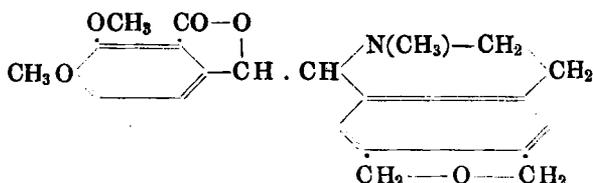


	Moleculare Lösungswärme in Cal.	Moleculare Neutralisations- wärme mit KOH in Cal.
Propionsäure, $C_3H_5O_2$ . . . . .	0.612 0.596	13.512 13.411
K. $C_3H_5O_2$ . . . . .	2.758 2.733	
$\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure, $C_3H_4Br_2O_2$	1.659 1.602	14.722 14.923 14.923
K. $C_3H_3Br_2O_2$ . . . . .	0.518	
K. $C_3H_3Br_2O_2 + H_2O$ . . . . .	—2.878	
K. $C_3H_3Br_2O_2 + C_3H_4Br_2O_2$ . .	7.865 7.943	

Grosset.

### Organische Chemie.

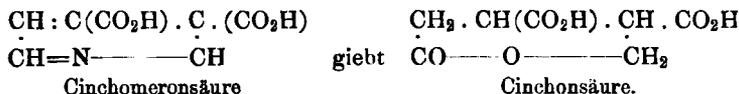
Beiträge zur Kenntniss des Hydrastins, von Martin Freund (*Lieb. Ann.* 271, 311—408). Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind vom Verfasser und seinen Schülern bereits in *diesen Berichten* XX bis XXIV mitgeteilt. Nachzutragen ist Folgendes. Aus Hydrastinsäure,  $C_{11}H_9NO_6$  entstehen durch Austritt von  $CO_2$  zwei Isomere  $C_{10}H_9NO_4$  vom Schmp. 211—212° resp. 280°. — Salze der Hydrastinsäure,  $CH_2O_2$ :  $C_6H_2(CO_2H)_2$ :  $C_9H_4O_6Ag_2$ ,  $C_9H_5O_6Ag$ ,  $C_9H_4O_6Cu$ ,  $(C_9H_5O_6)_2Cu + 6aq$ ,  $C_9H_5O_6NH_4$  (bei 209—211° sinternd, bei 245—250° schmelzend); Ester:  $C_9H_4O_6(CH_3)_2$  (Schmp. 88—89°),  $C_9H_5O_4CH_3$  (Schmp. 136°; daraus  $C_9H_4O_6CH_3 \cdot Ag$  vom Schmp. 216 bis 218°); Anhydrid,  $C_9H_4O_5$ , Schmp. 175°; Imid,  $C_9H_5O_4N$ , Schmp. 275—277°. — Aus Hydrastsäure entsteht durch  $PCl_5$  das Chlorid der Säure  $C\overset{O}{\underset{O}{\parallel}}Cl_2 > C_6H_2(CO_2H)_2$ , welche bei 142—144° schmilzt und durch Erhitzen mit Wasser übergeht in Rossin's Normetabemipinsäure (d. i.  $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$  [1:2:4:5]), so dass die Constitution der Hydrastsäure aufgeklärt ist und sich für Hydrastin die Formel



ergiebt. — Derivate des Hydrastinins: 1. Benzoylproduct,  $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_2(\text{COH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ , vom Schmp. 98—99° (daraus ein Oxim vom Schmp. 146° und durch Oxydation eine Säure [Benzoyloxyhydrastininhydrat],  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_5 + \text{aq}$ , vom Schmp. 169—170°); 2. ein Acetylproduct,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ , vom Schmp. 105°; 3. Acetylmethylamidohydrastilenessigsäure,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}(\text{CH}_3)\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2 : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  vom Schmp. 219° (daraus  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{Br}$ , 180 bis 181° und  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_5 \cdot \text{CH}_3$ , 147°); 4. Thioharnstoff,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ , vom Schmp. 126°, mittels Methylsenföls bereitet. — Aus Methylhydrastein wurden bereitet: 1. das Oximanhydrid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  Schmp. 158°, dessen Jodmethylat (+ 2 aq, Schmp. 155 bis 156°) durch Kali in  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_6$  (Schmp. 184—185°) zerfällt; 2. das Hydrazonanhydrid,  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_5$  vom Schmp. 175 bis 176°, dessen Jodmethylat (+  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) durch Alkalien in  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$  vom Schmp. 162—164° zerfällt. — Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man aus Methylhydrastamid 1. ein Nitroproduct,  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_7$ , und 2. Dioxymethylhydrastimid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$ , vom Schmp. 151°. Die Constitution aller dieser Körper ist mit ziemlicher Sicherheit ermittelt.

Gabriel.

Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonensäuren entstehende Säuren; [II. Mittheilung], von H. Weidel und J. Hoff (*Monatsh. f. Chem.* 13, 578—602). Bei der Weiterführung der von Weidel (*diese Berichte* XXIV, Ref. 147) begonnenen Untersuchung haben Verfasser die durch Einwirkung von Natriumamalgam aus Cinchomeronsäure (Pyridin- $\beta$ - $\gamma$ -dicarbonensäure) entstehende Cinchonsäure als  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -Butenyl- $\delta$ -oxy-tricarbonensäure- $\delta$ -lacton erkannt:



Der Beweis liegt in folgenden Beobachtungen. Die Cinchonsäure (Darstellung s. Orig.), welche bei 168—169° (uncorr.) schmilzt und monoklin krystallisirt, liefert als Lactonsäure zwei Reihen von Salzen, nämlich  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{R}_2$  und  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{R}_3$  [z. B.  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{Ba} + 3 \text{aq}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{Ca} + 2 \text{aq}$ ,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7)_2\text{Ba}_3 + 3 \text{aq}$ ,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_7)_2\text{Ca}_3$ ] und giebt einen Diäthylester, aus welchem durch Behandlung mit Phosphor-pentachlorid und dann mit Alkohol der  $\delta$ -Chlor- $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -butenyl-tricarbonensäureester,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ .

$\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (Oel) hervorgeht. Ferner wird die Cinchonsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure bei  $170-190^\circ$  und Entjodung des Productes mit Natriumamalgam in 2 stereoisomere  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -Butenyltricarbonsäuren,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$  (Tafeln vom Schmp.  $184^\circ$ , Kalksalz  $\text{Ca}_3\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6$ ; resp. Nadeln vom Schmp.  $133^\circ$ ) verwandelt, von denen letztere durch Erhitzen mit Salzsäure in erstere übergeführt werden kann. Diese Tricarbonsäure zerfällt bei der Destillation wesentlich in Kohlensäure und  $\alpha$ -Methylglutarsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . — Durch Einwirkung von Natriumäthylat zerfällt bei  $190-200^\circ$  die Cinchonsäure zum Theil in  $\text{CO}_2$  und die auch aus Isonicotinsäure (l. c.) erhältliche  $\delta$ -Oxyäthylbernsteinsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . (Letztere entsteht übrigens auch als Nebenproduct [ca. 5 pCt.] bei der Darstellung der Cinchonsäure.)

Gabriel.

Zur Kenntniss der Mesityl- und Mesitonsäure, von H. Weidel u. E. Hoppe (*Monatsh. f. Chem.* 13, 603—614). Mesitylsäure  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$  lässt sich, entgegen

Pinner (*diese Berichte* XV, 585), auch aus Mesityloxyd durch Behandeln mit Salzsäure und Cyankalium u. s. w. gewinnen, krystallisirt monoklin und wird durch Salzsäure bei  $160-170^\circ$  in Mesitonsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{COCH}_3$  und Kohlenoxyd u. s. w. gespalten. Letztere liefert eine Isonitrosoverbindung,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3$  vom Schmp.  $94-95^\circ$  und dürfte, da sie ein Lacton,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$  (Sdp.  $164^\circ$ ) liefert, auch in der tautomeren Form  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$  auftreten bzw. reagiren.

Gabriel.

Ueber das Verhalten von Thiocarbonaten zu Phenolen, von R. Přibram und C. Glücksmann (*Monatsh. f. Chem.* 13, 623—634). Während Lippmann und Fleissner (*diese Berichte* XXII, Ref 648) zur Einführung von (CSSH) in Phenole sich des Kaliumxanthogenats bedienen, wenden die Verfasser zu dem gleichen Zwecke Natrium- oder besser Kaliumthiocarbonat an. Die Umsetzung desselben mit Resorcin wurde durch 12stündiges Erhitzen im Wasserbade herbeigeführt und ergab im Allgemeinen dasselbe Resultat, wie es L. und F. mit Kaliumxanthogenat erhalten haben.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\beta$ -Trimethyläthylidenmilchsäure, von Titus Schindler (*Monatsh. f. Chem.* 13, 647—650). Die genannte Säure  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  wird durch Schwefelsäure in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und nicht  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COH}$  sondern  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (Methylisopropylketon) gespalten. Gabriel.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonidin, von G. Neumann (*Monatsh. f. Chem.* 13, 651—662). Trihydrojodein-

chonidin,  $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$ , gelblich weisse Nadeln, welche bei 138 bis  $140^\circ$  glasig durchsichtig werden und bei  $216^\circ$  unter Zerfall schmelzen, wird durch 1 resp. 2 Mol. alkoholisches Ammoniak in  $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$  (lichtgelb, Schmp.  $184^\circ$ ) resp.  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ$  (Schmp.  $166^\circ$ ) verwandelt. Letzteres giebt mit Schwefelsäure  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ \cdot H_2SO_4$  und wird durch kochendes alkoholisches Kali in  $\beta$ -Cinchonidin,  $C_{19}H_{22}N_2O$  (Tafeln vom Schmp.  $244^\circ$ ) übergeführt, welches die Salze  $R_2H_2PtCl_6$  (Schmp.  $118^\circ$ ),  $R \cdot C_4H_6O_6$  (Schmp.  $218^\circ$  u. Zerf.) und  $RH_2PtCl_6$  resp.  $R_2H_2PtCl_6$  liefert und durch Jodwasserstoff in das eingangs erwähnte Trijodhydrat übergeht. Letzteres wird durch Silbernitrat in  $\gamma$ -Cinchonidin (Schmp.  $238^\circ$ ; Salze:  $R_2H_2PtCl_6$  und  $RH_2PtCl_6$ ) zerlegt und liefert, mit Wasser gekocht, ein Destillat, welches mit ammoniakalischer Silberlösung Aldehydreaction zeigt. (Vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 896.)

Gabriel.

**Ueber das Mekoninmethylphenylketon**, von Franz von Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 13, 663—675). Die genannte, aus Acetophenon und Opiansäure unter Wasseraustritt entstehende Ver-

bindung  $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3O)_2 : C_6H_2 \begin{cases} \text{CH} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot O \end{cases}$  (*d. Ber.*

XXIV, Ref. 602) wird 1. durch verdünnte siedende Kalilauge in seine beiden Componenten zerlegt, 2. durch Phenylhydrazin in das Hydrazon,  $C_{24}H_{22}O_4N_2$  (aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $143$ — $144^\circ$ ), bezw. in das Dihydrazon,  $C_{30}H_{28}O_3N_4$  (aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp.  $176$ — $187^\circ$ ) und 3. durch Hydroxylamin in die beiden Oxime,  $C_{18}H_{17}N_2O$  vom Schmp.  $146$  resp.  $198^\circ$  (triklin) übergeführt.

Gabriel.

**Einige Umwandlungen des Cinchonins**, von Gustav Pum (*Monatsh. f. Chem.* 13, 676—690). Verfasser hat die Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Trihydrojodcinchonin mit alkoholischem Kali und mit Silbernitrat (*diese Berichte* XXV, Ref. 45) in grösserem Maassstabe wiederholt und gefunden, dass durch ersteres Agens Cinchonin und Isocinchonin, und dass durch das zweite Agens Isocinchonin und  $\beta$ -Cinchonin (Schmp.  $250$ — $252^\circ$ ) gebildet werden. Aus letzterem entsteht ein Trihydrojodid,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$ , vom Schmp.  $228$  bis  $229^\circ$ , welches durch Aetzkali oder Silbernitrat in  $\beta$ -Cinchonin und wenig Isocinchonin zerlegt wird. — Trihydrojodisocinchonin,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$ , vom Schmp.  $227$ — $229^\circ$  wird durch Ammoniak in  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ$ , (Schmp.  $192$ — $193^\circ$ ) und durch alkoholisches Kali in Isocinchonin und  $\gamma$ -Cinchonin (Schmp.  $235$ — $236^\circ$ ) übergeführt. —  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cinchonin dürften mit einem oder dem anderen der von Jungfleisch und Léger isolirten optischen Isomeren des Cinchonins identisch sein.

Gabriel.

**Ueber das Laudanin**, von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* 13, 691—696). Reines Laudanin,  $C_{20}H_{25}NO_4 = C_{20}H_{24}NO_3(OH)$  ist entgegen Hesse's Angaben nicht bloß in saurer sondern auch in alkoholischer Lösung inactiv, krystallisirt rhombisch, enthält 3 Methoxye, ist also  $C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3OH$  und wird durch alkalische Chamaeleonlösung zu Metahemipinsäure,  $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$  [1:2:4:5] oxydirt.

Gabriel.

**Zur Kenntniss der Papaverinsäure**, von Guido Goldschmiedt und F. Schranzhofer (*Monatsh. f. Chem.* 13, 697—701). Verfasser beschreiben das Anhydrid,  $C_{16}H_{11}NO_6$  (Schmp. 169—170°, Nadelchen), den Monomethyl- resp. Monoäthylester vom Schmp. 153° (gelbliches Krystallpulver) resp. 187—188° (weisse Nadelchen), das papaverinaminsaure Silber und Ammonium, sowie das anilpappaverinsäure Anilin,  $C_{28}H_{25}N_3O_6$ , vom Schmp. 119°.

Gabriel.

**Ueber die Esterifoirung der Opiansäure**, von Rud. Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 13, 702—715). Das Hauptergebniss der Untersuchung besteht in der Erkenntniss, dass alle beobachteten Entstehungsweisen des bei 103° schmelzenden Opiansäurepseudo-

methylesters  $(CH_3O)_2C_6H_2$   $\begin{cases} CH \cdot OCH_3 \\ CO \cdot O \end{cases}$  (vergl. diese Berichte XXV,

Ref. 505) auf die Anlagerung von Methylalkohol an das  $(COH)^I$  der Opiansäure zurückgeführt werden können, während bei Ausschluss solcher Nebenreactionen immer der wahre Ester  $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(COH)CO_2CH_3$  (Schmp. 83°) entsteht.

Gabriel.

**Ueber einige neuen Unterschweifligsäuren**, von A. Purgotti (*Gazz. chim.* XXII, 1, 416—426). Natriumhyposulfit wurde in seinem doppelten Gewicht Wasser und die entsprechende moleculare Menge des Chlorids eines organischen Radicales in Alkohol gelöst, und die Mischung beider Lösungen einige Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und schliesslich bei etwa 50° abgedampft; so entstanden die Natriumsalze verschiedener alkylsubstituierter Unterschweifligsäuren. Folgende Verbindungen werden beschrieben:  $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3 Na$ ,  $H_2O$ ;  $2 [(CH_3)_2CH \cdot S \cdot SO_3 Na]$   $3 H_2O$ ;  $(CH_2S \cdot SO_3 Na)_2$ ;  $(CH_2S \cdot SO_3)_2 Ba$ ,  $2 H_2O$  (aus der concentrirten Lösung der entsprechenden Natriumverbindung auf Zusatz von Chlorbaryum gefällt);  $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3 Na$ ;  $CH_2 < \begin{smallmatrix} COO \\ S \cdot SO_3 \end{smallmatrix} > Ba$ ,  $2 H_2O$  (das zugehörige Natronsalz krystallisirt nicht);  $CH_2 \cdot (COOK) S \cdot SO_3 K$ ;  $CH_2(CO_2C_2H_5) S \cdot SO_3 Na$  (monokline Krystalle, an denen die Formen [001] [010] [110] [011] [111] beobachtet wurden). Die genannten Natron- bzw. Kalisalze sind in Wasser und Alkohol mehr oder weniger leicht löslich und krystallisiren zum grossen Theil

recht gut. Ihre wässrige Lösung wird, zumeist beim Kochen, nach der Gleichung  $R \cdot S \cdot SO_3 M + H_2O = R \cdot SH + SO_4 MH$  zersetzt und durch Quecksilber- und Silberlösung gefällt; die dabei entstehenden Silbersalze sind gelegentlich hübsch krystallisirt. Bei der trockenen Destillation geht das Salz  $CH_2(CO_2 C_2 H_5)_2 S_2 O_3 Na$  in Dithioglycolsäureäthyläther  $(CH_2 CO_2 C_2 H_5)_2 \cdot S_2$  über, ähnlich wie benzylunterschwefligsaures Natrium Benzyldisulfid giebt (*diese Berichte* XXIII, Ref. 284); zu den oben aufgeführten Allyl- und Isopropylverbindungen vergl. auch Spring und Legras (*diese Berichte* XV, 1638).

Foerster.

**Chemische Ortsbestimmung für die Dioxythiobenzole**, von G. Tassinari (*Gazz. chim.* XXII, 1, 504—507.) Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazverbindungen entstehen sehr unbeständige Körper, welche sich unter Stickstoffentwicklung und unter Bildung von Disulfiden rasch zersetzen; die Ausbeute an letzteren Verbindungen ist jedoch in den meisten Fällen, z. B. aus Paranitroanilin oder aus Paraphenetidin, sehr geringfügig. Bessere Resultate erhält man, wenn man Parabromanilin diazotirt und dann unter Kühlung mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt; das ursprüngliche Reactionproduct zersetzt sich von selbst unter Bildung eines Harzes, aus welchem Alkohol krystallinische Substanzen auszieht. Die Hauptmenge derselben besteht aus dem *p*-Bromphenyldisulfid, welches Kraft (*diese Berichte* VII, 1164) aus Thioanilin erhielt. Nach der beschriebenen Bildungsweise liegt eine Diparaverbindung vor, und diese Constitution kommt naturgemäss auch den mit dem Bromphenyldisulfid in genetischem Zusammenhange stehenden Disulfiden zu, wie z. B. dem aus Chlorschwefel und Phenol entstehenden Dioxythiobenzol vom Schmp. 150—151°.

Foerster.

**Derivate des Isapiols**, von P. Bartolotti (*Gazz. chim.* XXII, 1, 558—566). Wird Isapiol mit seiner doppelten Menge an Kalihydrat und an Methylalkohol 8 Stunden auf 140° erhitzt, so kann man durch Aether der angesäuerten Lösung Propenyldimethylapionol  $C_6H(OH)_2(OCH_3)_2 \cdot C_3H_5$  entziehen, ein bei 232—233° unter 50 mm Druck siedendes Phenol. Es entsteht auf die genannte Weise in guter Ausbeute, giebt mit Eisenchlorid eine intensiv olivengrüne Färbung und geht beim Acetyliren in Propenyldimethyldiacetylapionol über, welches aus Alkohol und Benzol in farblosen Krystallen vom Schmp. 125—126° anschießt. Mit alkalischer Peranganatlösung giebt es kleine Mengen einer krystallisirten Säure, vermuthlich der Dimethylapionolcarbonsäure. Weit besser erhält man letztere, wenn man von der Apiolsäure ausgeht (vergl. Ciamician und Silber, *diese Berichte* XXIII, 2292) und diese mit Kali vorsichtig schmilzt, so lange als noch die wässrige Lösung der Schmelze

durch Schwefelsäure gefällt wird. Schüttelt man dann die wässrige Lösung des Reactionsproductes mit Aether aus, so erhält man die genannte Säure, welche, aus Essigäther krystallisirt, bei 147—148° schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich ist. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Kalkwasser eine violette, mit Barytwasser eine glänzend blaue Färbung; die durch Eisenchlorid hervorgerufene Blaufärbung geht durch Soda in Roth über. Die Bildung dieser Säure zeigt, dass in der Apiolsäure die Oxymethylen-gruppe leichter verseift wird als die Oxymethylgruppen (vergl. *diese Berichte* XXV, 1127). Verfasser bemerkt bezüglich der Darstellung der Apiolsäure aus Isapiol, dass man 50 pCt. vom Gewicht des letzteren an der Säure gewinne, wenn man die Oxydation in sehr verdünnter Lösung ausführt: auf 4 g Isapiol 16 g  $\text{KMnO}_4$  und 2400 ccm kochendes Wasser.

Foerster.

Untersuchungen über das Spartein, von A. Peratoner (*Gazz. chim.* XXII, 1, 555—571). Wird Spartein mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser 4—6 Stunden auf 170—180° im Rohr erhitzt, so entsteht unter Bildung von reichlichen Mengen Kohlensäure Pyridin; das Molekül des Sparteins wird also gespalten, indem vielleicht zu Anfang sich eine Pyridincarbonensäure bildet, welche alsdann Kohlensäure verliert; vergl. auch über die Oxydation von Piperidin- zu Pyridinbasen mittelst der Oxyde bezw. Acetate von Silber- und Quecksilber die Untersuchungen von J. Tafel (*diese Berichte* XXV, 1619).

Foerster.

Hydrat und Salze des Methylphenylmercurammoniums, von L. Pesci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendct.* 1892, I. Sem. 431—435). Methylanilin reagirt in alkoholischer Lösung mit einer solchen von Quecksilberacetat ganz ähnlich, wie Anilin es thut, unter Bildung von Methylphenylmercurammoniumacetat, aus welchem die freie Base und ihre Salze in der Weise gewonnen werden, wie es früher für die entsprechenden Phenylverbindungen angegeben wurde (*diese Berichte* XXV, Ref. 642). Methylphenylmercurammoniumhydrat krystallisirt mit  $1 \text{H}_2\text{O}$  in perlmutterglänzenden Blättchen, welche stark alkalische Reaction zeigen, in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind und durch heisses Wasser zersetzt werden. Das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure; die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 118° und zersetzt sich bei 120°, bei letzterer Temperatur schmilzt der Körper im wasserfreien Zustande unter Zersetzung. Das Acetat krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, welche bei 149° unter Zersetzung schmelzen; das Chlorid und Bromid sind in Wasser und Alkohol unlösliche, hellgelbe, amorphe Pulver, welche beim Erhitzen bei 108° bezw. 120° unter Violett-färbung sich zersetzen. Das Nitrat wird aus einer Lösung des

Hydrats in Salpetersäure durch einen Ueberschuss der letzteren in sechsseitigen Blättchen abgeschieden, welche bei  $150^{\circ}$  sich heftig zersetzen; die wässerige Lösung des Salzes setzt beim Aufbewahren eine gelbe flockige Substanz ab. Das saure Sulfat krystallisirt mit  $1 \text{ H}_2\text{O}$  in kurzen, mikroskopischen Prismen, welche sich bei  $130^{\circ}$  zersetzen.

Foerster.

**Untersuchung über die Zusammensetzung des Oels von Cochlearia Armoracia**, von G. Sani (*Atti d. R. Acc. Lincei Rend.* 1892, II. Sem. 17—18). Die Substanz des Meerrettigöles (von Cochlearia Armoracia) erwies sich als identisch mit Allylsenöl; fertig gebildet kommt dasselbe in der Wurzel der Pflanze nur in kleiner Menge vor, wogegen es in Folge von Gährung sehr reichlich auftritt, wenn man die zerkleinerte Wurzel 24 Stunden zwischen  $35$  und  $40^{\circ}$  mit Wasser im geschlossenen Kolben behandelt. Diese Thatsache spricht für die schon von Winkler aufgestellte Behauptung, dass in der Meerrettigwurzel myronsaures Kali enthalten sei.

Foerster.

**Ueber das ätherische Oel des Knoblauchs (Allium sativum)** von F. W. Semmler (*Arch. d. Pharm.* 231, 434—443). Verfasser gelangt zu folgenden Resultaten: Im Knoblauchöl kommt kein Allylsulfid und kein Sesquiterpen vor, sondern es finden sich Körper darin, welche sich an die schwefelhaltigen Verbindungen der Asa foetida anschliessen. Es enthält gegen 6 pCt.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ , 60 pCt.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$  und der Rest wird von höher geschwefelten Körpern  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_4$  gebildet. Die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ , Sdp.  $66$ — $69^{\circ}$  bei 16 mm, ist wahrscheinlich Allylpropyldisulfid; es wird durch Zinkstaub reducirt zu  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$  ist vermuthlich Diallylsulfid; es siedet bei  $78$ — $80^{\circ}$  bei 16 mm Druck und wird reducirt zu  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3$  hat den Sdp.  $112$ — $122^{\circ}$  bei 16 mm und  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_4$  bei über  $122^{\circ}$ .

Freund.

**Das ätherische Oel der Küchenzwiebel (Allium Cepa L.)**, von F. W. Semmler (*Arch. d. Pharm.* 231, 443—448). Hauptbestandtheil des Zwiebelöls ist ein Körper  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ , Sdp.  $75$ — $83^{\circ}$  bei 10 mm; ausserdem findet sich noch ein höheres Sulfid mit denselben Radicalen.

Freund.

**Orthocyanbenzoësäure und ihre Bildung durch Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylchlorid**, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* XI, 84—102). Die Bildung von Orthocyanbenzoësäure aus Ammoniak und Phtalylchlorid, welchem

jetzt fast allgemein die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\begin{array}{c} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}_2 \\ \cdot \text{O} \\ \cdot \text{CO} \end{array}$  zuertheilt wird, erklären

die Verfasser durch die Annahme, dass zuerst ein Zwischenproduct

$$\begin{array}{c} \text{C} = \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$$
 entsteht, und dieses sich in  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{COO} \end{array} \text{H}$  umlagert.

Demgemäss schlagen sie vor, dem Phtalimid die symmetrische Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \\ \text{CO} \end{array}$  zu geben. Die Orthocyanbenzoësäure ist ein

krystallinischer farbloser Körper, welcher aus heissem Alkohol krystallisirt werden kann. Sie schmilzt bei  $180-190^\circ$  und lagert sich dabei in Phtalimid um. Ausser der freien Säure wurde analysirt das Kalium-, Ammonium-, Baryum- und Silbersalz, welche sämmtlich

krystallisirt sind. Der Methylester,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{CO}_2 \end{array} \text{CH}_3$ , aus dem Silbersalz bereitet, bildet Krystalle vom Schmp.  $50-51^\circ$ , der Aethylester schmilzt bei  $65-66^\circ$ . Durch Auflösen der Säure in concentrirter Schwefelsäure und Eintragen der Lösung in Wasser wird Phtalamin-säure erhalten. Alkoholisches Schwefelammon führt die Säure in einen bei  $145^\circ$  schmelzenden Körper von der Zusammensetzung

$$\left( \text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{C} = \text{NH} \\ \text{COONH}_4 \end{array} \right)_2 \text{S}$$
 über. Lässt man Ammoniak auf Phtal-säurediäthylester einwirken, so entsteht Phtalsäurediamid. Freund.

Ueber die Pentaacetate der Glucose von A. P. N. Franchimont. (*Rec. trav. chim.* XI, 106—111). Behandelt man Glucose mit Essig-säureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat, so geht es in ein bei  $134^\circ$  schmelzendes Acetat über, welches früher schon von Herzfeld erhalten worden ist. Die Versuche des Verf. zeigen, dass das Product ein Pentaacetat ist. Wird Glucose mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhitzt, so entsteht ein bei  $112^\circ$  schmelzender Körper, der ein dem vorigen isomeres Pentaacetat vorstellt. Beide Verbindungen unterscheiden sich auch in der Löslichkeit und im Verhalten gegen polarisirtes Licht. Freund.

Methylalkohol und Aethylalkohol als Lösungsmittel, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim.* XI, 112—156). Der Inhalt der umfangreichen Abhandlung lässt sich in Kurzem nicht wiedergeben, weshalb auf das Original verwiesen werden muss. Freund.

Ueber die Oxycellulose von Witz, von A. Nastjukow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892 [1] 256—275). Die zuerst von Witz durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Cellulose erhaltene,

später von Cross u. Bevan u. A. untersuchte Oxycellulose ist ein Gemenge aus unveränderter Cellulose und Oxycellulose, aus welchem letztere zu isoliren auf keine Weise gelang. Der Gehalt des Gemenges an Cellulose wurde nach der Methode von Lange durch Erhitzen mit Natron auf  $180^{\circ}$  ermittelt. Es ergab sich hierbei, dass der Gehalt an Cellulose zwischen 61 und 92 pCt. schwankte. Aus den Elementaranalysen des Gemenges berechnet der Verfasser für Oxycellulose die Formel  $C_6H_{10}O_6$ .

Grosset.

**Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamin**, von N. Demjanow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1892 [1], 346—355). Beim Kochen einer fünfprocentigen wässerigen Lösung von Tetramethyldiamin wurden erhalten: Stickstoff, Erythren (isolirt als Tetrabromid), ein mit Wasserdämpfen flüchtiger und ein nicht flüchtiger Antheil. I. Aus dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheil wurde durch fractionirte Destillation isolirt: Unreines Nitrosopyrrolidin, Tetramethylenoxyd  $C_4H_8O$  (Sdp.  $57^{\circ}$ ) und ein Alkohol  $C_4H_8O$  vom Siedepunkt  $112-114^{\circ}$  und dem spec. Gew. = 0.8635 bei  $0^{\circ}$ , 0.8484 bei  $18.5^{\circ}/0^{\circ}$ . Das aus dem Alkohol dargestellte 1.3-Dibrombutan,  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  zeigte den Siedepunkt  $174-175^{\circ}$  und das spec. Gew. 1.829 bei  $0^{\circ}$ , 1.807 bei  $18.5^{\circ}$ . Die Constitution des Bromids ergibt sich daraus, dass aus Aldol (nach Ueberführung desselben in  $\beta$ -Butylenglykol) dasselbe Bromid erhalten wurde. Da der Alkohol,  $C_4H_8O$ , wie aus der Bestimmung der Esterificationsgeschwindigkeit hervorging, primärer Natur ist, so hat er die Constitution  $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . II. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Antheil des Products wurde unter vermindertem Druck destillirt und das aus einem Gemenge zweier Glykole bestehende Destillat mit Brom behandelt. So wurden zwei Butylenbromide erhalten, dasselbe 1.3-Dibrombutan wie oben und 1.4-Dibrombutan.

Grosset.

## Physiologische Chemie.

**Ueber die Benutzung gewisser Farbstoffe zur Bestimmung von Affinitäten**, von W. Spitzer (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 50, 551). Siehe diese Berichte XXIV, 3010.

Krüger.

**Weitere Beobachtungen über das diastatische Ferment des Blutes**, von M. Bial (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 53, 157—170); vergl. diese Berichte XXV, Ref. 647. Im menschlichen Blute findet sich, ebenso