Milchsäure in ihre optisch activen Componenten, von T. Purdie und W. Walker (*Journ. Chem. Soc.* 1892, I, 754—765). Die Zerlegung der inactiven Milchsäure lässt sich durch Umkrystallisiren des Strychninsalzes bewirken. Durch Zersetzung des schwerer löslichen Antheils erhält man ein rechtsdrehendes Ammonium-, ein rechtsdrehendes Zink- und ein rechtsdrehendes Ammoniumzinksalz, in denen eine linksdrehende Säure enthalten ist, identisch mit der von Schardinger (*diese Berichte* XXIV, Ref. 150) durch bacterielle Spaltung des Rohrzuckers erhaltene Säure. Die leichter löslichen Antheile des Strychninsalzes liefern linksdrehende Ammonium- und Zinksalze der rechtsdrehenden (Fleisch-) Milchsäure. Durch Mischen des rechts- und des linksdrehenden Zinksalzes erhält man das gewöhnliche inactive Zinksalz der inactiven Milchsäure. Das Drehungsvermögen der Zinksalze $[\alpha]_D$ wurde zu $+5.63^0$, bezw. -5.32 und -5.71^0 gefunden.

Schotten.

Ueber einige homonucleare Triderivate des Naphtalins, von R. Meldola und C. H. Desch (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 765 bis 769). Verfasser findet entgegen der Angabe von Prager (*diese Berichte* XVIII, 2163), dass bei der Behandlung des Nitrobrom- α -naphtylamins ($NH_2:NO_2:Br = 1:2:4$) nach der Sandmeyer'schen Methode das Nitrobromchlornaphtalin, Schmp. 117^0 , entsteht. In analoger Weise wurde Nitrobromjodnaphtalin und Nitrodibromnaphtalin, beide ebenfalls bei 117^0 schmelzend, dargestellt. Die Acetylverbindungen der durch Reduction gewonnenen Basen, Bromchlor- β -naphtylamin und Bromjod- β -naphtylamin, schmelzen bei 218 bezw. 235^0 . Verfasser bestätigt die Angabe von Armstrong und Rossiter, dass das früher von ihm als bei 62^0 schmelzend beschriebene Bromnaphtylamin mit dem bei $82-83^0$ schmelzenden identisch ist.

Schotten.

Ueber einige Derivate des Chlorals, von A. Béhal und Choay (*Ann. Chim. Phys.* (6) 26, 1—64). Personne hat beobachtet, dass Chloralammoniak in kochendem Wasser in Chloroform und

ameisensaures Ammonium zerlegt wird. Erhitzt man Chloralammoniak für sich in einem Kölbchen auf kochendem Wasserbade, so destillirt Chloroform und Ammoniak haltendes Wasser ab und neben Formamid erhält man das von Pinner und Fuchs (*diese Berichte* X, 1068) beobachtete Chloralimid, welches mit Alkohol extrahirt wird. Aus dem Rückstande gewinnt man noch Chloraldiformamid und Isochloralimid. — Chloralimid kann aus Chloralammoniak durch Wasserentziehung dargestellt werden. Als Wasser entziehende Substanz hat sich zu diesem Behufe wasserfreies Chloral am besten bewährt, welches mit trockenem Chloralammoniak sich lebhaft erwärmt. Erhitzt man bis Chloroform nicht mehr entweicht, so gewinnt man 16—22 pCt. der theoretischen Ausbeute. — Die Existenz einer leichter löslichen isomeren Verbindung gestattet nicht dem Chloralimid die Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}$ beizulegen. Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult ergab der Formel $(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{HNH})_3$ entsprechende Werthe. Chloralimid ist unlöslich in Wasser, löslich in starkem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Es schmilzt bei 150—155° unter Abgabe von freiem Chlor. Mit Wasser auf 170—180° erhitzt, erleidet es völlige Zersetzung zu Chloroform, Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak. Durch Mineralsäuren oder durch eine alkoholische Lösung von Chlorplatinwasserstoff wird es in Chloral und das Ammoniaksalz der entsprechenden Säure zerlegt. — In Chloroform gelöstes Brom entzieht dem Chloralimid 2 Atome Wasserstoff. Es entsteht dabei Didehydrochloralimid, $\text{C}_6\text{Cl}_9\text{N}_3\text{H}_4$, welches in einer schwerer löslichen (β -) und einer leichter löslichen α -Modification auftritt. — β -Didehydrochloralimid (Schmp. 157°) krystallisirt in klinorhombischen Prismen. Es löst sich in Wasser nicht, aber in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. In warmer wässriger Lösung wird es durch Säuren in Chloral, Trichloressigsäure und Ammoniak gespalten und zwar, wie die mit titrirter Säure bewirkte Zersetzung zeigte, entsprechend der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{NH}_4 + 2\text{NH}_3$. Behandelt man Didehydrochloralimid in der Kälte mit alkoholischem Chlorplatinchlorwasserstoff oder sättigt man die alkoholische Lösung der Verbindung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, so wird nur ein Drittel des Stickstoffes als Ammoniak abgespalten. Es entsteht eine neue, bei 151° schmelzende Verbindung, für welche die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung die Formel $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{N}_2\text{H}_4\text{O}$ ergiebt. Dieselbe wird als Oxyditrichloräthylidendiamin,



bezeichnet. Sie ist unlöslich in Wasser; von concentrirten wässrigen Säuren wird sie in der Kälte ohne Veränderung gelöst. In

anzunehmen. Weil Chloralimid und Isochloralimid dieselben Spaltungsproducte geben und letzteres leicht in ersteres übergeht, so muss die Isomerie stereochemisch erklärt werden. Die näheren Ausführungen hierüber, sowie die Betrachtungen über den Einfluss der Constitution auf die Krystallform der beschriebenen Körper müssen im Originale nachgesehen werden.

Schertel.

Einwirkung der Alkalinitrite auf die Ester der einfach gebromten Fettsäuren, von G. Lepercq (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 359 bis 361). Nach Steiner entsteht beim Erwärmen einer Mischung von Monochloressigester und Kaliumnitrit neben Stickstoff, Stickstofftetroxyd und Kohlensäure äthyloxalsaures Kalium. Ausser diesem Salze scheinen nach Versuchen des Verfassers noch andere Producte aufzutreten. Denn durch Erwärmung einer Mischung von Brompropionsäureester, Natriumnitrit und absolutem Alkohol wurde eine rothe, auch im Vacuum nicht destillirbare Flüssigkeit und eine in sehr glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz erhalten. Beide sind stickstoffhaltig; ihre nähere Untersuchung wird vorbehalten. Schertel.

Darstellung und Reinigung der Propylamine, von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 405—407). Siehe *diese Berichte* XXV, Ref. 501. Die Reinigung des Monopropylamins wird am besten durch Ueberführung in Propyloxamid, die Reinigung des Dipropylamins durch Verwandlung in Dipropyloxaminsäure erreicht, während zur Reindarstellung des Tripropylamins das gut krystallisirende Pikrat das geeignetste Zwischenglied bildet.

Schertel.

Einwirkung des Oxalesters auf das wässerige Monopropylamin, Monopropyloxaminsäure, von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 408—409). Siehe *diese Berichte* XXV, Ref. 501.

Schertel.

Ueber die Propylamidoessigsäure, von F. Chancel (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 409—411). Siehe *diese Berichte* XXV, Ref. 501.

Schertel.

Neues Verfahren zur Darstellung bromirter Fettsäuren, von P. Genvresse (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 364—366). Monobromessigsäure. Auger und Béhal haben Monochloressigsäure durch Einwirkung von Chlor auf eine kochende Mischung von Essigsäure und Schwefel erhalten. — Lässt man durch einen Trichter Brom in einen Kolben tropfen, welcher eine Mischung von siedender Essigsäure mit 5 pCt. Schwefel enthält und mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist, so entsteht Monobromessigsäure und zwar in fast theoretischer Menge, wenn man nur wenig mehr Brom anwendet, als das berechnete Gewicht. — Dibromessigsäure wird erhalten, wenn man die für die zweifach gebromte Säure berechnete Brommenge oder einen geringen Ueberschuss anwendet. Die Temperatur der Mischung

braucht 150° nicht zu übersteigen. Auf demselben Wege wurde α -Brompropionsäure und α -Brombuttersäure dargestellt. Bei der Darstellung der Monobromessigsäure muss die Röhre, welche aus dem Kolben in den Kühler führt, so weit sein, dass sie nicht durch Krystalle der Bromessigsäure, welche mit den Bromwasserstoffdämpfen in den Kühler gelangt, verstopft werden kann.

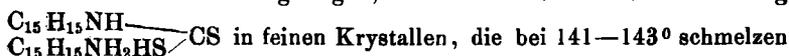
Schertel.

Ueber die Dibromgallussäure und ihre Salze, von Alexander Biérix (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 411—417). Die Bromirung der Gallussäure wird bewirkt, indem man zu einer Lösung von Brom in Chloroform Gallussäure in kleineren Antheilen zufügt. Die Reactionswärme bringt das Chloroform zum Sieden. Ist das Chloroform abdestillirt, so wird der Rückstand in der geringsten hinreichenden Menge ausgekochten Wassers gelöst, dem etwas schweflige Säure zugefügt ist, und krystallisiren gelassen. 100 g Wasser lösen bei 15° 12.4 g, bei 100° 200 g Dibromgallussäure. — Die Salze wurden erhalten durch Zersetzung der Acetate durch Dibromgallussäure. Dieselben verändern sich bereits in kochendem Wasser und schmelzen bei etwa 180° . Dargestellt wurden: $C_6Br_2(OH)_3COONH_4$, $C_6Br_2(OH)_3COONa$, $[C_6Br_2(OH)_3COO]_2Ba$, welches Krystallwasser enthält, aber im Vacuum verliert. Mit Zink und Blei bildet es basische Salze. Auch die Verbindungen mit Chinin und Strychnin wurden dargestellt.

Schertel.

Dibenzylcarbinamin und sein Verhalten gegen salpetrige Säure, von W. A. Noyes (*Americ. chem. J.* 14, 225—230). Die von Bamberger zuerst dargestellten alicyclischen Amine zeichnen sich vor anderen dadurch aus, dass sie beständige Nitrite bilden, welche selbst in kochendem Wasser keine Zersetzung erleiden. Es entstand die Frage, ob dieses Verhalten den alicyclischen Aminen allein eigenthümlich sei, und es erschien möglich, dass eine Basis, deren Aminogruppe an das centrale Kohlenstoffatom eines etwas grösseren Kohlenstoffcomplexes gebunden ist, sich ähnlich verhalten würde, wie die Aminogruppe an einem hydrogenisirten Benzolkerne. Aus dem Studium des Dibenzylcarbinamins durfte Aufklärung erwartet werden. Dibenzylcarbinamin, $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} > CHNH_2$, wurde durch Reduction des Dibenzylketoxims mittelst Natriums gewonnen. Die freie Basis wird aus ihren Salzen durch Natriumhydroxyd in öligen Tropfen ausgeschieden, welche bald zu einer krystallischen Masse erstarren. Die Base schmilzt bei 47° und siedet nicht unzersetzt bei 330° . Das Chlorid bildet zu warzigen Massen vereinigte Krystalle, die bei 205° schmelzen. Das Chloroplatinat erscheint in lichtgelben Krystallschüppchen. Das Nitrit, $C_{15}H_{15}NH_2 \cdot HNO_2$ wird aus der concentrirten Chloridlösung durch Kaliumnitrit in feinen Krystallen ausgeschieden, welche sich zu

einer baumwollartigen Masse vereinigen. Die Lösungen des Salzes sind bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig. Verdünnte Lösungen können einige Zeit gekocht werden, ohne mehr als eine ganz schwache Zersetzung zu erfahren; aus concentrirten Lösungen aber wird beim Kochen Stickstoff frei und als Hauptzersetzungsproduct tritt Dibenzylcarbinol auf. — Wird Dibenzylcarbinamin in Schwefelkohlenstoff eingetragen, so bildet sich die Verbindung



in feinen Krystallen, die bei 141—143° schmelzen und zugleich sich zersetzen. — Dibenzylcarbinol, $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \end{array} > \text{CHOH}$

entsteht bei längerem Erwärmen einer concentrirten Lösung von Dibenzylaminchlorid mit Natriumnitrit auf dem Wasserbade. Der Carbinol ist eine zähe Flüssigkeit, schwerer als Wasser, welche bei 320 bis 325° siedet. Zugleich mit ihm bildet sich eine geringe Menge des Kohlenwasserstoffes, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. — Das Nitrit des Dibenzylcarbinamins ist sonach zwar beständiger als die Nitrite der meisten aliphatischen Amine, aber weniger beständig als diejenigen der alicyclischen Amine.

Schertel.

Bemerkungen über Harzöl (Rosin oil), von F. H. Leeds.
(*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1892, 308.)

Die Moleculargrösse von Dextrin und arabischem Gummi, bestimmt durch osmotischen Druck, von C. E. Linebarger. (*Americ. Journ. of science* (3) 426—428.) Aus Pfeffer's osmotischen Untersuchungen ergibt sich für arabisches Gummi die Molecularformel $(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_{11})_7$, für Dextrin $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_7$. Nach Untersuchung des Verfassers kommt der colloidalen Wolframsäure die Molecularformel $(\text{H}_2\text{WO}_4)_7$ zu. Verfasser vermuthet in diesen Zahlenverhältnissen zwischen dem einfachen und dem colloidalen Molekül eine Analogie zum periodischen System, in welchem die Zahl sieben eine bedeutende Rolle spielt. (Siehe auch *diese Berichte* XXV, Ref. 493).

Schertel.

Ueber die Constitution der bei Oxydation von Phenylthioharnstoff mit Wasserstoffsperoxyd entstehenden Verbindung, von D. S. Hector (*Oefvers. Kongl. Vet. Akad. förh.* 1892). Verfasser hat früher (*diese Berichte* XXII, 1176) eine bei genauer Reaction entstehende Verbindung beschrieben, welche die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ hat, und dieselbe als ein Diazthio derivat (Widman's Nomenclatur) angesehen. Eine erneute Untersuchung hat indessen ergeben, dass diese Auffassung nicht richtig ist. Aus der Verbindung entsteht nämlich kein Phenylhydrazin, wohl aber Diphenylguanidin, sowohl bei Einwirkung concentrirter Salzsäure, als bei Reduction. Auch reagirt die Verbindung leicht mit Anilin, Phenyl-

hydrazin, Hydroxylamin und Schwefelkohlenstoff und bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und Aethyljodid kann ein Imidwasserstoffatom durch das betreffende Radikal ersetzt werden. Aus diesem Verhalten des genannten Oxydationsproductes schliesst Verfasser, dass dieses ein Miazthiolderivat ist folgender Constitution:



(*diese Berichte* II, 646) und Wanstrass (*diese Berichte* VI, 332) durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf Thioamide dargestellten Verbindungen eine ähnliche Zusammensetzung. Hjelt.

Ueber die Nichtexistenz der sogenannten Emmensäure, von R. Otto (*Chem. Ztg.* XVI, No. 70, 1274.) Die in der Patentschrift vom 11. Januar 1888 beschriebene Emmensäure ist nach den Angaben von Emmens nicht zu erhalten. Verfasser ist der Ansicht, dass die Emmensäure aus der Reihe der chemischen Individuen zu streichen sei. Will.

Physiologische Chemie.

Ueber die Wirkungsweise der Diastase, von E. R. Moritz und T. A. Glendinning (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 689—695). Verfasser findet in Uebereinstimmung mit anderen Autoren, dass die Diastase eine gegebene Menge Stärke immer nur bis zu einer gewissen Grenze invertirt, dass dabei aber ihre Inversionsfähigkeit nicht gemindert wird. Um ein Geringes geschwächt zeigt sich nur die Diastase, wenn sie mit allzu grossen Mengen Stärke zusammengebracht wird, erheblich geschwächt aber, wenn sie längere Zeit hindurch, zumal für sich und nicht mit Stärke oder deren Umwandlungsproducten gemischt, einer die obere Grenze des Optimums, also 63° übersteigenden Temperatur ausgesetzt war, auch wenn diese höhere Temperatur 68° nicht übersteigt. Vergl. zu dem Gegenstand auch Märcker: Spiritus-fabrication, 5. Aufl. v. 1890, S. 33—35 und Schifferer: Die nicht krystallisirbaren Producte der Einwirkung der Diastase auf Stärke, Inaug.-Diss., Kiel 1892, S. 48 ff. Schotten.

Die Fermentation der Arabinose mit dem *Bacillus ethaceticus*, von Percy F. Frankland und J. Mac Gregor (*Journ. chem. Soc.* 1892, I, 737—745). Bisher waren Fermentationen durch den *Bacillus ethaceticus* nur bei Substanzen mit drei oder sechs Atomen Kohlen-